



Viti i XIV -të i Botimit, Nr.1,  
Qershor 2022

## ANALIZAT E PESTICIDEVE KLORORGANIKE DHE MBETJEVE TË TYRE NË MOSTRA USHQIMORE ME YNDYRË DHE PA YNDYRË

Aurora Napuçe\*, Kleva Shpati\*, Aurel Nuro\*\*, Erda Qorri\*, Monika Sali\*\*, Bledar Myrtaj\*\*,  
Ardit Shehi\*

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

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

### Përmbledhje

*Objektivat:* Në këtë studim janë sjellë të dhëna nga analizat e pesticidet klororganike dhe mbetjeve të tyre në produkte ushqimore nga marketet e vendit tonë. Përcaktimi i këtyre ndotësve u realizua me teknikën e kromatografisë të gaztë. Analiza e tyre është realizuar në matrica ushqimore të klasifikuara pa yndyrë (non-fatty food matrices) si në mostra uji, verë, fasule dhe fruta të thata dhe në matrica ushqimore me përmbajtje të lartë yndyre si vaj vegjetal, gjalpë, mish dhe nënproduktet e mishit. Pesticidet klororganike janë kimikate që janë prodhuar dhe përdorur për qëllime bujqësore. Karakteristikë e këtyre ndotësve është qëndrueshmëria dhe toksiciteti i lartë i tyre. Këto komponime përhapen lehtë në mjedise të ndryshme si tokë, ujë, ajër, biotë, produkte ushqimore, etj. Është mjaft e rëndësishme vlerësimi i niveleve të tyre tek ushqimet sepse ushqimi është burimi kryesor i ndotjes të njeriut nga ndotësit organikë

*Metodologjia:* Analizat e pesticideve klororganike në produkte ushqimore është një detyrim ligjor thuajse për të gjithë produktet ushqimore. Në këtë studim analizat e pesticideve tek matricat ushqimore (fatty dhe non-fatty food) është realizuar me teknikën e kromatografisë të gaztë me dedektor me kapje elektronesh. Kjo teknikë është e rekomanduar të përdoret dhe në metodikat standarde Shqiptare dhe Evropiane si EN 12393 (për mostrat pa yndyrë) dhe EN 1528 (për mostrat me yndyrë). Mostrat janë marrë në mënyrë rastësore, në stacione të ndryshme të qytetit të Tiranës që të jenë gjithë-përfshirëse dhe rezultati të jetë sa më real

*Rezultate:* Shumëllojshmëria e mostrave dhe e klasave të pesticideve klororganike që janë analizuar në këtë studim, e bëjnë atë një udhëzues mjaft të vlefshëm për laboratorët analitike ku realizohen këto analiza. Në një numër të madh të mostrave janë identifikuar ndotës organikë si pasojë e përdorimeve të mëparshme të tyre apo për shkak të faktorëve të tjerë sic është qëndrueshmëria e tyre dhe proceset e degradimit të tyre.

*Konkluzione:* Edhe pse në pjesën më të madhe të mostrave (rreth 98%) nivelet e tyre nuk i kalojnë normat e përcaktuara për ta nga normativat Shqiptare dhe Evropiane, prania e tyre qoftë edhe në nivele gjurmë duhet të shërbejnë si një alarm për institucionet përgjegjëse për të ushtruar kontrolle të vazhdueshme të tyre në ushqime sepse kjo është e lidhur drejtpërsëdrejti me shëndetin e konsumatorëve

**Fjalët çelës:** *pesticidet klororganike, analizat në ushqime, toksikologji, gaz kromatografi*

## ANALYSES OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES AND THEIR RESIDUES IN FATTY AND NON-FATTY FOOD SAMPLES

### Abstract

**Objectives:** In this study were shown data from the analysis of organochlorine pesticides and their residues in food products from the markets of our country. The determination of these pollutants was performed using gas chromatography technique. Their analysis was realized in food matrices classified as non-fatty foods (water, wine, beans, dried fruits and vegetables) and in fatty foods (olive oil, vegetable oil, butter, meat, chicken and fishes). Organochlorine pesticides are chemicals that are produced and used for agricultural purposes. Characteristic of these pollutants is their persistence and high toxicity. These compounds are easily spread in different environments such as soil, water, air, biota, food products, etc. It is very important to assess their levels in food because food is the main source of human pollution from organic pollutants.

**Methodology:** Analysis of organochlorine pesticides in food products is a legal obligation for almost all food products. In this study, the analysis of pesticides in food matrices (fatty and non-fatty food) was performed using gas chromatography technique equipped with electron capture detector. This technique is recommended to be used in standard Albanian and European methodologies such as EN 12393 (for non-fatty food samples) and EN 1528 (for fatty food samples). Samples were taken randomly, in different stations of Tirana to be comprehensive and the result to be as realistic as possible.

**Results:** The variety of samples and classes of organochlorine pesticides that have been analyzed in this study, make it a very valuable guide for the analytical laboratories where these analyzes are performed. In a large number of samples organic pollutants have been identified as a result of pesticide previous uses or due to other factors such as their persistence and degradation process.

**Conclusions:** Although in most of the samples (about 95%) their levels do not exceed the norms set for them by Albanian and European norms, their presence even at trace levels should serve as an alarm for the responsible institutions to apply their constant control on foods for pesticide presence because this is directly related to the health of consumers

**Keywords:** *organochlorine pesticides; food analyze; toxicology; GC/ECD*

## Hyrje

Pesticidet janë substanca që përdoren për të parandaluar, shkatërruar, penguar ose reduktuar/zbutur çdo dëmtues duke filluar nga insektet, kafshët, kërpudhat, bakteret dhe viruset. Përdorimi i parë i regjistruar i insekticideve është rreth 4500 vjet më parë nga sumerët që kanë përdorur komponimet e squfurit për të kontrolluar insektet dhe merimangat, ndërsa rreth 3200 vjet më parë, kinezët kanë përdorur komponimet merkurit dhe arsenikut për kontrollin e morrave të trupit [1, 2].

Përdorimi i pesticideve sintetike filloi në 1940 me zbulimin e efekteve të DDT, BHC, aldrinave, dieldrin, endrin, klordan, paration, captan dhe 2,4-D. Këto produkte ishin efektive dhe të lira ku më e njohur ka qenë DDT për shkak të spektrit të gjerë të veprimit. DDT është përdorur gjerësisht duke qene se ka toksicitet të ulët tek gjitarët dhe redukton insektet që janë shkak i sëmundjeve të tilla si malaria, tifoja, ethet e verdha, etj. Paul Muller ka fituar çmimin Nobel në mjeksi për zbulimin e efektit insekticid tek DDT. Në vitet 1950-1960 përdorimi masiv i pesticideve solli “Revolucionin e gjelbër” sepse ushqimi ishte më bollshëm dhe më i lirë. Kërkimet për pesticide vazhduan me intensitet dhe në vitet 1970 dhe 1980 u vu re shitja më e madhe në botë e herbicideve të sulfoniluresë, me bazë imidazoli, të dinitroanilinës, etj. Në këtë periudhë u prodhuan dhe përdorën pesticide si triazoli, morfolina, imidazoli, pirimidina dhe dikarboksamidet e familjes fungicide [4]. Si shumë prej produkte të prezantuara në atë kohë, ato kishin një mënyrë të vetme veprimi, duke i bërë ato më selektive. Po në këtë periudhë u vunë re dhe efekte negative të pesticideve duke përfshirë efekte anësore në shëndet, efekte në mjedis, rezistencë e lartë e tyre, bioakumulim i shpejtë i tyre, përhapje e gjerë dhe futja e tyre në hallkat e zinxhirit ushqimor. Për këtë arsye pesticidet klororganike që zinin vendin kryesor në tregun bujqësor u panë që të shkaktonin efekte mjaft të dëmshme në mjedis dhe shumë vende ndaluan prodhimin dhe përdorimin e tyre. Ato u klasifikuan në grupin e substancave organike të qëndrueshme tepër të rrezikshme. Në ditët e sotme shumica e tyre përfshihen në Konventën e Stokholmit POP (Maj 2001) dhe marrëveshje të tjera ndërkombëtare. Ato janë ndaluar rreptësisht për përdorim dhe prodhim. Ato kanë përdorime të kufizuara dhe prania e atyre në mjedis monitorët sistematikisht [2, 3, 5, 6, 7,10].

