



Zhvillimi dhe aplikimi i metodave bashkëkohore të përcaktimit të komponimeve organike toksike me anë të kromatografisë në fazë të gastë për vlerësimin e shkallës së ndotjes së ujrave në rajonin e Vlorës.

Prof. Dr. Bilal Shkurtaç

Universiteti "I. Qemali", Qendra Kërkimore Shkencore

Abstract

The studies and monitoring of environment, the identification of different pollutants in environment as result of different economic activities, the continuous information about the environmental situation are of great importance for identifications the problems, protection and remediation of environment. The study "Development and application of analytical methodologies for evaluation of environment pollution by toxic compounds in the surface, underground and drinking waters in Vloa region" is undertaken for a full evaluation of environmental pollution level of Vloa region. By means of fields and stationary equipments are determined some indicators of waters quality as chemical -physical features, nutrients, dissolved oxygen (DO), biological oxygen demand (BOD), waters turbidity, chlorophyll a, benthic foraminifera, bacteriological load and organic toxic compound content (pesticides, PAH, BTEX)

In this paper is presented the application of the modern analytical methods for determination of different toxic organic compounds. The determination of pesticides, polyaromatics (PAH), benzene and its homologues (BTEX), hydrocarbon, etc, in water is a great importance. They are classified as priority pollutants because are very dangerous as cancerous.

For this aim is developed a procedure by two steps: first step is extraction of the different compounds as a group and secondly the analyse of the qualitative and quantitative individual composition of the extract. For the first step we have applied two contemporaneous techniques based on cost effective, rapid, non time and non solvent consuming, practical and comfortable extraction techniques: Solid Phase Extraction (SPE) and Solid Phase Micro Extraction (SPME). The second step is the individual determination of the pesticides, PAH, BTEX by capillary column gas chromatography, using different detectors (ECD and FID). In relation to classical methods too much time and too much solvent consuming we are going to a rapid, almost one step procedure (SPME – GC),

very sensitive to determine trace level compounds.

We have applied this techniques in water samples, that was taken in Vloa region, that represent an environment surrounded by sea and pool waters and many channels traversing the zone. We not identified PAH, but were detected linden and its isomers, DDT and its metabolites and HCB in small quantities. The analytical results are compared with liquid-liquid extraction, that it is used by Department of Chemistry of Natural Science Faculty of Tirana University.

Keywords: extraction, environment, pollutants, SPE, SPME, gas chromatography, pesticide, polyaromatic, BTEX.

Abstrakt

Studimet dhe monitorimi i mjedisit, identifikimi i ndotësve të ndryshëm në mjedis si rezultat i veprimtarive të ndryshme ekonomike, informacioni i vazhdueshëm rreth gjendjes mjedisore janë me rëndësi të veçantë për identifikimin e problemit dhe marrjen e masave për mbrojtjen dhe rehabilitimin e mjedisit. Artikulli është pjesë e studimit "Zhvillimi dhe zbatimi i metodave analitike për vlerësimin e ndotjes së mjedisit nga substancat toksike në ujërat sipërfaqësore, nëntokësore dhe të pijshëm në rajonin e Vlorës", i cili u ndërmor për një vlerësim sa më të plotë të shkallës së ndotjes të ujrave të rajonit të Vlorës. Nëpërmjet pajisjeve fushore dhe stacionare u përcaktuan parametra të cilësisë së ujrave, ndër të cilët përmendim: parametrat fiziko-kimikë, nutrientët, oksigjeni i tretur (DO), nevoja biologjike për oksigjen (BOD), kthjelltësia e ujrave, klorofila a, foraminiferët bentosikë, ngarkesa bakteriologjike, përmbajtja e komponimeve organike toksike (pesticide, PAH, BTEX).

Në këtë artikull paraqitet aplikimi i metodave analitike bashkëkohore për përcaktimin e komponimeve të ndryshme organike toksike. Përcaktimi i pesticideve, poliarmatikëve (PAH), benzenit dhe homologëve të tij (BTEX), hidrokarbureve etj, në ujëra janë të një rëndësie të veçantë. Ata klasifikohen si prioritar për shkak se duke qenë kancerogë janë shumë të rrezikshëm për shëndetin. Për këtë qëllim është realizuar një procedurë me dy shkallë: së pari, ekstraktimi i komponimeve të ndryshme



dhe së dyti, analiza e përbërjes individuale cilësore dhe sasiore e ekstraktit. Për hapin e parë kemi aplikuar teknika të reja bashkëkohore të ekstraktimit të përshtatshme dhe praktike që harxhojnë shumë pak tretës dhe kohë dhe me kosto efektive: ekstraktimin në fazë të ngurtë (SPE) dhe mikroekstraktimin në fazë të ngurtë (SPME).

Hapi i dytë është përcaktimi i përbërjes individuale të pesticideve, PAH, BTEX, me anë të kromatografisë në fazë të gaztë me kolona kapilare me detektorë ECD dhe FID. Në krahasim me metodat klasike që kërkojnë një procedurë të gjatë analize dhe harxhojnë sasi të konsiderueshme tretësish organikë u realizua një procedurë të thjeshtë, pothuajse me një shkallë (SPME – GC), shumë e ndjeshme për të përcaktuar nivele gjurmë të komponimeve të ndryshme.

Kjo metodë u zbatua për të përcaktuar komponimet e mësipërme në kampione uji, të marrë në rajonin e Vlorës, që paraqet një mjedis të rrethuar nga deti dhe laguna si dhe kanale të shumtë që përshkojnë zonën, kryesisht në disa zona më të prekura nga veprimtaria e njeriut, si Laguna e Nartës, e Orikumit dhe Gjiri i Vlorës. Nuk u identifikuan PAH, por u identifikuan disa pesticide si lindan dhe izomerë të tij, DDT dhe metabolite të saj dhe HCB në sasi shumë të vogla. Në të njëjtin rezultat është arritur edhe analizat e kryera, duke përdorë metodë e ekstraktimit lëng – lëng, në departamentin e kimisë të FSHN të Tiranës.

