

Elda MARKU*, Aurel NURO*

PËRCAKTIMI I NIVELEVE TË DISA NDOTËSVE KLOORORGANIKË NË LUMIN E BUNËS

Përmbledhje: Qëllimi i këtij studimi ka qenë përcaktimi i përqëndrimeve të ndotësve klororganikë në mostra të ndryshme mjedisore të marra nga ekosistemi i Lumit Buna, si: mostra uji sipërfaqësor, mostra sedimenti sipërfaqësor dhe mostra karrotash sedimenti. Mostrat e ujit dhe të sedimentit u morën që nga ura e Bunës e deri në daljen e saj në det. Identifikimi dhe kuantifikimi i ndotësve klororganikë u bë me anën e një pajisjeje GC- μ ECD HP 6890 Series II. Në mostrat e sedimenteve ishte evidente prania e konxheinerëve të lehtë (vlatilë) të PCB-ve, që konfirmoi origjinën e tyre nga depozitimet atmosferike. Nivelet e PCB-ve markuese ishin më të larta se ato të gjetura në sedimentet e Liqenit të Shkodrës. Profili i përqëndrimeve të pesticideve klororganike në shtresat e karrotës së sedimenteve ishte kryesisht zbritës, me përjashtim të HCB-së që duhet të jetë përdorur më shumë në vitet e fundit. Profili zbritës i DDT-së në shtresat e karrotës lidhet me përdorimet masive të saj para viteve 90', ndërprerjen e këtij procesi dhe prurjet nga faktorët atmosferikë. Nivelet e larta të DDE-së tregojnë proceset e degradimit të DDT-së ndër vite. DDT nuk u detektua fare për fraksionin sipërfaqësor të karrotës së sedimentit. Me këtë mund të konfirmojmë se DDT ka kohë që nuk përdoret më në tokat bujqësore të pellgut ujëmbledhës të Liqenit të Shkodrës.

Fjalë kyçe: *PCB markuese, pesticide klororganike, konxheinerë*

Abstract: The main goal of this study was the investigation of organochlorine pollutants in different samples from Buna river ecosystem, like: superficial water samples, superficial sediment samples and sediment core samples. The samples were taken along Buna River in different sampling stations. The water samples were extracted with n-hexane and dried with sodium sulphate anhydrous. The sediment samples/layers were dried, ground, sieved and extracted in an ultrasonic bath. All sample extracts were cleaned-up in an open Florisil column and evaporated to 1 ml. The identification and quantification of the organochlorine pollutants was done by sample injection to GC-ECD HP 6890 Series II. The presence of volatile PCB congeners in all samples confirms their atmospheric origin. This could be expected because of absence of industrial activities in the surrounding area. The concentrations of PCB markers were higher in Buna River than in Shkodra lake sediment samples. The PCB congeners' concentrations in water samples were very low, some of them below the detection

* Elda Marku, Aurel Nuro, Departamenti i Kimisë, Fakulteti i Shkencave Natyrore, Universiteti i Tiranës

limit. The decreasing concentration profile of chlorinated pesticides in sediment core samples reflects the decreasing tendency in using pesticides in the surrounding agricultural areas. The high concentrations of 4,4'-DDE (one of DDT major metabolites) found in the superficial sediment samples confirms that 4,4'-DDT has not been used in this area for a long time. The increasing concentration of β -HCH (an isomer of Lindane) found in upper layers of core sediment samples can be related with the degradation processes of Lindane and its higher ability to be adsorbed in sediments with high organic carbon content.

Key words: PCB markers, chlorinated pesticides, congeners

HYRJE

Lumi i Bunës shtrihet në Veri-Perëndim të vendit tonë. Ai është 41 km i gjatë dhe fillon në Liqenin e Shkodrës për t'u derdhur në Detin Adriatik. Lumi Buna është emisari i vetëm i liqenit të Shkodrës, i cili është më i madhi i gadishullit Ballkanik (Dhara, 1995). Ai grumbullon ujërat e një pellgu të gjerë të një territori të theksuar malor. Meqënëse kuota e liqenit është vetëm 5 metra mbi nivelin e detit, Lumi Buna është mjaft i qetë. Në pjesën më jugore të periferisë së qytetit të Shkodrës pas 1.5 km, Lumi Buna bashkohet me kontribuesin e tij më të rëndësishëm, Lumin Drin. Derdhja e Lumit Drin në Bunë pengon shkarkimin e lirshëm të ujërave të liqenit dhe në disa raste, kur prurjet janë të mëdha krijon rrjedhje të ujit të Bunës në drejtim të kundërt. Drini është lumi më i gjatë në Shqipëri me një gjatësi totale prej 335 km. Ai ka dy degë të rëndësishme: Drini i Zi dhe Drini i Bardhë. Drini i Zi buron nga Liqeni i Ohrit në Strugë (Hidrologjia e Shqipërisë, 1984).