Në vitet 1990, aktivitetet kërkimore u përqendruan në gjetjen e anëtarëve të rinj të familjeve ekzistuese, të cilat kanë përzgjedhje më të mirë, profilet më të mira mjedisore dhe toksikologjike. Përveç kësaj familje të reja të kimikateve bujqësore janë futur në treg si: herbicide (triazolopirimidine, triketone dhe izoksazol, strobilurin dhe azolone), fungicide: (kloronicotinil, spinosina, fiprole) dhe insekticide: (diacilhidrazine) [4, 6]. Shumë nga kimikatet e reja mund të përdoren në sasi shumë më të vogla (në gram në vend të kilogramë për hektar). Insekticidet dhe fungicidet e reja kanë rezistencë më të vogël (degradohen shpejt) dhe është përmirësuar ndjeshëm selektiviteti i tyre duke luftuar vetëm dëmtonjësin por jo organizmat e tjerë apo mjedisin. Sot metodat për menaxhimin e pesticideve janë shumë të përhapura [7-9].

## Pesticidet, mjedisi dhe ushqimet

Aplikimi masiv i pesticideve në kultivimin e bimëve dhe kafshëve shpie drejt kontaminimit të gjerë të mjedisit e sidomos të ushqimit dhe ujit. Pesticidet janë të përfshirë në ciklin e qarkullimit në biosferë dhe kështu ato përhapen që nga zonat ku ato përdoren e deri në zonat polare ku nuk janë prodhuar dhe përdorur ndonjëherë. Rrezik të veçantë paraqesin pesticidet e qëndrueshme dhe stabile. Pesticidet dhe metabolitet e tyre në përgjithësi nuk mbeten në vendin e aplikimit por me anë të rrugëve fizike (ujit, ajrit) dhe biologjike (zinxhirit ushqimor) ato mund të përhapen në distanca të mëdha [1-5].

Fenomeni i afrimitetit të pesticideve ndaj disa indeve kushtëzon akumulimin e tyre në organizëm me përqendrim shumëfish më të mëdha sesa ato të ambientit të jashtëm. Përqendrimi në organizëm varet nga mënyra e depërtimit të tyre dhe mundësisë së organizimit për detoksifikimin e tyre nëpërmjet metabolizmit apo sekrecionit. Ndërhyrja e njeriut në ekosistemet natyrore ku bimësia, dëmtuesit, gjallesat që rriten, janë të ekuilibruara, shkakton prishje të hallkave të zinxhirit dhe si rrjedhojë prishje të gjithë sistemit.



**Figura 1.** Aplikimi i pesticideve në sipërfaqet bujqësore

Pesticidet janë komponime që në mjaft raste paraqesin probleme mjaft të mëdha në lidhje me mjedisin, ato konsiderohen si një *e keqe e pashmangshme* sepse përdorimi i tyre është mjaft efikas në prodhimet bujqësore, por gjithashtu ato sjellin mjaft probleme pasi këto janë mjaft të qëndrueshme dhe shkaktojnë dëmtime në ekuilibrat mjedisore duke përfshirë dhe hallka të ndryshme të zinxhirit ushqimor e duke mbërritur deri tek njeriu ku shkaktojnë mjaft sëmundje mutagjenike dhe shumë prej tyre janë prokancerogjene [1,3,5,6,7,8,10].

Pesticidet që arrijnë në tokë nuk mbeten gjithmonë në formën me të cilën janë përdorur. Spontanisht ose nën ndikimin e faktorëve të jashtëm si temperatura, drita, lagështira si dhe mikroorganizmave, degradohen deri në produkte që quhen metabolite të cilët shpesh kanë veti fizike dhe kimike të ndryshme si dhe toksicitet më të ulët sesa pestididi i përdorur. Nuk mungojnë dhe rastet kur këto metabolite kanë toksicitet të njëjtë apo më të lartë se substancat fillestare. Koha e qëndrueshmërisë së pesticideve deri në zbërthimin në gjysmën e sasisë të tij në formën me të cilën janë përdorur shpreh qëndrueshmërinë e tyre. Qëndrueshmëria e pesticideve është vetia më me rëndësi e cila duhet njohur mirë për të bërë një aplikim të tyre sa më adekuat dhe vlerësimin e rrezikut të përdorimit të tyre. Qëndrueshmëria apo jeta e pesticideve sillet në një diapazon të gjerë prej një dite (pestididi TEPP, parationi, etj.), deri në disa vite (DDT dhe metabolitët e saj DDD, DDE) [1,2,4,6].

## **Materiale dhe Metoda**

### **Marrja e mostrave ushqimore**

Produkte ushqimore të klasifikuara me yndyrë (vaji vegjetal, vaji ulliri, gjalpi, mish, pula dhe peshku) dhe produkte ushqimore pa yndyrë (uji, vera, fasulet, frutat e thata) u morrën në analizë. Mostrat e ushqimeve u morrën për një periudhë 5 vjeçare nga marketet e vendit tonë. Mostrat u zgjodhën me origjinë nga vendi ynë dhe me origjinë nga vendet e tjera. Mostrat janë marrë në mënyrë rastësore në mënyrë që të jenë sa më përfaqësuese të produkteve ushqimore që tregëtohen në vendin tonë. Mostrat e ujit, verës, fasuleve, frutave të thata, fruta-perimeve, vajit vegjetal, vajit të ullirit dhe gjalpës janë ruajtur dhe transportuar në +4°C ndërsa mostrat e mishit, pulës dhe peshkut janë transportuar dhe ruajtur në temperaturën -4°C përpara trajtimit të tyre. Të dhënat për mostrat që janë marrë në analizë ishin sipas tabelës së mëposhtme:

**Tabela 1.** Të dhënat e mostrave ushqimore me yndyrë dhe pa-yndyrë të marrë në studim për analizat e pesticideve klororganike

Mostra pa yndyrë	Numri i mostrave	Viti i marrjes së mostrave	Zonat e marrjes së mostrave	Standarti i përdorur për analizat e tyre
Uji	36	2017, 2018, 2020, 2021	Tiranë, Fier, Lushnjë, Burrel	EN 12393
Vera	18	2018	Tiranë, Durrës, Lushnjë, Kolonjë	EN 12393
Fasule	26	2018, 2020	Lushnjë, Korce, Kolonjë, Kavajë, Berat, Lezhe	EN 12393
Fruta të thata	16	2019	Tiranë, Durrës, Lushnjë, Kolonjë, Korçë, Importi	EN 12393
Fruta-Perime	32	2017, 2018, 2020, 2021	Tiranë, Durrës, Lushnjë, Korçë, Kolonjë, Elbasan	EN 12393
<b>Mostra me yndyrë</b>				
Vaj vegjetal	12	2020	Tiranë	EN 1528
Vaj ulliri	10	2017, 2018	Tiranë, Lushnjë, Berat, Vlorë, Importi	EN 1528
Gjalpë	16	2018, 2020	Tiranë, Durrës, Lushnjë, Korçë, Kolonjë, Fushë-Krujë, Importi	EN 1528
Mish dhe nënprodukte (salcice, sallam, mish i grirë, etj)	24	2017, 2018, 2019, 2020, 2021	Tiranë, Durrës, Lushnjë, Kolonjë, Përmet, Tepelenë, Gjirokastrë, Importi	EN 1528
Pulë dhe nënprodukte (kraharor, kofshë, mëlci, salcice, etj)	28	2017, 2018, 2019, 2020, 2021	Tiranë, Durrës, Lushnjë, Korçë, Kavajë, Importi	EN 1528
Peshq	34	2017, 2018, 2019, 2020, 2021	Vlorë, Durrës, Shkodër, Lezhë, Pogradec	EN 1528

**Mjetet, solventët, adsorbentët**

Hinkat filtruese, hinkat separatore, cilindrat, elemajerat, Kuderna-Danish, gotat dhe të gjitha mjetet e tjera të punës pastrohen paraprakisht duke bërë larje me detergjent, shpëlarje të shumta me ujë të rrjedhshëm, shpëlarje me ujë të bi-distiluar dhe së fundmi me solvent. Të gjitha enët thahen në furrë në 180°C. Për enët dhe reaktivët e përdorur është realizuar rregullisht prova e bardhë.