Fjalë kyç: ekstraktim, mjedis, ndotës, SPE, SPME, gaskromatografi, pesticide, aromatik, BTEX.

I. Hyrje: Ndotësit organikë dhe pasojat që sjellin në mjedis.

Prezenca e ndotësve organikë në mjedis është një problem që ka shkaktuar një shqetësim të madh shoqëror dhe ka tërhequr vëmendjen e studiuesve. Shkarkimet e vazhdueshme të këtyre komponimeve kanë çuar në rritjen e koncentrimëve të tyre në ujëra

Këto komponime toksike që shkaktojnë ndotjen e ujërave dhe eutrofikimin e vazhdueshëm të tyre përbëjnë rrezik të madh jo vetëm për florën dhe faunën natyrore e ujërat nëntokësore, por edhe për të gjithë kulturat bujqësore, blegtorinë dhe vetë njeriun. Impakti i pranisë së lëndëve toksike në mjedisin ujor është mjaft i fuqishëm në kompromentimin e vlerave fiziologjike dhe shëndetësore. Në mënyrë të veçantë ndotja me pesticide e ujërave sipërfaqësore dhe nëntokësore që vjen nga përdorimi i tyre në bujqësi është një problem në mbarë botën. Kjo ka tërhequr vëmendjen dhe ka çuar në ndërmarrjen e programeve të monitorimit mjedisor [3, 4, 12]. Në mënyrë të veçantë:

Pesticidet: Përdorimi i pesticideve në bujqësi sjell ndotjen e ujërave sipërfaqësore dhe nëntokësore dhe ka çuar në praninë e tyre në mjedise të ndryshme. Për këtë arsye është rritur interesi për monitorime ambientale

për një numër të madh pesticidesh. Përbajtja e tyre në kampione të ndryshëm është në koncentrimet të vogla dhe në prani të interferencës të një numri të madh komponimesh. Për këtë arsye kërkohen metoda analitike shumë të ndjeshme për të bërë të mundur përcaktimin e tyre në nivele gjurmë. Mbetjet e pesticideve arrijnë ambientet ujore nëpërmjet rrjedhjes direkte, infiltrimit, ekspozimi i kontenerëve të boshatisur, larja e paisjeve, etj. Përcaktimi i përbërjes individuale të pesticideve përbën një detyrë të vështirë analitike, mbasi numri i tyre është shumë i madh [3, 4]. Duke patur parasysh shkallën e përdorimit, numri i tyre mund të arrijë 42 ose më shumë. Por sipas agjencisë së mbrojtjes së mjedisit EPA si prioritarë janë përcaktuar 16 pesticide.

Hidrokarburët aromatik policiklik PAH (Polycyclic Aromatic Compound): Nga pikpamja ambientale, janë nga komponentët më ndotës në ambient, për shkak të aktivitetit të tyre mutagenik dhe kancerogjen dhe vijnë në ambiente të ndryshme prej burimeve natyrore (djegia jo e plotë në temperatura të larta dhe proceset pirolitike të lëndëve të djegshme fosile si turba, qymyri dhe nafta) ose antropogjenike (emetimet në ambient si shkak i shkarkimeve të makinave, shtrimit të asfaltit rrezatimi i paventiluar dhe konveksioni i hapësirës së ngrohësve me kerozen [8, 9, 12]. 16 PAH, konsiderohen si prioritarë nga agjencia amerikane e mbrojtjes së mjedisit EPA (Environmental Protection Agensi

Benzeni dhe homologët e tij: Gazolina dhe nafta që kalon në ujëra dhe dhera prej rrjedhjeve nëntokësore nga depozitat apo shkarkimet e naftës si dhe ujërave shoqëruar të naftës, përbën një problem shqetësues mjedisor. Vlerësimi i këtyre ndotjeve bazohet në përcaktimin e benzolit dhe homologëve të tij: toluol, etilbenzol . p - , m - , o - ksilol, shkurt BTEX . Përcaktimi i këtyre komponimeve bëhet në kuadrin e njohjes së përbërjes së plotë hidrokarbure të naftave, benzinave, lëndës organike të tretur në ujë apo që ndodhet në shkëmbinj të sedimentarë. Por sot ka marrë rëndësi të veçantë përcaktimi i tyre në ujë, dhera dhe ajër, si komponime ndotës të mjedisit dhe shumë të dëmshëm për jetën e njeriut [7, 12]. Burimet kryesore të ndotjes në ambientin human janë trafiku dhe tymi i cigares. BTEX përdoren gjerësisht në prodhimin e bojërave, kauçuket sintetike dhe kimikatet bujqësore. BTEX janë kimikate të rrezikshme kancerogjene dhe neurotokike dhe klasifikohen si ndotës prioritarë nga Agjencia amerikane e Mbrojtjes së Mjedisit (EPA), në veçanti benzeni, i cili klasifikohet nga Agjencia ndërkombëtare e studimeve të kancerit IARC (International Agensi for Research on Cancer) si kancerogjen tek njerëzit. BTEX kalojnë edhe në organizmin e njeriut dhe prandaj mund të analizohen edhe në gjak, në ajrin e frymëmarrjes dhe urinë. Meqenëse nuk ka prodhim BTEX në urinë si rezultat i metabolizmit normal fiziologjik, gjetja e



këtyre komponimeve në urinë tregon për ekspozim të organizmit ndaj këtyre komponimeve

II. Metoda e punës eksperimentale analitike

2.1. Metodatat bashkëkohore të ekstraktimit të shpejtë

1. Metodatat klasike: Si metoda standarde, kërkojnë sasi të madhe kampioni, kohë të gjatë të përgatitjes së kampionit para koncentrimit final dhe sasi të madhe tretësish organikë. Për këtë arsye vitet e fundit janë bërë shumë përpjekje për të thjeshtuar përgatitjen e kampionit duke zvogëluar volumnin e tij, gjë që çon në zvogëlimin e kohës së analizës si dhe të sasisë së tretësve organikë që përdoren [4, 12].