Poliklorbifenilet janë një klasë kimikatesh të kloruara të bifenilit (209 konxheinerë), që prodhohen dhe përdoren në formën e përzierjeve industriale. Ato janë komponime të qëndrueshme, janë rezistentë ndaj presioneve hidraulike, janë viskozë, kanë konstante elektrike të ulët, kanë rezistencë kimike të lartë ndaj temperaturave, etj. Këto veti i bëjnë PCB-të të gjejnë përdorime të shumta industriale kryesisht si vajra ftohës tek transformatorët dhe kondensatorët elektrikë dhe si përzierje që durojnë presionet hidraulike (Safe, 1994). PCB-të nuk janë prodhuar ndonjëherë në Shqipëri. Pesticidet klororganike janë kompozime, që në mjaft raste shkaktajnë probleme mjaft të mëdha në lidhje me mjedisin (Postor *et al.*, 2002). Ato janë mjaft të qëndrueshme, bioakumulohen dhe shkaktajnë dëmtime në ekuilibrat mjedisore duke përfshirë dhe hallka të ndryshme të zinxhirit ushqimor. Këto komponime kanë një jetëgjatësi të konsiderueshme referuar faktit se pasojat e tyre vazhdojnë të ndihen akoma dhe pse në vitet 80' ato u ndaluan për t'u përdorur në pjesën më të madhe të vendeve perëndimore. Në Shqipëri pesticidet klororganike që janë përdorur më së tepërmi kanë qënë DDT, Lindani, heksaklorbenzeni, etj.

MATERIALET DHE METODA

Mostrat e ujit u zgjodhën të shpërndara duke u nisur nga burime të mundshme të ndotjeve. Në secilin nga stacionet e marrjes të mostrave (Fig. 1) u morën me anë të enëve hermetike të teflonit (HDPE) nga 1 litër ujë. Enët me ujin e lumit u ruajtën

dhe u transportuan në temperaturën e ambientit (ISO 5667/2/3/6). Mostrat e „karrotës” së sedimentit u morën me anë të pajisjes së karrotimit 600 m dhe 1000 m nga grykëderdhja e Lumit Buna, në qëndër të lumit, respektivisht në thellësitë 5 dhe 4.5 metra. Trashësia e shtresës së sedimentit ishte 30 cm për të dy stacionet. Mostrat u ndanë në fraksione me nga 5 cm.

Për ekstraktimin e ndotësve klororganikë, mostrat e ujit u ekstraktuan me 20 ml n-hekzan. Ekstrakti u veçua dhe u tha me 10 g sulfat natriumi anhidër. Pastrimi (clean-up) i mostrës u bë në një kollonë qelqi të mbushur me Florisil (100–200 mesh ose 0.075–0.150 mm) të deaktivizuar me 5% ujë. Eluimi u bë me 10 ml përzierje n-hekzan/ CH_2Cl_2 (4/1 v/v). Eluati u përqëndrua deri në vëllimin 2 ml dhe u injektua në GC- μECD HP 6890 Series II (Petrick *et al.*, 1988).

Mostrat e sedimenteve u thanë në 30°C në termostad dhe u analizua vetëm fraksioni < 63 mikron. Për vendosjen e vlefshmërisë së metodës së studimit të pesticideve klororganike në mostrat e sedimenteve u përdor një mostër sedimenti e çertifikuar (IAEA 383). Mostrat u ekstraktuan për 30 minuta në 30°C në banjo me ultratinguj me përzierje hekzan/diklormetan (3/1 në vëllim). Për largimin e squfurit elementar mostrat e sedimenteve u trajtuan me mërkur metalik (Petrick *et al.*, 1988). Për pastrimin përfundimtar të ekstraktit u përdor një kollonë e hapur Florisili (UNEP 1995).

