

PRANIA E DISA NDOTËSVE ORGANIKË NË MOSTRAT E UJIT TË LUMIT ERZEN

NURO A., MARKU E., MURTAJ B.

Universiteti i Tiranës, Fakulteti i Shkencave të Natyrës, Departamenti i Kimisë

e-mail: aurel.nuro@fshn.edu.al

Përmbledhje

Qëllimi i studimit është vlerësimi i niveleve për disa ndotës organikë në mostra uji të marra nga Lumi Erzen. Zona ujëmbledhëse e Lumit të Erzenit është mjaft e gjerë, e cila është përdorur dhe vazhdon të përdoret për qëllime urbane, industriale dhe bujqësore. Pas viteve 90' kjo është një nga zonat më të ndotura të vendit tonë për shkak të rritjes të numrit të industrive në këtë zonë dhe me hedhjen e mbeturinave urbane pranë këtij ekosistemi. Mostrat e ujit janë marrë në gjashtë stacione, për një periudhë tetë mujore, nëntor 2014 – prill 2015. Frekuenca e marrjes të mostrave ishte çdo dy muaj. Analiza për pesticidet klor-organikë (sipas metodës EPA 8081) dhe poliklor bifenileve (7 PCB marker) është realizuar me teknikën e gaz kromatografisë me kapje elektronesh. Kollona kapilare Rtx-5 dhe dedektori ECD u përdor për ndarjen e komponimeve të kloruara dhe dedektimin e tyre. Analiza e PAH (sipas metodës EPA 525) dhe BTEX është realizuar me teknikën gaz kromatografike me jonizim në flakë. Kollona kapilare VF-1ms dhe dedektori FID u përdor për ndarjen e hidrokarbureve dhe dedektimin e tyre. Ndotësit organikë u dedektuan në të gjitha stacionet, për të katër periudhat. Nivelet më të larta i takojnë stacionit pranë grykëderdhjes të lumit për shkak të pjerrësisë të vogël që ka lumi dhe ndikimit të zonave urbane.

Abstract

Purpose of this study is evaluation of concentrations for some organic pollutants in water samples of Erzeni River. The basin area of the River Erzen is wide. It has been used and continues to use for urban, industrial and agricultural purposes. After 90' this is one of the most polluted areas of our country due to the growth of industries in the area and the discharging of urban wastes near this ecosystem. Water samples were taken at six stations, for a period of eight month, november 2014 - april 2015. The frequency of sampling was every two months. Analysis of organochlorinated pesticides (according to Method EPA 8081) and polychlorinated biphenyls (7 PCB markers) were realized with the technique of gas chromatography with electron capture detector. RTX-5 capillary column and detector ECD was used for the separation and detection of organochlorinated compounds. Analysis of PAH (according to Method EPA 525) and BTEX was performed by gas chromatography technique with flame ionization detector. VF-1ms capillary column and FID detector was used for the separation and detection of hydrocarbons. Organic pollutants were detected for all stations, in four periods. The highest levels were for the river mouths station due to the small slope of the river and for the reason that river is most affected by urban areas near it.

Fjalëkyçe: Pesticidet klororganike; PCBs; PAH; BTEX; Lumi Erzen; GC.

Hyrje

Shqipëria përshkohet nga një rrjet i dendur lumenjsh, të cilët në rrjedhjet e sipërme kanë karakter malor me rrjedhje të shpejtë dhe forcë të madhe erozive, kurse në rrjedhjet e poshtme kanë karakter fushor. Lumenjtë rrjedhin në drejtime të ndryshme dhe përfundojnë në Detin Adriatik ose në Detin Jon. Disa nga lumenjtë më të rëndësishëm të vendit tone janë: Drini (285 km), Buna (44 km), Mati (115 km), Lumi Shkumbin (181 km), Semani (281 km), Vjosa (272 km), Erzeni (108 km), etj.

Erzeni bën pjesë në lumenjtë e vegjël të vendit. Ai ka nje pellg ujëmbledhës prej 760 km², lartësi mesatare 435 m dhe një pjerresi prej 6%. Erzeni buron në afërsi të qafës së Rinasit në Malësinë e Shëngjinit në kuotën e 1350 m mbi nivelin e detit. Para se të futet në grykën e Skoranës, Erzeni merr disa burime që përbejnë ushqimin kryesor të tij sidomos në periudhën më të thatë të vitit. Në vazhdim të rrjedhës pjerrësia e shtratit zvogëlohet dhe lugina fillon të zgjerohet nga fshati Pjeshkaj e deri në grykëderdhje në Detin Adriatik, në Gjirin e Lalzit. Pellgu ujëmbledhës i Erzenit në rrjedhën e sipërme është malore tepër i thyer. Prurja mesatare shumë-vjeçare e Erzenit në grykëderdhje është 18 m³/s. Koefiçenti i rrjedhjes për të gjithë pellgun e Erzenit është 0, 51.

Ujërat sipërfaqësore të Erzenit përfaqësojnë 69 %, ndërsa ujërat nëntokësorë 31% të rrjedhës ujore vjetore. Erzeni dallohet për erozion dhe prurje në sasi të madhe të lëndës të ngurtë prej rreth 102 kg/sek, prandaj ai është një lumë i turbullt (5640 gr/m³) që çon në shkarkime të mëdha të aluvioneve pezull (4180 ton/km²/vit). Ujërat e Erzenit përdoren gjerësisht për ujitje. Në pjesën e poshtëme të tij në Ndroq është ndërtuar kanali ujitës (Ndroq – Collak - Shijak) i rëndësishëm për të gjithë sipërfaqjet bujqësore të kësaj zone (Cullaj, *et al* 2005).