2. Ekstraktimi në fazë të ngurtë SPE (Solid Phase Extraction) përbën një hap i rëndësishëm, si një metodë e shpejtë dhe që përdor sasi të vogla të tretësve organikë. Hapi i parë në metodën SPE është kalimi i matricës së lëngët nëpër një tub plastik (fishek) ose membranë të rrafshët (disk), që përmbajnë sorbent të fiksuar (shpërndarë) mbi një suport të veçantë, ku sorbohen komponimet organikë. Hapi i dytë është desorbimi i komponimeve të sorbuara në disk me anë të një tretësi të përshtatshëm në përputhje me vetitë fizike dhe kimike të komponimeve që na interesojnë [8, 9, 12]. Pajisja përbëhet prej një hinke kampioni me vëllim një litër, një elermajer me një vëllim një litër, një bashkuese vidhosëse, një mbajtëse disqesh prej tefloni, një mbështetëse filtruese prej tefloni dhe një sistem vakumi (figura 1.).

3. Mikroekstraktimi në fazë të ngurtë SPME (Solid Phase Micro- Extraction) është një teknikë e re akoma më e avancuar e përgatitjes së kampionit, shumë e dobishme në kiminë analitike, që eliminon përdorimin e tretësve organikë, e thjeshtë dhe që integron në një shkallë të vetme kampioniomin, ekstraktimin dhe injektimin e ekstraktit për analizë gaskromatografike [1, 2, 12]. Në vend të diskut apo fishekut të metodës SPE, në metodën SPME përdoret një fije fibre që shërben si suport që vishet me shtresë të një sorbenti i cili shërben si fazë e

palëvizshme (fig. 1). Desorbimi i komponimeve organikë bëhet në injektorin e gaskromatografit në temperaturë 250- 300°C.

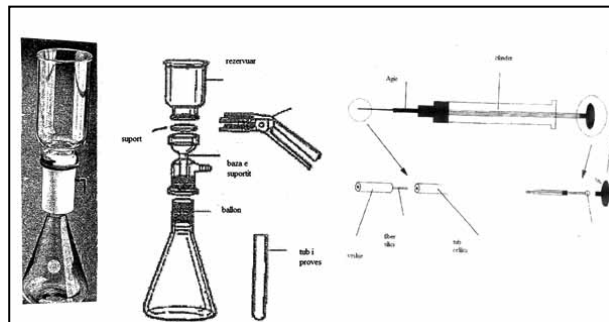


Figura 1. Paraqitje skematike e pajisjeve të ekstraktimit në fazë ngurtë SPE dhe SPME

2.2 Ekstraktimi dhe përcaktimi i pesticideve

Metodika e përcaktimit të pesticideve [12,15] përfshin marrjen e kampionit, ekstraktimin e pesticideve me anë të SPE ose SPME dhe analizën e përbërjes individuale të pesticideve prioritarë me anë të kromatografisë në fazë të gastë me detektorë ECD (Electron Capture Detector). Për pesticidet përdoret EMPORE DISK SDB - RPS me diametër 47 mm, i cili aktivizohet duke hedhur dy herë nga 5 ml aceton dhe thahet nën vakum 100 mbar. Pastaj shtohen 10 ml acetat etili, 10 ml etanol dhe 10 ml ujë i distiluar[5, 9]. Mikroekstraktimi në fazë të ngurtë (SPME) përdor fibra të veshur me polidimetilsiloksan (PDMS) 100 µm. Parametrat e SPME optimizohen për të fituar ekstraktim të mirë për të gjitha grupet e pesticideve: herbicide, insecticide, fungicide. Kampioni i ujit vihet në këto kushte: Shtohet kripë gjelle 15% dhe metanol <0,1%, shpejtësi vibrimi 960 rrot/min ; pH = 7 ; Koha e ekuilibrit: 45 min; Temperatura e ujit: temperaturë dhome (25 ± 2°C); Koha e desorbimit në injektor 10 min[4, 12]. Gaskromatograma përmban përbërjen individuale të 16 pesticideve prioritar (fig. 2) . Kushtet e analizës gaskromatografike: Aparati gaskromatograf HRGC 5160 me detektor ECD: back

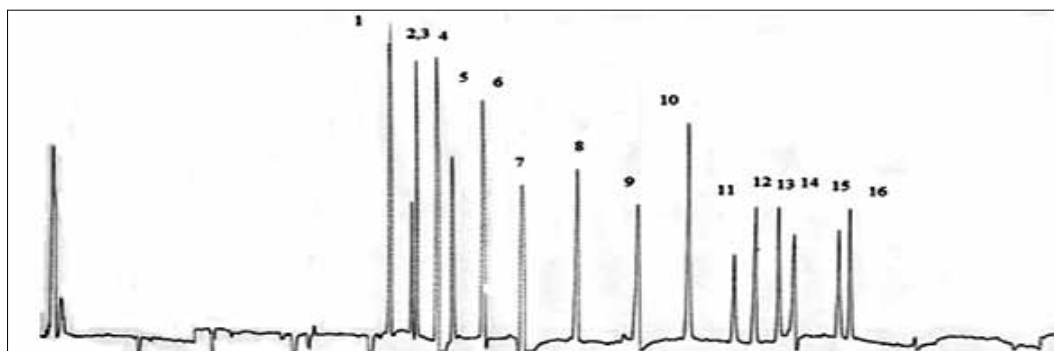


Fig. 2. Përbërja individuale e 16 pesticideve prioritarë: 1. α - BHC ; 2. β - BH ; 3. γ - BHC (lindan); 4. δ - BH; 5. heptaklor; 6. Aldrin; 7. heptaklorepoide; 8. endosulfan I; 9. DDE;



current (20), puls voltage (50 volt), puls ëidth (1 μ s); mode: CC (rrymë konstante). Kollona kapilare silici: ZB – 5 (5 % fenil, 95 % dimetilpolisiloksan), 30 m X 0, 25 mm; trashësia e fazës stacionare 0, 25 μ m. Gaz mbartës: He (99, 5 %); shpejtësia: 1, 5 ml/min, (presioni 100 KPa), make – up gas: Azot (99, 999%); shpejtësia 35 ml/min (presioni 40 Kpa), temperatura e injektorit 240°C, e detektorit 300°C, Temperatura e furrës (kollonës): me programim: temperatura fillestare 100°C (1 min), shpejtësia e programimit 5°C/min, temperatura finale 210°C (16 min); shpejtësia e dytë e programimit 3 °C/min ; temperatura e dytë finale 285°C (10 min).