Analiza kromatografike u krye në aparatin HP 6890 Series Plus, me dedektor μECD , duke përdorur një kollonë kapilare HP-5, me përmasa 30 m x 0.32 mm i. d. x 0.25 μm . Metoda e injektimit në kollonë u zgjodh *splitless*. Heliumi u përdor si gaz mbartës dhe azoti si gaz ndihmës në dedektor. Analiza sasiore e analitëve u bazua në metodën me standard të brendshëm dhe si i tillë u përdor konxheineri PCB-29.

REZULTATET DHE DISKUTIME

Shuma e pesticideve klororganike (OCP) për mostrat e ujit jepet në figurën 2. Shuma e përqëndrimeve të tyre luhet nga 27.4 ng/L për mostrën ½-Bunë deri në 136.5 ng/L për mostrën det. Profili i shpërndarjes së pesticideve ka të bëjë me natyrën e marrjes së mostrave, me faktorin e hollimit dhe me prurje të momentit. Prania e tyre është e lidhur kryesisht me përdorimet e mëparshme të tyre në zonat përreth për qëllime bujqësore.

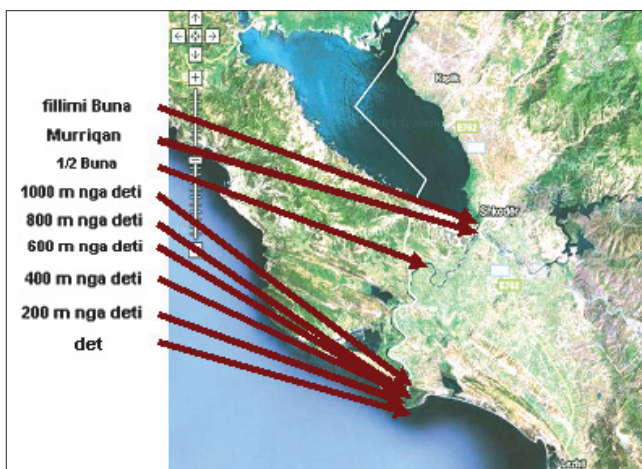


Figura 1. Stacionet e marrjes së mostrave të ujit në Lumin Buna

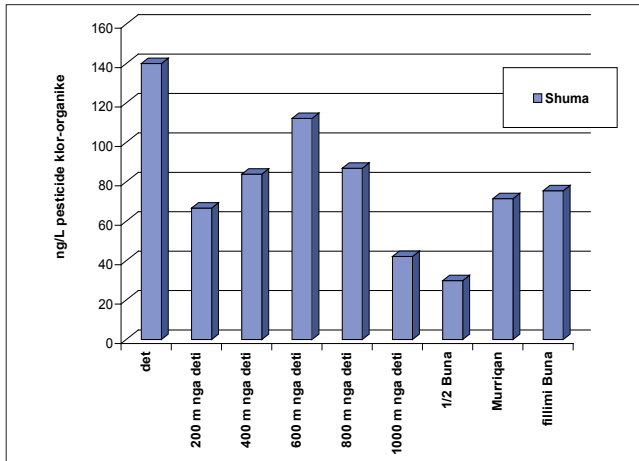


Figura 2. ΣOCP në mostrat e ujit të Bunës

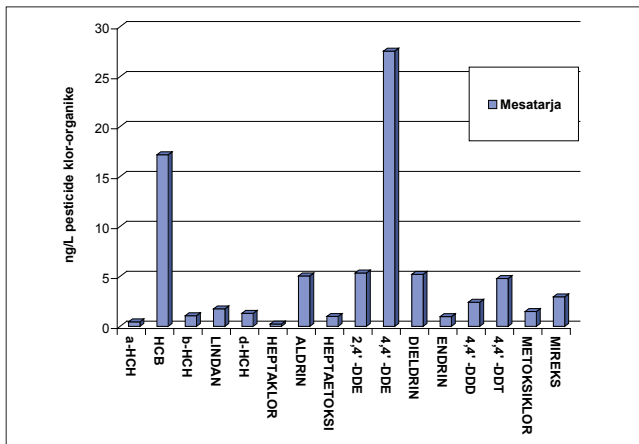


Figura 3. Profili i OCP-ve në mostrat e ujit të Bunës

e lidhur gjithashtu si me vetitë fiziko-kimike të pesticideve dhe me origjinën e ndotjes së tyre.