Solventët (n-Hekzan/Diklormetan) dhe reaktivët e përdorur gjatë kësaj pune janë marrë të gjithë nga Sigma Aldrich (Gjermani) dhe të përshtatshëm për analizat mikro-gjurmë të pesticideve klororganike me gaz kromatografi. Silikageli, Fluorisili dhe Sulfati i natriumit anhidër vendosen në furrë në temperaturën 250°C për 6-12 orë përpara analizës. Pasi ftohet silikagelit i shtohen 45% në masë acid sulfurik dhe lihet për homogjenizim për 24 orë. Ai përdoret për trajtimin e mostrave ushqimore me yndyrë për hidrolizën e tyre dhe makromolekulave të tjera. Florisilit i shtohet 4% në masë ujë i distiluar për deaktivizimin e tij. Ai përdoret si adsorbent në kollonat e pastrimit të matricave të analizuara. Sulfati i natriumit anhidër përdoret i tillë për largimin e ujit nga matricat e analizuara dhe për homogjenizimin e matricave të ngurta.

**Trajtimi i mostrave të lëngëta me yndyrë për analizën e pesticideve klororganike**

Mënyra e ekstraktimit të pesticideve klororganike në mostrat e lëngëta të klasifikuara me yndyrë (vaj ve

gjetal dhe vaj ulliri) u bazua në EN 1258/1/2/3/4. 20 ml mostër u morën në një elenmajer ku u shtuan 40 ml aceton. Ekstraktimi u realizua në banjo me ultratinguj për 30 minuta në 40°C. Tepëricë silikageli me acid sulfurik (45% në masë) u hodh deri në hidrolizën e plotë të triglicerideve. Kjo vihet re nga çngjyrosja e fazës të acetoneit. Pastrimi i plotë i matricës u realizua me anë të një kollone florisili. Për këtë qëllim u përdor një kollonë qelqi (20 cm x 1.8 mm) ku u shtuan 20 g florisil. Eluimi u bë me 25 ml aceton. Eluati u përqëndrua në Kuderna-Danish deri në 2 ml dhe më pas u analizua me anë të GC/ECD [1, 3, 5, 7].

## Trajtimi i mostrave të ngurta me yndyrë për analizën e pesticideve

Mënyra e ekstraktimit të pesticideve klororganike mostrat e ngurta mepërqindje të lartë yndyre (gjalpë, mish, peshk dhe pulë) u bazua në standartin EN 1258/1/2/3/4. Peshojmë rreth 10 gr mostër dhe e bluajmë në një havan porcelani ku shtojmë në 4-fishin e sasisë sulfat natriumi anhidër për të larguar ujin. Homogjenizatin e vendosim në një elenmajer ku u shtuan 40 ml n-Hekzan/Diklormetan (3/1). Ekstraktimi u realizua në banjo me ultratinguj për 30 minuta në 40°C. Silikageli me acid sulfurik (45% në masë) u hodh me tepëricë deri në hidrolizën e plotë të triglicerideve. Kjo vihet re nga çngjyrosja e fazës të organike. Pastrimi i plotë i matricës u realizua me anë të një kollone florisili. Për këtë qëllim u përdor një kollonë qelqi (20 cm x 1.2 mm) ku u shtuan 10 g florisil. Eluimi u bë me 15 ml hekzan/diklormetan (4/1). Eluati u përqëndrua në Kuderna-Danish deri në 2 ml dhe më pas u analizua me anë të GC/ECD [1, 3, 5, 7].

## Trajtimi i mostrave të lëngëta pa yndyrë për analizën e pesticideve

Për përcaktimin e pesticideve klor-organike në mostrat e ujit u përdor ekstraktimi lëng-lëng sipas normës standarde EN 12393. Pesticidet klororganike u ekstraktuan nga faza ujore duke përdorur hekzan si tretës ekstraktimi. Në një hinkë ndarëse u morën 1L mostër uji u shtuan dhe 40 ml hekzan. Pas tundjes energjike faza organike u nda. Ekstrakti iu shtua sulfat natriumi anhidër për largimin e gjurmëve të ujit. Më pas ekstrakti u kalua në një kolonë florisili për pastrim. Për këtë qëllim u përdor një kolonë qelqi (20 cm x 1.2 mm) ku u shtuan 10 g florisil. Kolona u aktivizua paraprakisht me 10 ml n-Hekzan. 20 ml n-Hekzan/Diklormetan në raport 4/1 u përdorën si solvent eluimi për të kaluar pesticidet klor-organike në fazë të lëngët të përshtatshme për analizën e mëtejshme me GC/ECD. Eluati u avullua duke përdorur Kuderna-Danish deri në 2 ml dhe u injektua në aparatën e gaz kromatografit [1-3, 5].

## Trajtimi i mostrave të ngurta pa-yndyrë për analizën e pesticideve

Në analizë u morën rreth 10 g mostër ushqimore të klasifikuara me përmbajtje të ulët yndyre (fasule, fruta të thata, fruta dhe perime). Në një havan porcelani u shtohet në 5-fishin e masës të tyre sulfat natriumi anhidër me qëllim largimin e ujit dhe homogjenizimin e tyre. Pas homogjenizimit mostrat hidhen në një elenmajer me vëllim 100 ml ku shtohen 40 ml të perzierjes n-Hekzan/Diklormetan në raportin 3/1 sipas EN 12393. Ena vendoset në një banjo me ultratinguj për ekstraktimin e ndotësve klororganikë. Aty lihet për 2 x 30 min në temperaturën 40°C. Pas ekstraktimit enët ftohen dhe secilës mostër i shtojmë 5 g silikagel me acid sulfurik (45% në masë), për të bërë hidrolizën e makromolekulave sepse këto molekula pengojnë analizën gaz kromatografike. Pastrimi i mostrave realizohet me anën e kolonave të hapura të mbushura me florisil. Për këtë qëllim u përdor një kollonë qelqi (20 cm x 1.2 mm) ku u shtuan 10 g florisil. Kollona u aktivizua paraprakisht me 10 ml n-Hekzan. 20 ml n-Hekzan/Diklormetan në raport 4/1 u përdorën si solvent eluimi për të kaluar pesticidet klor-organike në fazë të përshtatshme për analizën e mëtejshme të tyre. Eluati u avullua duke përdorur Kuderna-Danish deri në 2 ml dhe u injektua në aparatën e gaz kromatografit [1- 5].