2.3 Ekstraktimi dhe përcaktimi i hidrokarbureve poliaromatikë (PAH)

Metodika e përcaktimit të hidrokarbureve poliaromatikë (PAH) përfshin [12, 16] ekstraktimin me anë të një sistemi standard SPE duke përdorur një disk C- 18 DISC, i cili aktivizohet duke hedhur dy herë nga 5 ml acetone dhe thahet nën vakum 100 mbar. Pastaj shtohen 10 ml acetat etili, 10 ml etanol dhe 10 ml ujë i distiluar. Për ekstraktimin e kampionit nga uji, hidhen 500 ml ujë dhe vihet aparat nën vakum 200 mbar. Komponentet e absorbuara nga disku ekstrahohen duke shtuar tri herë nga 5 ml etilacetat nën vakum 200 mbar. Koncentrimi i provës bëhet në rrymë azoti [9, 12] deri në 100 μ l etil acetat dhe 1, 5 μ l injektohet në gazkromatograf në fazë të gaztë me kolona kapilare dhe detector FID. Gazkromatograma përmban përbërjen individuale të 13 PAH prioritarë (fig. 3).

Kushtet e analizës gazkromatografike: gazkromatograf Perkin Elmer 8410 me detektor FID; Sistemi i injektimit: me ndarje (split); Shpejtësia në splitter: 18 ml/min. Kolona kapilare silici: SPB-5 30 m x 0, 32 mm (5 % fenil, 95% dimetilpolisiloksan), trashësia e fazës stacionare 0,25 μ m ;gaz mbartës helium (Presioni 20 psi); gaz djegës hidrogjen (presioni 14 psi); gaz ndihmës ajër (20 psi 1, 4 at); temperatura e detektorit 300°C, e injektorit 300°C. Temperatura e kolonës (furrës) me programim: temperatura fillestare 80°C (2 min), shpejtësia e programimit 4°C, temperatura finale 300°C (20 min), koha e ekuilibrit 2 min.

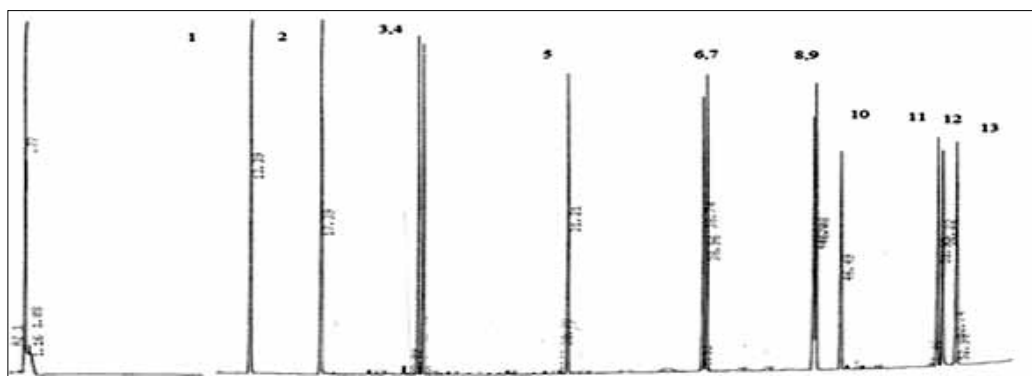


Fig. 3. Përbërja individuale e 13 PAH prioritarë: 1. Acenaftalen, 2. Fluoren, 3 Fenantren. 4. Antracen, 5 piren, 6. Benzo [a] antracen, 7. krizen, 8. Benzo (b) fluoranten, 9. benzo [k] fluoranten, 10. Benzo [a] piren, 11. Indenol [1, 2, 3 – cd] piren, 12. Dibenzo [a, h] antracen, 13. Dibenzo [a, h] antracen.

2.4 Ekstraktimi dhe përcaktimi i BTEX.

Puna analitike përfshin ekstraktimin e BTEX me anë të SPME dhe analizën e përbërjes hidrokarbure me anë të kromatografisë në fazë të gaztë. Fibra e SPME është e veshur me PDMS 100 μ m (polidimetilsiloxane). Në një flakon 40 ml hidhen 25 ml ujë si dhe copa e magnetit. Vendoset flakoni në një përzjerës magnetik dhe fiksohet me një kapëse. Gradohet përzjerësi magnetik për 1200 rrot/min. Shpohet septa e kapakut të flakonit me agjen e pajisjes SPME dhe fiksohet pajisja me një kapjëse. Agja duhet të vendoset rreth 1 cm poshtë septës. Ekspozohet fibra duke shtypur pistonin në pozicionin fundor duke e rrotulluar në drejtim të akrepave të sahatit . Fibra duhet të jetë e vendosur në hapësirën mbi kampion (HS) . Takohet kohëmatësi dhe matet koha e ekstraktimit prej 2 min. Tërhiqet fibra brenda agies dhe shkëputet pajisja SPME prej flakonit . Futet agja e SPME në injektorin e gaskromatografit. Niset analiza duke shtypur pistonin dhe duke e vendosur atë në pozicionin më të fundit (të ulët). Mbas 30 sek tërhiqet fibra brenda agies dhe largohet agja nga injektori. Kryhet ndarja me anë të analizës gaskromatografike [1, 7, 12] .

Për përcaktimin e përbërjes së BTEX me gaskromatografi me kollone kapilare [12] mund të përdoren dy variante. Varianti i parë: Aparati gaskromatograf: HRGC 5300 ; Detektori: FID EL 980; Injektori: split-splitless; raporti i ndarjes: 1:100 Kolona kapilare silici (fused silica): SUPELKO WAX 10, 30 m, 0, 32 mm, trashësia e fazës stacionare 0, 25 μ m . Gazet: Helium (mbartës) 1,58 ml, shpejtësia në split (B) 180 ml/min ; Hidrogjen (Presioni 0,7 atm) ; Ajër (Presioni 1

atm)

Temperaturat: Detektori 200°C; injektori 200°C ; kollona 45 - 50°C .