Nivelet e gjetura ishin më të ulta se normat e vendosura nga Komuniteti Europian për ujërat sipërfaqësore. Shuma për DDT-në dhe metabolitët e saj është dhënë në figurën 4. Niveli maksimal është për mostrën det me 72,3 ng/L. Mostra 400 m nga derdhja në det është më pak e ndotur se të tjerat me shumën e tyre 13,4 ng/L. Profili i DDT-ve është i ngjashëm për të gjitha mostrat e ujit, ndërsa DDE është metaboliti kryesor. HCH-të janë pothuajse në të gjitha mostrat e ujit në nivele nga 0 deri në 19,8 ng/L. Mostra e ujit të detit ishte me nivelin më të lartë të tyre, ndërsa për mostrën 400 dhe 800 m nga grykëderdhja, ato nuk u dedektuan. Lindani është izomeri që gjendej më me shumicë se gjithë izomerët e tjerë të studjuar.

DDT dhe metabolitët e saj janë ndotësit që gjenden më me shumicë dhe kjo për shkak të përdorimit masiv të saj para viteve 90' në vendin tonë. HCB është përdorur si një insekticid tek drurët frutorë. E gjithë zona për pellgjet ujëmbledhës së Lumit Buna dhe Drin është e njohur për rritjen e drurëve frutore dhe kjo do të ishte arsyeja kryesore e niveleve për këtë insekticid. Lindani është tjetër pesticid i cili gjendet në mostrat e ujit në nivele relativisht të larta, kjo për shkak të përdorimeve të tij si insekticid. Siç edhe pritej, këto të dhëna të nxjerra nga ky studim janë më të ulëta se studime të njëjta për Liqenin e Shkodrës apo Ohrit për shkak të proceseve vetpastruese më të shpejta në lumenj dhe më të ngadalta në liqene. (Topi *et al.*, 2006; Marku & Nuro, 2005). Kjo është

Hekzaklorbenzeni (HCB) është pesticidi që renditet si kontribuesi i dytë në mostrat e ujit për Lumin Buna (Fig. 5). Nivelet relativisht të larta të tij janë rrjedhojë e përdorimit të këtij insekticidi në drurët frutorë. Pellgu ujëmbledhës për lumenjtë Drin dhe Buna janë të njohura si zona të rritjes së drurëve frutorë. Shpëlarjet e tokave dhe tretshmëria e tij në ujë janë faktorët që ndikojnë në nivelet e dedektuara.

Të dhënat e mesatarizuara të PCB-ve për dy mostrat e sedimenteve, në shtresat e ndryshme të karrotës së tyre, janë dhënë në figurat 6 dhe 7. Thuajse për të gjithë fraksionet vihet re prania e pjesës volatile të PCB-ve. Në disa fraksione të karrotës së sedimentit u gjetën edhe konxheinerë më „të rëndë” në nivele të larta.

Fraksionet më në sipërfaqe përfaqësojnë depozitimet e viteve të fundit, kurse ato më në thellësi, depozitimet në një kohë më të largët. Shuma minimale e përqendrimeve të PCB-ve u gjet për fraksionin 5–10 cm me 13.2 ng/g dhe ajo maksimale për fraksionin 20–25 cm me 54.3 ng/g. Përqëndrimet e PCB-ve markuese në mostrat e karrotës së sedimentit për Lumin Buna janë treguar në figurën 8. Vihet re prania e përfaqësuesve volatilë të tyre thuajse për të gjithë fraksionet e studjuara. Ky perfundim perputhet mestudimet paraprake të bera për këto qellim (Koci, 1997). Shuma e tyre arrin maksimumin për fraksionin 0–5 cm me 19.4 ng/g dhe minimumin për fraksionin 5–10 cm me 6.8 ng/g. Kjo është e lidhur me origjinën e depozitimeve të tyre, tretshmërinë dhe proceset e përqëndrimit. Nivelet e gjetura për to janë të krahasueshme me ato të gjetura në Liqenin e Shkodrës (Marku & Nuro, 2005).