## Metoda GC/ECD për përcaktimin e pesticideve klororganike

Për të gjitha llojet e mostrave u përdor teknika e kromatografisë të gaztë e rekomanduar në standartet EN 1528 dhe EN 12393. Për këtë qëllim u përdor aparatë Varian GC 450 i pajisur me dedektor me kapje elek

tronesh (ECD) me bërthamë  $^{63}\text{Ni}$  dhe me injektor split/splitless. Ndarja e pesticideve klororganike u krye me kolonën kapilare Rtx-5 (30m gjatësi x 0.33mm diametër të brëndshëm x 0.25 $\mu\text{m}$  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 split (1:50). Si gaz mbartës dhe gaz ndihmës u përdor azoti me prurje totale respektivisht 1ml/min dhe 25ml/min. Temperatura fillestare e furrës u mbajt 70°C për 2 min pastaj u rrit në 200°C me 7°C/min. Pas kësaj në 280°C me 4°C/min dhe së fundi në 300°C me 10°C/min ku u mbajt për 10 minuta. U injektua për çdo mostër vëllimi prej 1 $\mu\text{l}$ .

Përpara analizës së pesticideve klororganike në aparat GC/ECD u punua për vendosjen e parametrave optimale të punës për analizën cilësore dhe sasiore të pesticideve si dhe u realizua vlefshmëria e metodës (riprodhueshmëria, ripërsëritshmëria, koeficienti i korrelacionit, LOD, LOQ, etj.). Kurbat e kalibrimit të secilit pesticid u ndërtuan duke përdorur trtësirën standarte të pesticideve EPA 8081 me përqëndrime 5, 10, 25, 50, 100 dhe 250 ppb. Tretësira standarte me përqëndrim 25 ppb u përdor për të caktuar kohët e daljes së pesticideve (analiza cilësore) [1-7]

## Rezultate

Në këtë studim pesë vjeçar për periudhën 2017-2021 janë marrë në analizë matrica ushqimore të natyrave të ndryshme të klasifikuara me yndyrë dhe pa-yndyrë. Tek këto mostra janë përcaktuar pesticidet klororganike me anë të GC/ECD. Është e rëndësishme që këta ndotës klororganikë të përcaktohen në produkte ushqimore sepse ata paraqesin efekte të dëmshme shëndetësore për njeriun për shkak të toksicitetit të tyre të njohur nëse ata i tejkalojnë normat e vendosura sipas Codex Alimentarius. Përcaktimi i këtyre ndotësve organikë dhe sidomos klororganikë është i detyrueshëm me ligj sipas normave kombëtare dhe nderkombëtare. Në standartin kombëtar Shqiptar përcaktimi i pesticideve klororganike, rekomandohet të kryhet sipas normave të Komunitetit Europian (EN) të cilat sygjerojnë metodat e kromatografisë të gaztë si metodë rutinë dhe konfirmuese për këto analiza. Për mostrat pa-yndyrë (uji, vera, fasulet, frutat e thata, frutat dhe perimet) pesticidet klororganike u analizuan sipas standartit EN 12393/1/2/3 ndërsa për mostrat me përmbajtje të lartë yndyre (vaji vegjetal, vaji ullirit, gjalpi, mishi, pula dhe peshku) u bazua në standartin EN 1528/1/2/3/4. Analiza cilësore dhe sasiore e tyre u realizua me anë të GC/ECD.

Tabela 1 paraqet të dhënat eksperimentale (vlerat mesatare) për pesticidet klororganike dhe mbetjet e tyre të gjetura nga teknika gazkromatografike në mostrat e ushqimeve. Për të gjitha mostrat vihet re prani e pesticideve klororganike dhe mbetjeve të tyre. Përqëndrimi mesatar i pesticideve klororganike për mostrat me yndyrë ishte 15.7 ppb kurse për mostrat pa-yndyrë 7.6 ppb. Duket qartë që indet adipose dhe yndyra favorizon biokoncentrimin e këtyre ndotësve për shkak të natyrës së tyre me polaritet të moderuar. Vlera më e lartë e pesticideve është gjetur në mostrat e peshqve me 34.6 ppb. Kjo duhet të jetë e lidhur me faktin se shpëlarjet e tokave favorizojnë kalimin e pesticideve nga toka në kanale, lumenj e në fund në det. Vihet re se në 98% të mostrave të analizuar, përqëndrimet totale për të gjitha mostrat ishin më të ulëta se niveli maksimal i pranuar prej 50 ppb. Nivele më të larta u gjetën në disa mostra peshku, në një mostër pule, në një mostër karrotë, etj. Këto nivele mund të jetë për shkak të burimeve pikësore të këtyre ndotësve.

Për mostrat me përmbajtje të lartë yndyre minimumi u gjet në mostrat e vajit të ullirit (6.1 ppb) kurse vlera më e lartë në mostrat e peshqve dhe pas tyre në pulë, respektivisht me 34.5 dhe 19.7 ppb. Për mostrat ushqimore pa-yndyrë përqëndrimi i pesticideve varioonte nga 2.5 ppb tek mostrat e ujit deri në 12.2 ppb tek mostrat e fruta-perimeve. Prania e pesticideve në mostrat e ushqimeve mund të jetë për shkak të përdorimit të mëparshëm të pesticideve klororganike për qëllime bujqësore. Faktorë të tjerë si qëndrueshmëria e pesticideve, proceset degraduese të tyre, lëvizshmëria e tyre, gjeologjia dhe hidrogjeologjia janë faktorët kryesorë që ndikojnë në nivelin e pesticideve në lloje të ndryshme të mostrave. Origjina e mostrave është gjithashtu një tjetër faktor që ndikon ndjeshëm në nivelet e gjetura për të njëjtin lloj të mostrës të analizuar. Thëksojmë se prania e pesticideve klororganike është kryesisht për shkak të përdorimeve të mëparshme të tyre sepse në pjesën më të madhe të mostrave (në rreth 87%) në nivele më të larta janë gjetur mbetjet e pesticideve dhe jo substancat primare aktive të përdorura si pesticide (kryesisht si insekticide).

**Tabela 2.** Të dhënat mesatare të pesticideve klororganike për mostrat me yndyrë dhe pa-yndyrë

OCPs/Mos- tra	Ushqime me yndyrë						Ushqime pa-yndyrë				
	Matricë e lëngët		Matricë e ngurtë				Matricë e lëngët			Matricë e ngurtë	
	Vaj veg- jetal	Vaj ulliri	Gjalpë	Mish	Pulë	Pe- shk	Ujë	Verë	Fasule	Fruta të thatë	Fru- ta-per- ime
<b>a-HCH</b>	1.88	0.14	1.17	6.12	1.87	1.51	0.40	0.51	0.16	0.18	0.64
<b>Lindane</b>	0.67	N.D.	0.88	1.42	0.44	2.25	N.D.	0.25	0.42	0.52	1.25
<b>b-HCH</b>	0.27	1.05	2.91	0.94	2.22	1.55	N.D.	1.55	0.21	0.44	1.18
<b>d-HCH</b>	N.D.	0.13	N.D.	N.D.	N.D.	1.70	N.D.	1.70	0.12	0.43	0.20
<b>Heptachlor</b>	0.76	0.12	0.21	0.40	0.70	2.22	N.D.	0.12	0.74	0.19	0.11
<b>Aldrin</b>	0.41	0.10	0.71	N.D.	4.67	2.13	N.D.	N.D.	0.14	0.44	0.32
<b>Heptachlor epoxide</b>	1.40	0.27	0.92	0.97	1.54	1.32	0.52	0.06	0.08	0.11	0.77
<b>4,4-DDE</b>	3.32	0.74	0.71	1.99	0.40	2.32	N.D.	0.10	0.09	N.D.	0.96
<b>Dieldrin</b>	1.11	N.D.	N.D.	N.D.	0.69	2.47	N.D.	0.07	0.14	0.20	0.73
<b>Endrin</b>	N.D.	0.18	N.D.	N.D.	1.67	2.04	0.85	0.02	0.11	0.36	0.34
<b>4,4-DDD</b>	1.51	0.11	0.39	1.52	1.32	1.34	N.D.	N.D.	0.13	N.D.	0.19
<b>4,4-DDT</b>	1.37	N.D.	N.D.	N.D.	0.22	1.03	N.D.	N.D.	0.04	N.D.	0.05
<b>Endosulfan</b>	0.13	0.58	1.35	1.81	1.74	3.03	0.68	0.30	2.12	2.03	3.29
<b>Endosulfan sulfat</b>	0.14	1.38	2.36	0.95	0.57	3.29	N.D.	N.D.	0.98	1.83	1.48
<b>Endrin Alde- hid</b>	0.02	N.D.	N.D.	0.48	1.64	2.50	N.D.	0.14	1.49	1.16	0.42
<b>Metoksiklor</b>	N.D.	1.25	N.D.	N.D.	N.D.	1.36	N.D.	0.12	1.83	0.88	0.28
<b>Mireks</b>	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.48	N.D.	0.48	N.D.	0.15	N.D.
<b>Totali</b>	<b>13.00</b>	<b>6.05</b>	<b>12.41</b>	<b>16.60</b>	<b>19.68</b>	<b>34.55</b>	<b>2.45</b>	<b>5.42</b>	<b>8.79</b>	<b>8.91</b>	<b>12.21</b>