Radha e daljes: MTBE, alkool metilik, benzen, toluen, etil – benzen, p – ksilen, m – ksilen, o – ksilen.

Varianti i dytë:

Aparati gaskromatograf: HRGLC 5300 ; Detektori: FID EL 980; Injektori: split – splitless ; raporti i ndarjes:1:100

Kolona kapilare silici (Fused silica): TR B1, 30 m, 0, 32 mm, trashësia e fazës stacionare 1.0 µm

Gas mbartës: Helium . Gas djegës: Hidrogjen (presioni 0, 7 atm) . Gas ndihmës: ajër (presioni 1. 0 atm)

Temperatura e detektorit: 200°C . Temperatura e injektorit: 200°C. Temperatura e kolonës: 70°C .

Radha e daljes: Alkool metilik, MTBE, benzen, toluen, P - + m – ksilen, o – ksilen (fig 4.)

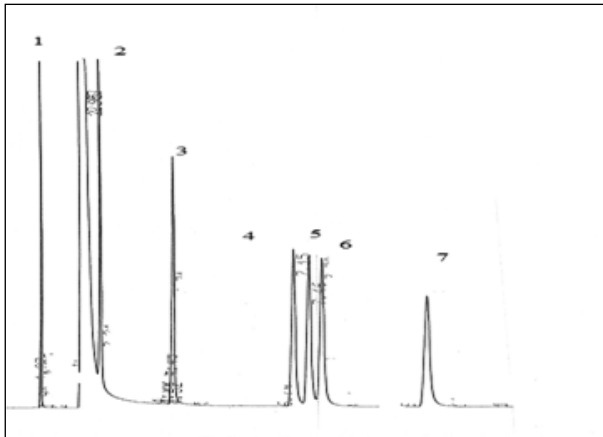


Figura 4. Gazkromatograma e një përzierje standarde të benzolit, homologëve të tij dhe MTBE, të realizuar me anë të kolonës kapilare Wax 10, qëndoret kryesisht për të ndarë izomerët p-, m- dhe o-ksilol: 1. MTBE, 2. Benzen, 3. Toluën, 4. Etil benzen, 5. p-ksilol, 6. m-ksilol, 7. o-ksilol.

III. Rezultate dhe diskutime

Metodikat e mësipërme u zbatuan për përcaktimin e përmbajtjes së pesticideve dhe PAH në kampione uji të marrë në zonën e Vlorës, në det dhe në laguna.

3. 1. Përshkrimi i zonës së marrë në studim.

Zona në studim përfshin Lagunën e Nartës, Lagunën e Orikumit dhe Gjirin e Vlorës.

Laguna e Nartës (Fig. 5), një nga lagunat më të mëdha dhe kryesore të Shqipërisë, me një sipërfaqe prej 45 km² dhe thellësi nga 0. 3 deri në 1 metër, lidhet me detin nëpërmjet dy kanaleve artificiale, Dajlani i Madh në veri dhe Dajlani i Vogël në jug, nëpërmjet të cilëve realizohet procesi i ujëkëmbimit me detin gjatë periudhave të baticave dhe zbatave. Laguna e Nartës shquhet për biodiversitet të lartë, me një faunë mjaft të pasur.

Burimin më të rëndësishëm potencial të ndotjeve kimike për Lagunën e Nartës e përbëjnë shkarkimet urbane të qytetit të Vlorës dhe të fshatrave përreth, Uzina e Sodë-PVC në Vlorë, gjatë funksionimit. Mbeturinat urbane janë një burim tjetër potencial i ndotjeve të lagunës. Shkarkimi i ujërave të zeza të vendbanimeve të reja përreth Lagunës, depozitimi të mbeturinave të ngurta urbane të qytetit të Vlorës si dhe mbeturinat e ngurta nga banorët që banojnë në afërsi përbëjnë një faktor ndotës për mjedisin e Lagunës. Moskryerja e shërbimeve për mirëmbajtjen e kanaleve të komunikimit me detin, mosrespektimi i rregullave të hapjes dhe mbylljes së Dajlanit dhe mënyrave të peshkimit dhe ndotjet urbane dhe bujqësore, kryesisht për shkak të urbanizimit të pakontrolluar të territoreve rreth Lagunës, bëjnë që gjendja ekologjike të jetë kritike në lidhje me eutrofikimin e saj [13].



Fig. 5. Laguna e Nartës dhe Orikumit

Laguna e Orikumit (Fig. 5), në pjesën jugore të Gjirit të Vlorës me sipërfaqe ujore rreth 150 ha dhe thellësi maksimale deri në 3 metra, lidhet me detin me dy kanale, nga të cilët njeri është hapur artificialisht, në pjesën lindore të Lagunës, pothuajse ngjitur me postobllokun e Bazës Ushtarake të Pashalimanit. Mjedi i ujit të Lagunës paraqitet me një florë të pasur në fundin e saj, por në dukje më e varfër sesa ajo e Lagunës së Nartës, gjithashtu edhe me një faunë mjaft të pasur. Burimin më të rëndësishëm



potencial të ndotjeve për Lagunën e Orikumit e përbën baza detare e Pashalimanit, e cila shtrihet në afërsi të drejtpërdrejtë me bregun perëndimor të saj.

Gjiri i Vlorës, në jug të Shqipërisë, që përfaqëson kufijtë natyror ndërmjet detit Adriatik e Jon, është një gji gjysmë i mbyllur me një këmbim të kufizuar të ujërave me detin Adriatik. Si rezultat i keqmenaxhimit, në det janë shkarkuar sasi të konsiderueshme mbetjeve, në mënyrë të drejtpërdrejtë ose nëpërmjet depozitimit të lumenjve e atyre atmosferike. Qarkullimi i ujit në gji shpesh është i kufizuar dhe aktivitetet e transportit detar rrisin nivelin e ndotësve në to ku përmendim vajërat, metalet gjurmë, nutrientët dhe komponimet organometalike. Përbërja natyrore e ujërave mund të ndikohet edhe nga ndotja humane si rezultat i shkarkimit të mbetjeve të lëngëta nga zonat përreth nëpërmjet kanalit hyrës, shkarkimet urbane, shkarkime të ujërave të zeza dhe ndërtimet e shumta pa kriter[12].