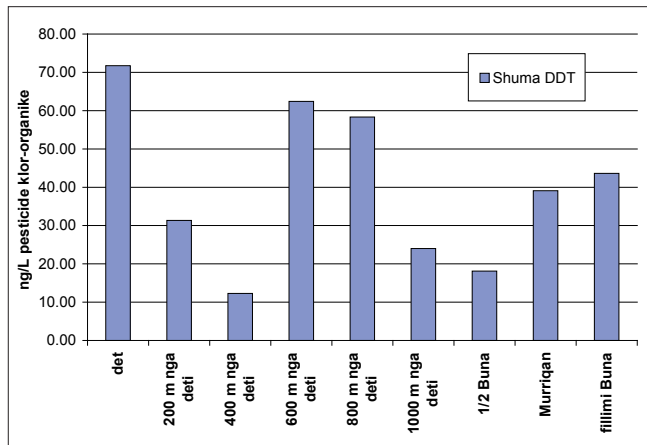


Figura 4. ΣDDT-ve për mostrat e ujit të Bunës

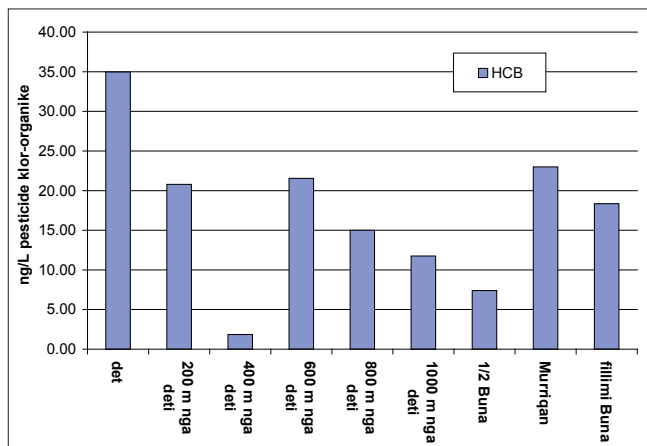


Figura 5. HCB në mostrat e ujit të Bunës

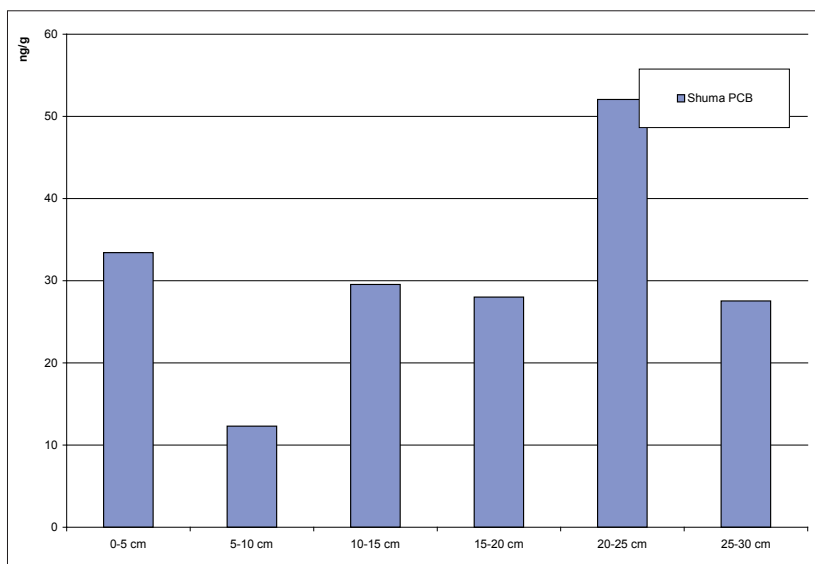


Figura 6. Shuma për PCB-të në fraksionet e mostrës së „karrotës” në Lumin Buna