*N.D.* – Not Detected or Lower than Limit of Dedection (LOD) or < 0.05 ppb

## Diskutime

Në figurën 2 jepet totali i pesticideve klororganike për secilën nga mostrat ushqimore të klasifikuara me yndyrë (vaj vegjetal, vaj ulliri, gjalpë, mish, pulë dhe peshk) dhe për mostrat pa-yndyrë (uji, vera, fasule, fruta të thata, fruta dhe perime). Duket qartë që indet dhjamore favorizojnë biokoncentrimin e këtyre ndotësve për shkak të natyrës së tyre pak polare sepse pesticidet u gjetën në sasi më të lartë tek mostrat me përqindje të lartë yndyre. Vlera më e lartë e pesticideve është gjetur në mostrat e peshqve me 34.6 ppb. Kjo duhet të jetë e lidhur me faktin se shpëlarjet e tokave favorizojnë kalimin e pesticideve nga toka në kanale, lumenj e në fund në det. Përqendrimit totale të pesticideve për të gjitha mostrat ishin më të ulëta se niveli maksimal i pranuar për to nga Codex Alimentarius[10-13].

Në figurën 3 jepet profili i pesticideve klororganike në mostrat me dhe pa përmbajtje yndyre. Për mostrat me përmbajtje të lartë yndyre profili i pesticideve dhe mbetjeve të tyre ishte: a-HCH > DDE > Endosulfan sulfat > Endosulfan > Aldrin > DDD > b-HCH > Lindane > Heptaklor epoksid > Endrin aldehid. Sipas klasave të pesticideve në këto mostra ishin: HCH > Aldrina > DDT > Endosulfane > Heptaklore. Për mostrat ushqimore pa-yndyrë profili i pesticideve ishte: Endosulfan > Endosulfan sulfat > b-HCH > Endrin aldehid > Metoksiklor > d-HCH > a-HCH > Endrin > Heptaklor epoksid. Sipas klasave të pesticideve në këto mostra ishin: Endosulfane > HCH > Aldrina > Heptaklore > DDT. Profili i pesticideve është shumë i lidhur me natyrën e mostrës të marrë në analizë dhe origjinën e saj[14-16].

Përqendrimi i Lindanit dhe heksaklorcikloheksaneve të tjerë (HCH) të tjera në produkte ushqimore me dhe pa-yndyrë është paraqitur në Figurën 4. HCH u gjetën në nivele më të larta se të gjithë pesticidet e tjera për mostrat me përmbajtje të lartë yndyre. Niveli mesatar i HCH-ve për mostrat me yndyrë ishte 4.1 ppb ndërsa për mostrat pa-yndyrë mesatarja e tyre ishte 2.0 ppb. Nivelet më të larta të HCH-ve janë gjetur për mostrat e mishit > peshk > pulës > verë > vaj vegjetal > fruta-perime. Niveli më i ulët është gjetur në mostrat e ujit dhe të gjalpës. Prania e HCH në produkte ushqimore është e lidhur me të shkuarën e tij sepse Lindani është përdorur kryesisht si insekticid për kulturat bujqësore. Përqendrimi i Lindanit ishte më i ulët krahasuar me izomerët e tjerë për shkak të vetive të tyre fizike si qëndrueshmëria, koha e degradimit, tretshmëria, etj. Alfa-HCH u gjet më me shumicë për mostrat me yndyrë ndërsa beta-HCH u gjet më me shumicë në mostrat pa-yndyrë. Nivelet e përqendrimit të Lindanit dhe izomerëve të HCH të tjerë ishin më të ulëta se normat e caktuara për këtë pesticid, në të gjitha mostart e analizuar.

Përqendrimi i Heptaklorit dhe metabolitit të tij Heptaklor epoksid në produkte ushqimore me dhe pa-yndyrë është paraqitur në Figurën 5. Heptakloret u gjetën në nivele më të larta për mostrat me përmbajtje të lartë yndyre. Niveli mesatar i tyre për mostrat me yndyrë ishte 1.6 ppb ndërsa për mostrat pa-yndyrë mesatarja e tyre ishte 0.6 ppb. Nivelet më të larta të Heptakloreve janë gjetur për mostrat e peshk > pulës > mishit > vaj vegjetal > fruta-perime. Niveli më i ulët është gjetur në mostrat e gjalpës, verës dhe ujit. Shpërndarja e njëjtë për të gjitha mostrat sugjeron të njëjtën origjinë të ndotjes nga Heptakloreve ku mbi-zotërojnë nivele më të larta të metabolitit të tij. Kjo do të thotë se përqendrimit e tyre vijnë kryesisht nga degradimi i Heptaklorit të përdorur si insekticid për qëllime agro-bujqësore. Nivelet e Heptakloreve në të gjitha mostrat ishin më të ulëta se normat e lejuara për të gjitha mostart e analizuar [16-17].

Përqendrimi i Aldrinave në mostrat ushqimore të analizuar është paraqitur në Figurën 6. Ato ishin grupi i dytë për sa i takon shkallës së ndotjes. Aldrinat gjithashtu u gjetën në nivele më të larta për mostrat me përmbajtje të lartë yndyre. Niveli mesatar i tyre për mostrat me yndyrë ishte 3.4 ppb ndërsa për mostrat pa-yndyrë mesatarja e tyre ishte 1.4 ppb. Nivelet më të larta të Aldrinave janë gjetur për mostrat e peshk dhe pulë. Niveli më i ulët është gjetur në mostrat e gjalpës, verës, mishit dhe ujit. Mbi-zotërojnë nivele më të larta të metabolitit të Aldrinës sic janë Dieldrin, Endrin dhe Endrin aldehid. Kjo do të thotë se përqendrimit e tyre vijnë kryesisht nga degradimi i Aldrinës të përdorur më herët për qëllime agro-bujqësore. Për mostrat e peshkut dhe pulës vihen re nivele të Aldrinës të cilat sygjerojnë për përdorime të kohëve të fundit të këtij pesticidi nën etiketa të fallsifikuara ose për shkak të ndonjë burimi pikësor. Nivelet e Aldrinave për thujtë të gjithë mostrat ishin më të ulëta se normat e lejuara. Përrjashtim bëjnë disa mostra peshku dhe një mostër pulë në të cilat u kalua kufiri i lejuar nga Codex Alimentarius.