3.2 Marrja e mostrave

Për lagunën e Nartës u zgjodhën 6 stacione të marrjes së mostrave, ndërsa për lagunën e Orikumit u zgjodhën 5 stacione. Stacionet e marrjes së mostrave janë zgjedhur në mënyrë të tillë që të bëjnë një vlerësim më të mirë të situatës së përgjithshme të lagunave dhe për të vlerësuar burimet e mundshme të ndotjes. Për secilën lagunë u vendos edhe një stacion referues në det, në një zonë në afërsi të drejtpërdrejtë me kanalet e komunikimit të lagunave me detin. Stacionet detare u konsideruan si stacione referuese për vlerësimin e shkallës së ndotjeve të mjedisve të lagunës (në krahasim me mjediset detare përkatëse).

3.3 Rezultatet dhe diskutimi

Vlerësimi i cilësisë së ujërave me anë të përcaktimit të përmbajtjes së komponimeve organike toksike sipas metodikave të përshkruara më sipër u krye në kuadër të përcaktimit të të gjithë kompleksit të indikatorëve të ndotjes së mjedisit. Për vlerësimin paraprak të cilësisë së ujërave si dhe për të krijuar një ide të përgjithshme në lidhje me ndotjen e tyre (duke përcaktuar në këtë mënyrë pikat më të ndotura të cilat iu nënshtruan studimeve më të plota), u kryhen matje të drejtpërdrejta në fushë me anë të të pajisjeve portabël: matja e pH dhe temperaturës kryhet me pH metër; matja e nutrientëve, amoniumit N-NH_4^+ , fosfateve, pH dhe e potencialit redoks E (mV), lënda e ngurtë në suspension (TSS), oksigjeni i tretur DO, nevoja biologjike për oksigjen BOD, vlerësimi i ndotjes së mjedisit me anë të foraminifereve bentosikë, monitorimi mikrobiologjik që përfshin përdorimin e treguesve bakteriologjikë si përcaktimi i ngarkesës

bakteriologjike [12, 17]: Coliforme, *Eskierikia Coli*, spektokokut fekal, etj, përcaktimi i kthjelltësisë së ujërave [12, 18] me turbidimetër dhe me diskun Secchi [12, 18], përmbajtjes së klorofilës a [12, 18]. Për studimin e cilësisë së ujërave, krahas treguesve të mësipërm u krye edhe studimi i komponimeve organike toksike si pesticideve klororganikë, PAH, BTEX.

Për përcaktimin e përmbajtjes së pesticideve klororganikë dhe PAH në ujërat e Gjirit të Vlorës, kampionet u morën gjatë viteve 2011, 2012, 2013 afër vendeve të shkarkimit të ujërave të kanaleve, të cilat sjellin komponimet organike si dhe në largësi nga këto vende, ku siç pritet, koncentrimi i tyre është shumë i vogël për shkak të hollimit. Me anë të kromatografisë në fazë të gaztë me detektor ECD konstatohet prania e pesticideve të ndryshëm në ujërat në rajonin e Vlorës [12, 15]. Përmbajtje të larta të pesticideve u gjetën sidomos në kanalet e derdhjes së ujërave në Nartë dhe kripa Panaja, në mënyrë të veçantë heptaklor dhe heptaklor epoxide. Në sasi më të vogla u identifikuan α -BHC dhe në sasi akoma më të vogla 4, 4'-DDD. Në kampione të tjerë si Laguna Orikum, Gjiri i Vlorës (Sazan-Karaburun – Triport, Karaburun (Rezervati i peshkut), zona Dhërmi – Himarë, lumi Seman prania e komponimeve të mësipërme u gjet në nivele gjurmë të pavlerësueshme nga ana sasiore. Në përgjithësi, në mostrat e studiuara u dedektuan rregullisht në sasi më të madhe lindani dhe izomerët e ti, DDT dhe metabolitët e saj dhe HCB. Prezenca e pesticideve klor-organike ishte si pasojë e përdorimeve të mëparshme të tyre për qëllime bujqësore, si rrjedhojë e prurjeve të reja nga shpëlarjet e tokave bujqësore dhe nga mos menaxhimi i mbetjeve dhe stokeve të pesticideve klor-organike pas viteve '90. [12, 13]. Një faktor i rëndësishëm dhe me ndikim të dukshëm janë lëvizjet e rrymave detare si brenda Gjirit të Vlorës, në detin Adriatik dhe në detin Jon. Nivelet e gjetura për pesticidet klor-organike janë të krahasueshme me nivelet e raportuara për studime të ngjashme në Detin Adriatik dhe Detin Jon. Përmbajtja e komponimeve organike toksike varet nga shumë faktorë si stina, klima, ndryshimet infrastrukturore, gjë që kërkon një monitorim sistematik. Nga ana tjetër, duke qënë se gjatë kalimit të pesticideve në organizmat detare, peshk etj, ato koncentrohen në këto organizma dhe duke qënë në përqëndrimi më të mëdha ato mund të vlerësohen më lehtë me metodat analitike. Prandaj studimi i përmbajtjes së këtyre komponimeve edhe në këto organizma e plotëson më mirë tablonë e gjendjes mjedisore.

Niveli mesatar i totalit të pesticideve klor-organike në mostrat e studiuara ishte respektivisht 18.9 ng/g, 12.0 ng/g, 15.1 ng/g dhe 7.1 ng/g. Niveli maksimal ishte për mostrën saragua të marrë në Gjirin e Vlorës me 31.2 ng/g. Nivelet më të ulëta të ndotjes ishin për mostrat karkalec deti i egër me 1.62 ng/g. Heptaklori dhe lindani gjenden thuajse në të gjitha mostrat e marra në analizë.