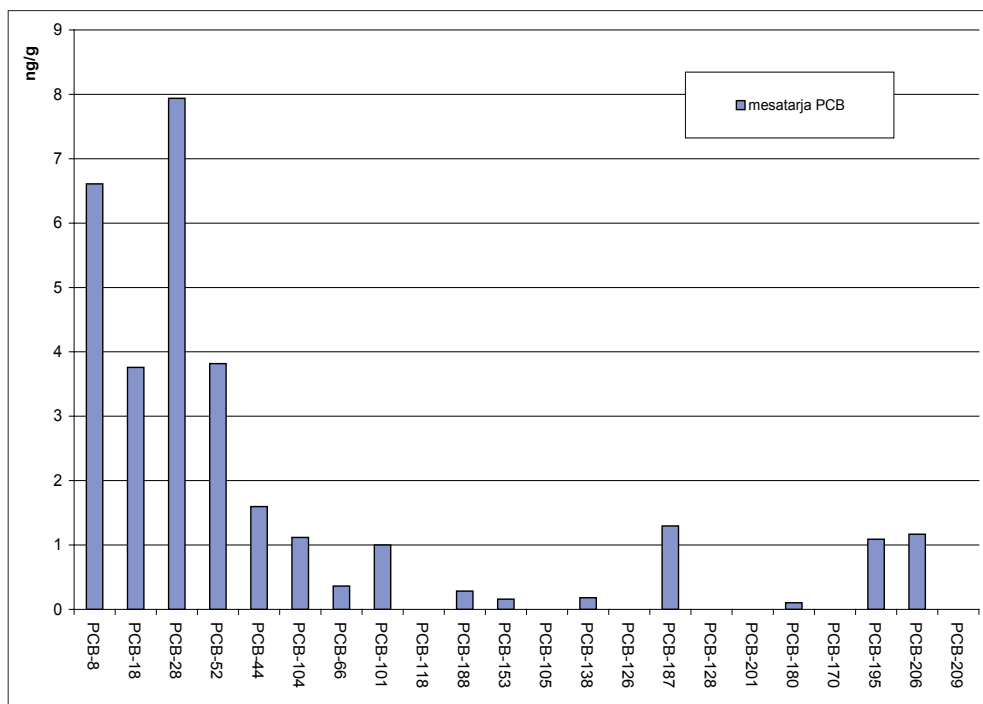


Figura 7. Profili për PCB-të në fraksionet e mostrës së „karrotës” në Lumin Buna

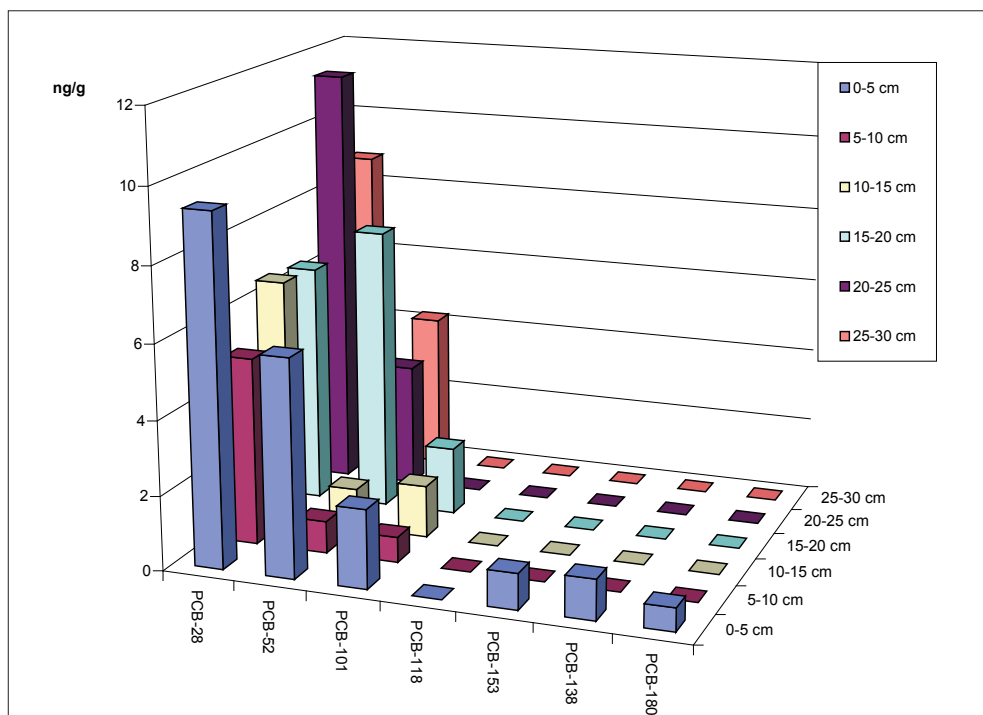


Figura 8. Shpërndarja për PCB-të markuese në fraksionet e mostrës së „karrotës” në Lumin Buna