Në Figurën 7 jepen DDT-të në mostrat e analizuar të ujit në produkte ushqimore me dhe pa-yndyrë. DDT u gjetën kryesisht në mostrat me përmbajtje të lartë yndyre. Niveli mesatar i tyre për mostrat me yndyrë ishte 2.9 ppb ndërsa për mostrat pa-yndyrë mesatarja e tyre ishte 0.3 ppb. Nivelet më të larta të DDT janë gjetur për mostrat vaj vegjetal > peshk > mish > pulë > fruta-perime > vaj ulliri. Niveli më i ulët është gjetur në mostrat e ujit dhe farave të thata ku DDT thuhet nuk u dedektuan. Këta ndotës gjenden për shkak të përdorimeve të mëparshme të DDT. Metabolitet e DDT u gjetën më me shumicë për shkak të vetive të tyre fizike. Nivelet e DDT në të gjitha mostrat ishin më të ulëta se normat e lejuara për të gjitha mostart e analizuar [13-14].

Përqendrimi i Endosulfaneve në mostrat ushqimore të analizuar është paraqitur në Figurën 8. Endosulfanet u gjetën në nivele më të larta si për mostrat me përmbajtje të lartë yndyre dhe për mostrat pa-yndyrë. Niveli mesatar i tyre për mostrat me yndyrë ishte 2.9 ppb ndërsa për mostrat pa-yndyrë mesatarja e tyre ishte 2.6 ppb. Nivelet më të larta të Endosulfaneve janë gjetur për mostrat e peshk > gjalpë > fruta-perime > fruta të thata > fasule > mish > pulë > vaj ulliri. Niveli më i ulët është gjetur në mostrat e vaj vegjetal, verë dhe ujë. Ndryshe nga pesticidet e tjera për Endosulfanet, në nivel më të lartë ishte substanca e përdorur si pesticid dhe jo metaboliti i tij. Kjo do të thotë se ky pesticid mund të vazhdojë të jetë ende në përdorim nën etiketa të fallsifikuara ose mund të gjendet si papastërti tek pesticidet e lejuara. Nuk përjashtohen dhe burime pikësore të këtij pesticidi. Nivelet e Endosulfaneve për pjesën më të madhe të mostrave ishin më të ulëta se normat e lejuara për të gjitha mostart e analizuar. Për disa mostra (pulë, peshk, karrotë) tejkalohet norma e lejuar e tyre.

Metoksiklori u dedektua vetëm në 8% të të gjitha mostrave të analizuar. Niveli më i lartë u gjet në mostrat e fasuleve, peshkut dhe vajit të ullirit por në asnjë rast nuk kalohet norma e lejuar e tyre. Mireksi është një pesticid që nuk është përdorur në vendin tonë. Ai është gjetur vetëm në një numër të vogël të mostrave të peshkut, verës dhe frutave të thata por jo në mostrat e tjera. Niveli i tij në asnjë rast nuk e kalon normën e lejuar nga Codex Alimentarius[15-17].

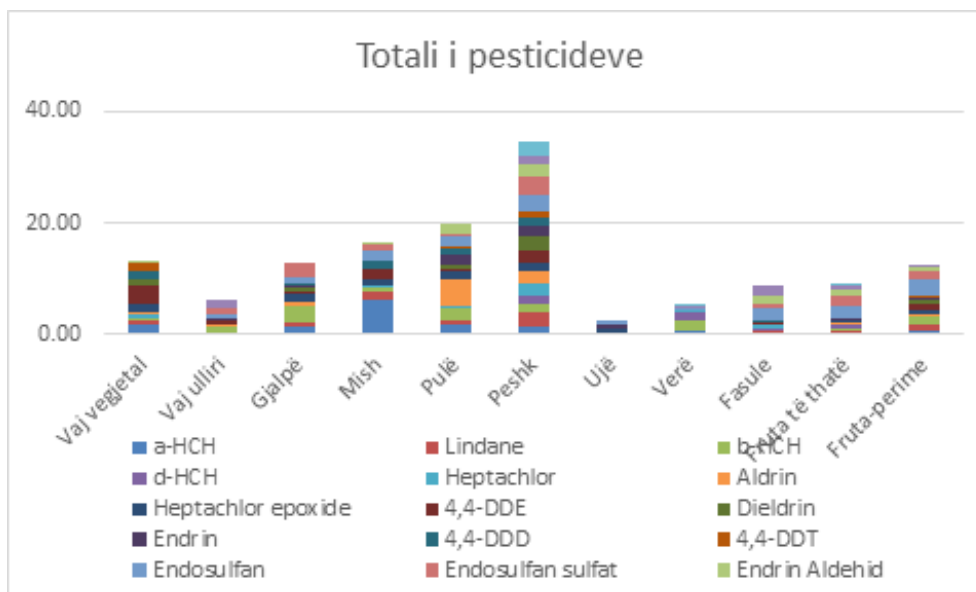
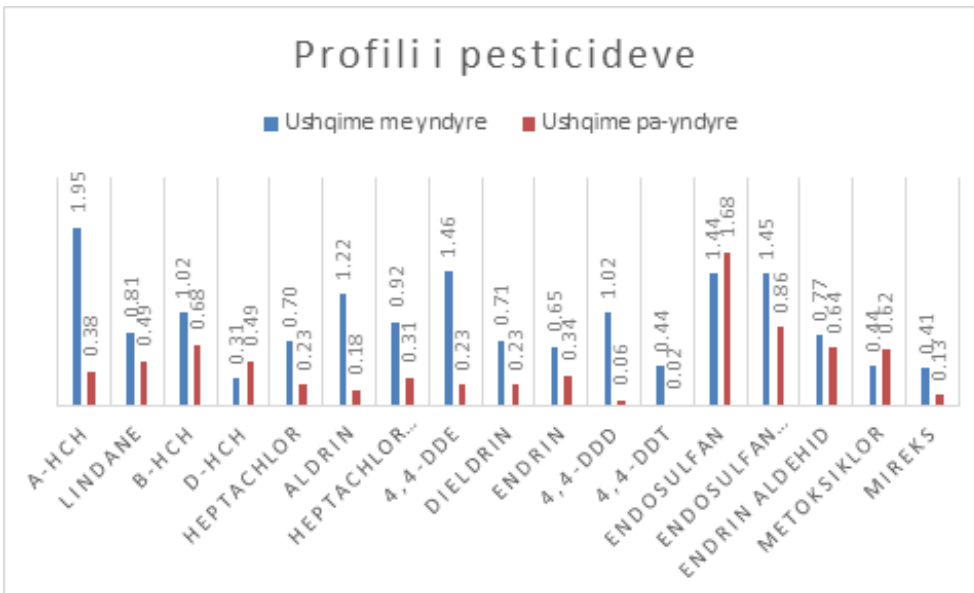
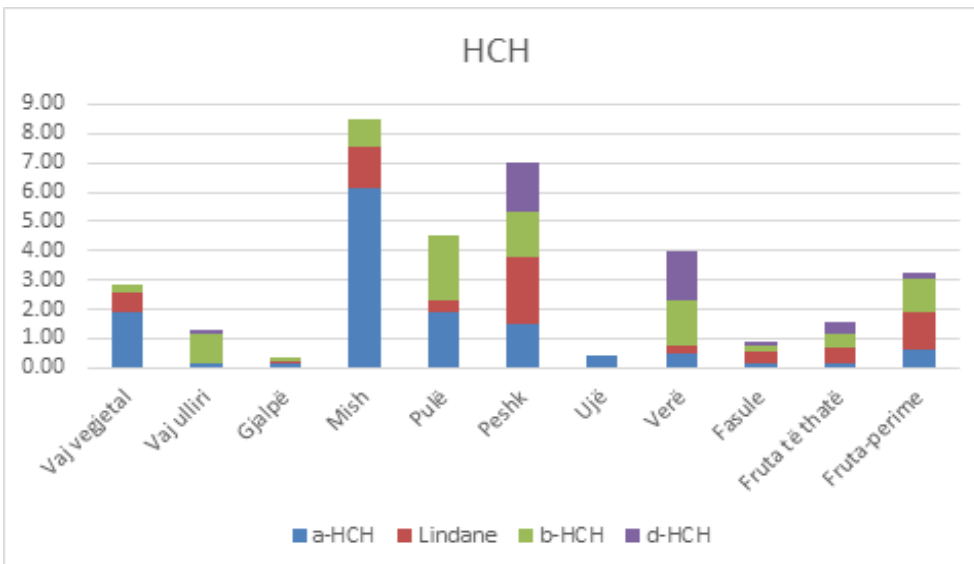