Kampionet e mësipërm u analizuan edhe për përcaktimin e PAH [12]. Me anë të kromatografisë në fazë të gaztë me kolona kapilare me detektor FID nuk u përcaktuan sasira të vlerësueshme të PAH. Sipas metodikës së përdorur, mund të thuhet mungesa e tyre të paktën mbi një prag minimal të papërcaktuar nga ana jonë. Por mund të thuhet me siguri mungesa e tyre në sasi të konsiderueshme.

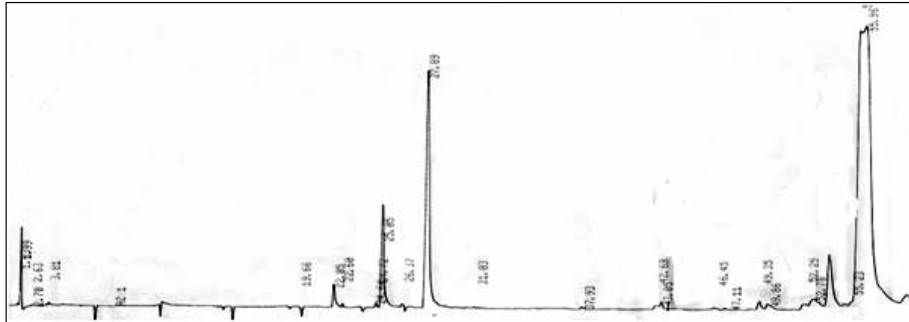


Figura 6. Pesticidet e identifikuar në një kampion uji në lagunën e Nartës, ku mbizotëron heptaklorepoksidi dhe më pak heptaklor.

Në fakt, nuk ka studime deri tani që të konfirmojnë praninë e tyre ose jo në ujërat e zonës në studim. Nga ana tjetër metoda e përdorur nuk është më e përshtatshme, sepse detektori FID nuk është selektiv për këto komponime, në krahasim me HPLC dhe MS. Megjithatë profilet gazkromatografik mund të përdoren si "fingerprint" për të krahasuar tipin e ndotjeve organike të tretura në ujë (fig. 7).

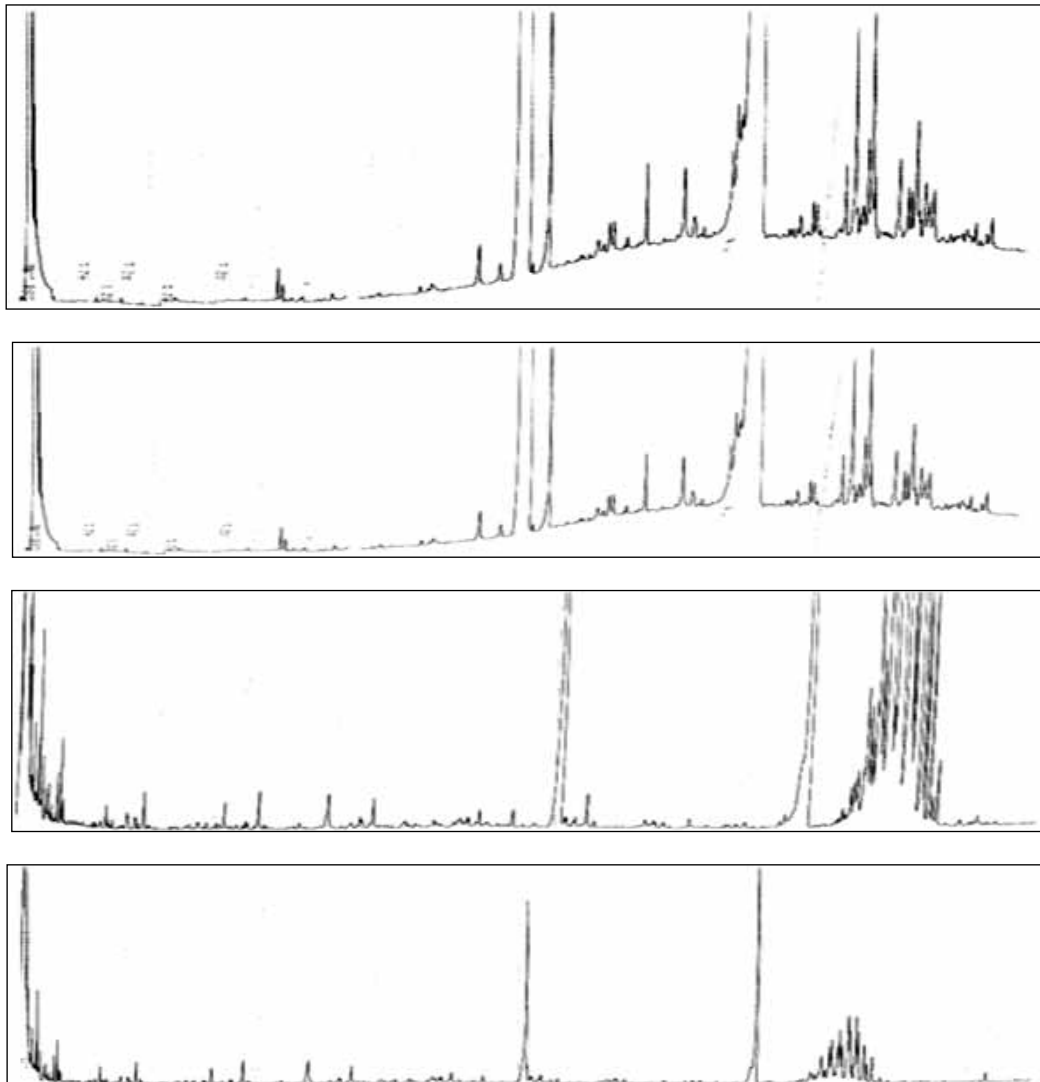


Fig. 7. Krahasimi i profileve gazkromatografikë të PAH për kampionet Narta, Kripa Panaja, kanali i madh (derdhje), kanali i shkarkimeve të birrës Norga.