PËRFUNDIME

Pesticidet klororganike me nivel më të lartë ishin DDE, HCB dhe Lindanit. DDT dhe metabolitët e saj janë ndotësit që gjenden më me shumicë dhe kjo për shkak të përdorimit masiv të saj para viteve 90' në vendin tonë. HCB është përdorur si një insekticid tek drurët frutorë. Lindani është tjetër pesticid, i cili gjendet në mostrat e ujit në nivele relativisht të larta, për shkak të përdorimeve të tij të mëparshme si insekticid. Nivelet e gjetura për të gjithë pesticidet klororganikë të studjuara ishin më të ulta sesa normat e përcaktuara nga Direktiva Europiane për ujërat sipërfaqësore (Direktiva 2008/105/EC). Për të gjithë fraksionet vihet re prania e pjesës volatile të PCB-ve, e lidhur me mospërdorimin e tyre në vëndin tonë dhe kryesisht në zonën e studimit. Sipas këtyre të dhënave origjina e PCB-ve duhet të jetë rrjedhojë e depozi-timeve atmosferike. Vihet re që për fraksione të ndryshëm të mostrës së sedimentit që konxheinerë „të rëndë” të gjenden nivele të larta. Kjo është e lidhur me natyrën e burimit të ndotjes të këtyre konxheinerëve dhe vetitë fiziko-kimike të konxheinerëve përkatës. Nuk përjashtohen dhe mekanizma të ndryshëm kimikë, të cilët të ndikojnë në këto nivele. Totali i PCB-ve i përgjigjet linearitetit rritës nga fraksioni më në thellësi tek fraksioni më në sipërfaqe. Origjina e tyre atmosferike dhe përdori-met e tyre vitet e fundit si vajra ftohës në transformatorët elektrikë sygjerojnë këto

nivele. Studimi i PCB-ve markuese në mostrat e karrotës së sedimentit për Lumin Buna nxjerr në dukje praninë e përfaqësuesve volatilë të tyre thujse për të gjithë fraksione e studjuara. Kjo është e lidhur me origjinën e depozitimeve të tyre, tretshmërinë dhe proceset e koncentrimit. Nivelet e gjetura për to janë të krahasueshme me ato të gjetura në Liqenin e Shkodrës.

LITERATURA

- [1] *Akademia e Shkencave, Instituti i Hidrologjisë. 1984.* Hidrologjia e Shqipërisë.
- [2] *Dhora, Dh. 2005.* Liqeni i Shkodrës. Camaj-Pipaj, 252 f.
- [3] *DIRECTIVE 2008/105/EC Official Journal of the European Union. 24. 12. 2008*
- [4] *ISO 5667/2. 2000.* Cilësia e ujit. Udhëzues për teknikat e marrjes së mostrave.
- [5] *ISO 5667/3. 2003.* Cilësia e ujit. Udhëzues për përpunimin dhe ruajtjen e mostrave.
- [6] *ISO 5667/6. 2000.* Cilësia e ujit. Udhëzim për marrjen e mostrave nga lumenjtë dhe përrrenjtë.
- [7] *Koci, K. 1997.* The trend of POP pollution in the Albanian Adriatical coast: Case study: PCBs (1992–1996). Proceedings of subregional awareness raising workshop on POPs. Slovenia.
- [8] *Marku, E. & Nuro, A. 2005.* Chlorinated pesticides in the sediments and fish species of Shkodra Lake. Journal of Environmental Protection and Ecology. Vol. 6, No. 3: 539–549.
- [9] *Petrick, G., Schulz, D. E. & Duinker, J. C. 1988.* Clean-up of environmental samples for analysis of Organochlorine compounds by gas chromatography with electron-capture detection. Journal of Chromatography, 435: 241–248.
- [10] *Postor, D., J. Boix, J. & Albaiges, J. 2002.* Marine, Bioaccumulation of organochlorinated Containments in three estuarine fish. Vol. 32: 125–134.
- [11] *Reference Methods for marine pollution studies.* Nr 71. UNEP 1995.
- [12] *Safe, S. 1994.* Polychlorinated biphenyls (PCBs): environmental impact, biochemical and toxic responses, and implications for risk assessment. *Crit. Rev. Toxicology* 24(2): 87–149.
- [13] *Topi, D., Troja P., Koci, K., Marku, E. & Nuro, A. 2006.* Same experimental data about the levels of chlorinated pesticides and PCBs in the biota of Ohrid Lake. [www: BALWOIS.net](http://www.BALWOIS.net) / Conference / Balwois 2006 /articles.