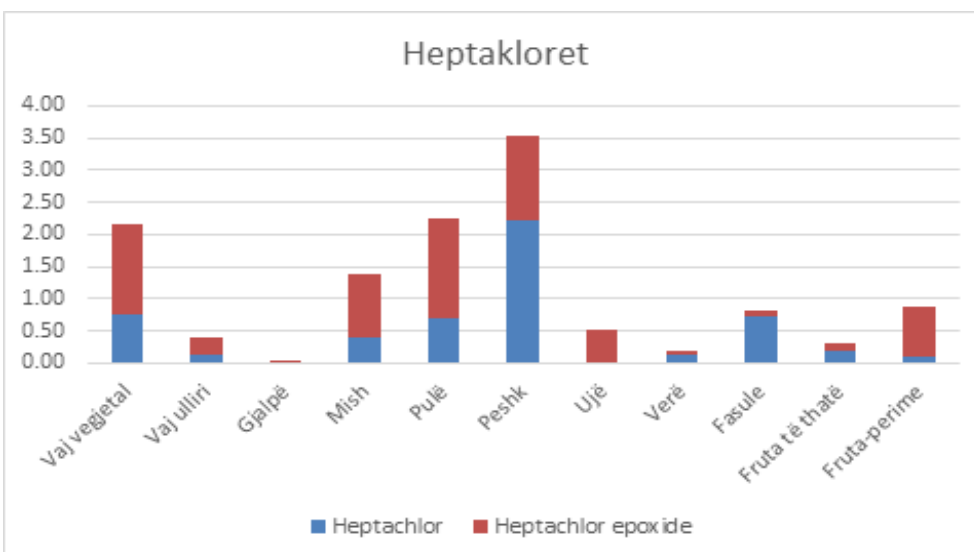
Figura 2. Totali i pesticideve klor organike në mostrat e ushqimeve



**Figura 3.** Profili i pesticideve klor organike në mostrat e ushqimeve



**Figura 4.** HCH-të në mostrat e ushqimeve



**Figura 5.** Heptakloret në mostrat e ushqimeve

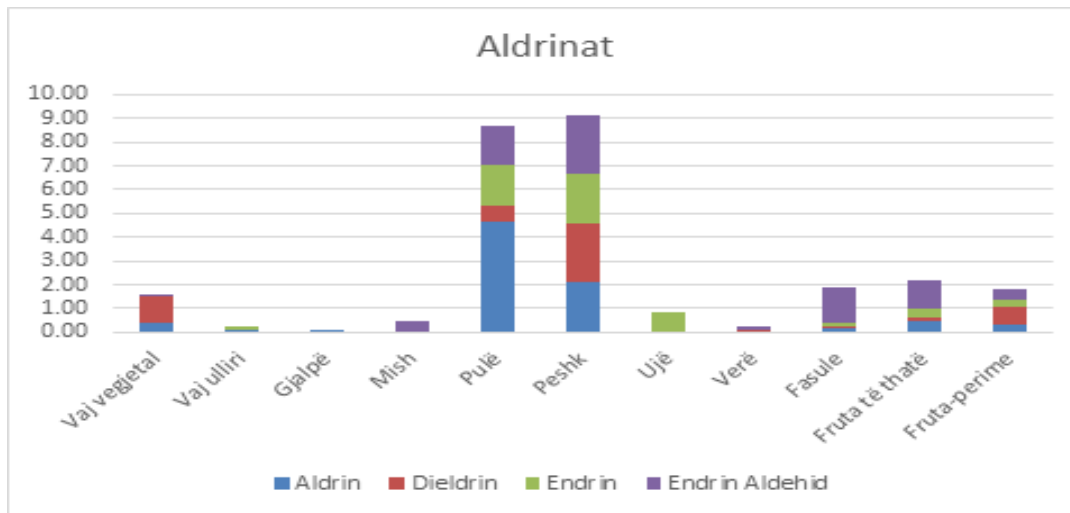


Figura 6. Aldrinat në mostrat e ushqimeve

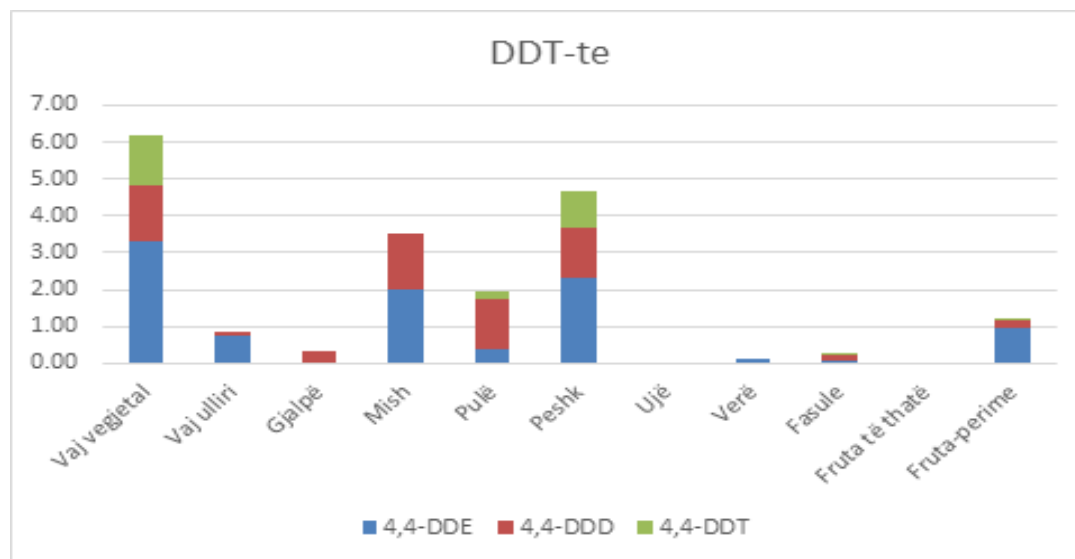


Figura 7. DDT-të në mostrat e ushqimeve

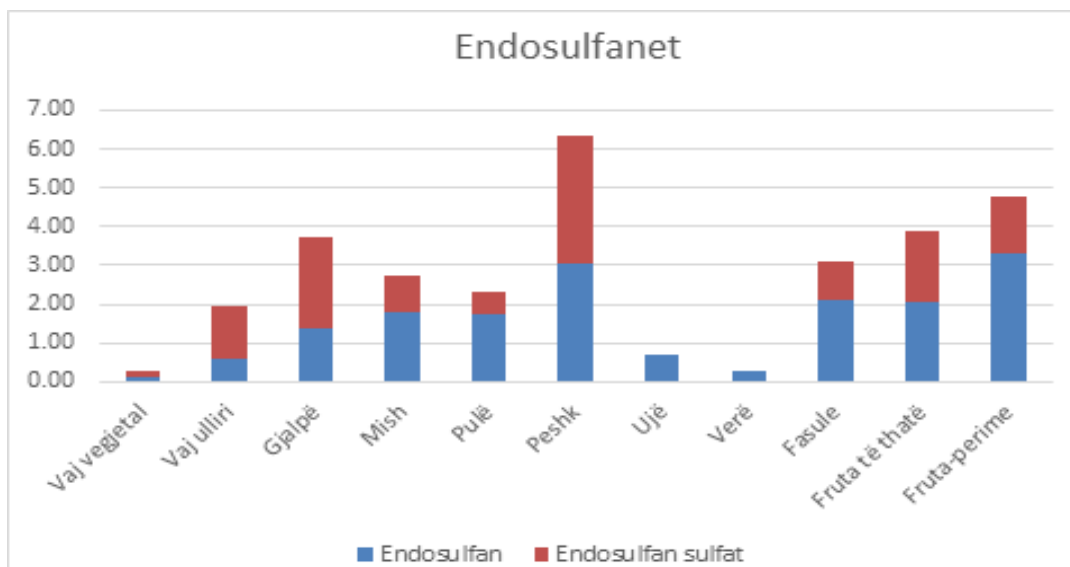


Figura 8. Endosulfanet në mostrat e ushqimeve

## Konkluzione

Nivelet e pesticideve klororganike dhe metabolitëve të tyre janë analizuar në mostra ushqimore të klasifikuara me përqindje të lartë yndyre dhe pa-yndyrë ose me përqindje të vogël yndyre