IV. Konkluzione e rekomandime

- Metodat bashkëkohore të ekstraktimit (SPE dhe SPME) dhe përcaktimit të përbërjes individuale të tyre me anë të kromatografisë në fazë të gaztë, u realizuan me sukses dhe u zbatuan për vlerësimin e gjendjes së ndotjes mjedisore të ujërave në rajonin e Vlorës.
- Për studime mjedisore kërkohet një monitorim sistematik mbasi shpërndarja e tyre në ujërat në kohë dhe në hapësirë është shumë e ndryshueshme dhe ndikohet nga shumë faktorë
- Studimet mjedisore do të jenë më të plota dhe të sigurta në qoftë se komponimet organike toksike përcaktohen edhe në organizmat detarë, kjo mbasi edhe ndjeshmëria e metodave analitike është më e madhe.
- Përmbajtje të larta të pesticideve u gjetën sidomos në kanalet e derdhjes së ujërave në Nartë dhe kripa Panaja, në mënyrë të veçantë heptaklor dhe heptaklor epoxide . Në sasi më të vogla u identifikuan α -BHC dhe në sasi akoma më të vogla 4, 4'-DDD . Në kampione të tjerë si Laguna Orikum, Gjiri i Vlorës (Sazan-Karaburun – Triport, Karaburun (Rezervati i peshkut), zona Dhërmi–Himarë, lumi Seman, prania e komponimeve të mësipërme u gjet në nivele gjurmë të pavlerësueshme nga ana sasiore.
- Me anë të kromatografisë në fazë të gastë me kolona kapilare me detector FID nuk u përcaktuan sasira të vlerësueshme të PAH. Megjithatë profilet gazkromatografik mund të përdoren si "fingerprint" për të krahasuar tipin e ndotjeve organike të tretura në ujë.
- Për përcaktimin e PAH është më e përshtatshme të përdoret HPLC dhe GC- MS; gjithashtu për një përcaktim më të sigurtë të komponimeve organike toksike të përdoret GC-MS.
- fusha e përcaktimeve edhe për komponime të tjera si fenole, acide yndyror, BTEX si dhe përdorimi i ekstraktimit na fazë të ngurtë SPME.
- Fusha e përcaktimeve mund të zgjerohet edhe për komponime të tjera si fenole, acide yndyror, BTEX

Literatura:

Jansz Pawlyszyn. Solid phase microextraction. Theory and practice. WILEY – VCH. 1997.

Jansz Pawlyszyn, Barbara Pawlyszyn, Michall Pawlyszyn. Solid phase microextraction. The chemical educats . Vol. 2. Nr. 4. 1997.

Joannis K. Konstantinon, Dimitra G. Hella, Triantafyllos Albanis. The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review of occurrence and levels. Environmental Pollution . XX (2005) . 1-16.

Dimitra Llambropoulou, Vasilikas A. Sakkas, Dimitra G. Hela, Triantafyllos Albanis. Application of of solid - phase microextraction in the monitoring of priority pesticides in the Kalamas river (N. W Grecce) . Journal of chromatography A, 963 (2002) 107 – 116.

T. A. Albanis, D. G. Hela . Monitoring of pesticide residues and their metabolites in surface and underground waters of Imatha (N. Greece) by means of solid phase extraction disk and gaschromatography . Journal of chromatography A. 823 (1998), 59-71.

Stephan J. Crook . The application of solid phase microextraction to pesticide residue analysis. The Royal Societyof Chemistry. Chromatography . Monograph. Rogar M. Smith series editor. 1999.

Ingrida Seduikiene, Vida Vickockaste, Rolands Kazlaukas. Solid phase microextraction of volatile aromatic hydrocarbons from soils.

W. Kanchanamayoon and N. Tatrakin . Determination of polyaroamtics hydrocarbons by solid phase extraction and gaschromatography . World Journal Chemistry 3(2) 51-54 . 2008.

R. M. Mare, F. Borruel. Solid phase extraction of polycyclic aromatic compounds. Journal of chromatography A, 885 (2000), 273-290.

J. Beltrau, F. I. Lopez F. Hernandez. Solid phase microextraction in pesticide residue analysis . Journal of chromatography A, 885 (2000) 389- 404.

Hirouiki Kataoka, Heather L. Lord, Jansz Powlunszin. Application of solid phase microextraction in food



- analysis. *Journal of Chromatography a* 880 (2000), 35-62.
- B. Shkurtaj, P. Kotori, A. Çullaj, T. Albanis, M. Shehu, V. Kalluci, L. Hasani, V. Hasanaj, V. Çako, M. Muço, S. Kane, E. Kicaj: Zhvillimi dhe zbatimi i metodave analitike për vlerësimin e ndotjes së mjedisit nga substancat toksike në ujrat sipërfaqësor, nëntokësor dhe të pijshëm në rajonin e Vlorës. Projekt në kuadrin e Programit Kombëtar për Kërkim e Zhvillim (PKKZH): Biodiversiteti dhe Mjedis. Vlorë 2010 – 2014.
- Laguna e Nartës. Pasuri natyrore në rrezik. Punime të referuara në seminarin kombëtar, Tiranë 29 Prill 1999.
- [4] APHA/AWWA/WPCF. (1995): Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water 19th Edition, American Public Health Association
- A. Nuro, E. Marku, B. Shkurtaj, M. Shehu, N. Mucollari. Studimi i niveleve të ndotësve klor organik me teknikën GC/ECD në mostra të ujit të detit. *Buletini Shkencor i Universitetit I. Qemali*. nr. 1 volumi. 2-2013.
- N. P. Petridis, V. A. Sakas, T. A. Albanis. Determination of priority PAH in *Ëater* samples based on SPE and gas chromatography coupled to mass spectrometry.
- V. Hasanaj, E. Kicaj, R. Cercizi, A. Xhuvli. Studimi mikrobiologjik i mjediseve ujore në rajonin e Vlorës. *Buletini Shkencor i Universitetit I. Qemali*. nr. 1 volumi. 2-2013.
- [12] V. Çako, E. Zhuri, F. Babani, M. Shena. Characterization of turbidity of waters of Burtinti Lake and Saranda Coast. *Buletini Shkencor i Universitetit I. Qemali*. nr. 1 volumi. 2-2013.