Për të gjitha mostrat vihet re prani e pesticideve klororganike dhe mbetjeve të tyre. Përqendrimi mesatar i pesticideve klor organike për mostrat me yndyrë ishte më i madh se për mostrat pa-yndyrë. Vlera më e lartë e pesticideve është gjetur në mostrat e peshqve sepse shpëlarjet e tokave favorizojnë kalimin e pesticideve nga toka në kanale, lumenj e në fund në det. Në 98% të mostrave të analizuar, totali i pesticideve ishte më i vogël se niveli i lejuar. Prania e pesticideve klororganike është kryesisht për shkak të përdorimeve të mëparshme të tyre sepse në pjesën më të madhe të mostrave (në rreth 87%) në nivele më të larta janë gjetur mbetjet e pesticideve dhe jo substancat primare aktive të përdorura si pesticide (kryesisht si insekticide).

**Rekomandime:** Ky studim mund të japë një kontribut të rëndësishëm në nxitjen e institucioneve përgjegjëse në vendin tonë për monitorimin e pesticideve dhe ndotësve të tjerë organikë në ushqime, një aktivitet me rëndësi të madhe për Konventën e UNEP-it.

## Referencat

1. Belarbi S, Vivier M, Zaghouani W, De Sloovere A, Agasse V, Cardinael P. *Molecules*. 2021 Nov 6;26(21):6727. Doi.10.3390/molecules26216727. PMID: 34771135
2. Beltran J., Lopez F.J., Hernandez F. (2000) Solid-phase microextraction in pesticide residue analysis. *Journal of Chromatography A*, 885
3. Kim SW, Lim DJ, Kim IS. *Molecules*. Simultaneous Analysis of Fenpropimorph and Fenpropimorph Acid in Six Different Livestock Products Using a Single-Sample Preparation Method Followed by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. 2021 Sep 24;26(19):5791. doi: 10.3390/molecules26195791. PMID: 34641333.
4. Nazarloo AS, Sharabiani VR, Gilandeh YA, Taghinezhad E, Szymanek M. *Sensors (Basel)*. Evaluation of Different Models for Non-Destructive Detection of Tomato Pesticide Residues Based on Near-Infrared Spectroscopy. 2021 Apr 26;21(9):3032. doi: 10.3390/s21093032. PMID: 33925882
5. Hwang SM, Lee HU, Kim JB, Chung
6. Validation of analytical methods for organochlorine pesticide detection in shellfish and cephalopods by GC-MS/MS. *Food Sci Biotechnol*. 2020 Apr 8;29(8):1053-1062. doi: 10.1007/s10068-020-00748-0. eCollection 2020 Aug. PMID: 32670659
7. Guo W, Pan B, Sakkiah S, Yavas G, Ge W, Zou W, Tong W, Hong H. Persistent Organic Pollutants in Food: Contamination Sources, Health Effects and Detection Methods. *Int J Environ Res Public Health*. 2019 Nov 8;16(22):4361. doi: 10.3390/ijerph16224361. PMID: 31717330 Review
8. 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.
9. LeDoux M.J. *Chromatogr A*. Analytical methods applied to the determination of pesticide residues in foods of animal origin. A review of the past two decades. 2011 Feb 25;1218(8):1021-36. doi: 10.1016/j.chroma.2010.12.097. Epub 2010 Dec 29. PMID: 21236435 Review.
10. Debebe A, Kuttalam S.

- Parameter validation of analytical methods of insecticide residue analyses in foods of animal origin, feed and water. *Bull Environ Contam Toxicol.* 2011 Jun;86(6):571-5. doi: 10.1007/s00128-011-0284-1. Epub 2011 Apr 29. PMID: 21528426
11. Ghidini S, Zanardi E, Battaglia A, Varisco G, Ferretti E, Campanini G, Chizzolini R. Comparison of contaminant and residue levels in organic and conventional milk and meat products from northern Italy. *Food Addit Contam.* 2005 Jan;22(1):9-14. doi: 10.1080/02652030400027995. PMID: 15895606
  12. Wilhelm M., Schrey P., Wittsiepe J., Heinzow B. (2002) Dietary intake of persistent organic pollutants (POPs) by German children using duplicate portion sampling. *Int. J. Hyg. Environ. Health.* Vol. 204. P. 359-362.
  13. Gagic V, Kleijn D, Báldi A, Boros G, Jørgensen HB, Elek Z, Garratt MPD, de Groot GA, Hedlund K, Kovács-Hostyánszki A, Marini L, Martin E, Pevere I, Potts SG, Redlich S, Senapathi D, Steffan-Dewenter I, Świtek S, Smith HG, Takács V, Tryjanowski P, van der Putten WH, van Gils S, Bommarco R. Combined effects of agrochemicals and ecosystem services on crop yield across Europe. *Ecol. Lett.* 2017;20(11):1427–1436. doi: 10.1111/ele.12850. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
  14. Yadav S, Dutta S. A study of pesticide consumption pattern and farmer's perceptions towards pesticides: a case of Tijara Tehsil, Alwar (Rajasthan) *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.* 2019;8(4):96–104. doi: 10.20546/ijcmas.2019.804.012. [CrossRef] [Google Scholar]
  15. Prusty, B. A. K., Zeeshan, M. & Shrivastava, N. *Review of state of environment in Keoladeo National Park, Bharatpur, Rajasthan and its catchment area: a historical analysis.* Report submitted to SERB Division, Planning Commission, Government of India, New Delhi, India. Sálím Ali Centre for Ornithology and Natural History (SACON), Coimbatore, Tamil Nadu, India. (2013).
  16. Kiwango AP, Kassim N, Kimanya EM. Pesticide residues in vegetables: practical interventions to minimize the risk of human exposure in Tanzania. *Curr. J. Appl. Sci. Technol.* 2018;26(1):1–18. doi: 10.9734/CJAST/2018/38976. [CrossRef] [Google Scholar]
  17. Tang FH, Lenzen M, McBratney A, Maggi F. Risk of pesticide pollution at the global scale. *Nat. Geosci.* 2021;29:1–5. [Google Scholar]
  18. Syed, J. H., Alamdar, A., Mohammad, A., Ahad, K., Shabir, Z., Ahmed, H., Ali, S. M., Sani, S. G. A. S., Bokhari, H., Gallagher, K. D., Ahmad, I. & Equani, S. A. M. K. S. Pesticide residues in fruits and vegetables from Pakistan: a review of the occurrence and associated human health risks. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21(23), 13367–13393. (2014). [PubMed]
  19. Mebdoua, S. Pesticide residues in fruits and vegetables. In *Bioactive molecules in food, Reference series in phytochemistry* (eds Mérillon, J.M. & Ramawat, K. G.) 10.1007/978-3-319-54528-8\_76-1. (Springer, 2018).