Qëllimi i studimit është vlerësimi i niveleve për ndotësit organikë në mostra uji të marra nga Lumi Erzen. Zona ujëmbledhëse e Lumit të Erzenit favorizon grumbullimin e një zone mjaft të gjerë e cila përdoret për qëllime urbane, industriale dhe bujqësore. Përdorimi i pesticideve klor-organikë në vëndin tonë para viteve 90', shpëlarja e tokave bujqësore dhe qëndrueshmëria e tyre janë faktorët kryesorë që ndikojnë në prezencën e pesticideve klor-organike në mostrat e ujit të lumit të Erzenit. Derdhjet urbane, derdhjet e industrive, serviseve të makinave, etj në mënyrë të patrajtuar rrit mundësinë e niveleve të larta të ndotësve të tjerë si fenole, PAH, PCB, BTEX, MTBE, etj.

Materiali dhe metodat

2. 2. Marrja dhe transportimi i mostrave

Mostrat e ujit u morrën me ndihmën e enëve të teflonit në 6 stacione të ndryshme të Lumit të Erzenit. Metodika për marrjen e mostrave është marrë sipas UNEP/MED Wg. 128/2, 1997. Janë marrë për analizëmostra në 6 stacione,

për një periudhë tetë mujore me frekuencë çdo dy muaj, nëntor 2014 – prill 2015. U transportuan dhe u ruajtën në shishe tefloni në temperaturë +4°C.

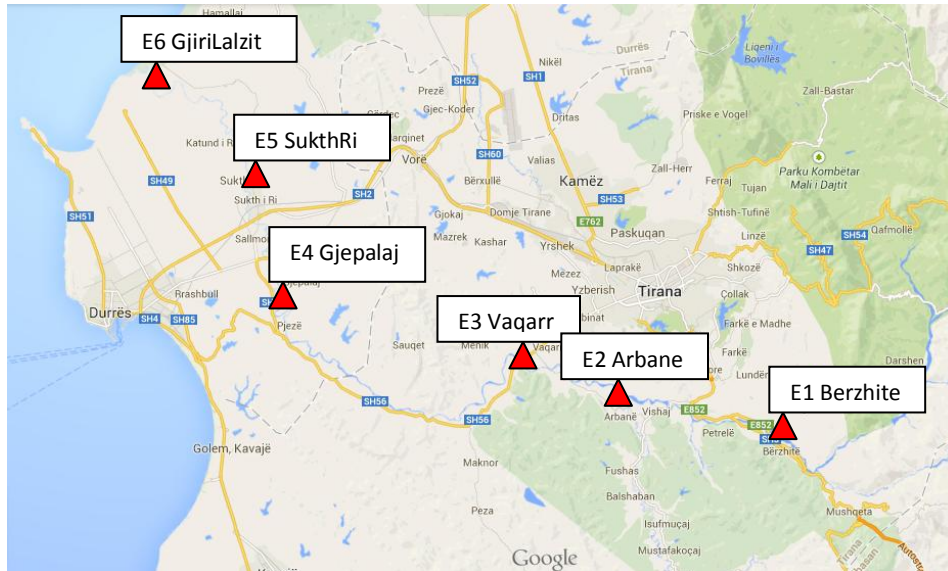


Figura 1. Marrja e mostrave në Lumin Erzen, Nëntor 2014 – Prill 2015

Analiza e ndotësve organikë në mostrat e ujit

a. Përcaktimi i **pesticideve klor-organike** (20 individë sipas EPA 8081) dhe **7 PCB markers** u përcaktuan njëkohësisht në mostrat e ujit. Për përcaktimin e ndotësve klor-organike u morrën 1L mostër uji nga stacionet e Lumit Erzen u hodh në një hinkë ndarëse ku u shtuan 40 ml n-Hekzan si solvent 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 ujit u kaluan në kollona florisili. 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.

Eluati u avullua duke përdorur Kuderna-Danish deri në 2 ml dhe u injektua në aparatin e gaz kromatografit HP 6890 Series II të pajisur me dedektor ECD. Ndarja e pesticideve klor-organike dhe PCB u realizua në kollonën Rtx-5 me përmasa 30m x 0.25mm x 0.25um. Përzierja standarde EPA 8081 e pesticideve klor-organike u përdor për kalibrim me tre pika kalibruese 0.05, 0.1 dhe 0.25 ppm. PCB me përzierje standarde të shtatë markuesve u përdor për kalibrim me tre pika kalibruese 0.05, 0.1 dhe 0.25 ppm. Parametrat e punës të injektorit, furrës dhe dedektorit 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 (Safe, 1994; Schantz *et al*, 1993).

b. Për përcaktimin e **PAH** u morrën 1L mostër uji nga stacionet e Lumit Erzen dhe u hodh në një hinkë ndarëse ku u shtuan 40 ml n-Hekzan si solvent 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. Solventi u avullua duke përdorur Kuderna-Danish deri në 2 ml dhe u injektua në aparatin e gaz kromatografit Varian 450 të pajisur me dedektor FID. Ndarja e PAH u realizua në kollonën VF-1ms me përmasa 30m x 0.33mm x 0.25µm. Përzjerja standarte e PAH sipas EPA 525 u përdor për kalibrimin e aparatit për përcaktimin e këtyre komponimeve në mostra uji (Gustavson *et al*, 1997; Hartman, *et al* 2004; Nuro, *et al* 2014).

c. Për përcaktimin e **BTEX** u morrën 5 ml mostër uji nga stacionet e Lumit Erzen në një shishe SPME me vëllim 10 ml. Shishet janë të pajisura me tapë tefloni të përshtatshme për analizën e tyre me anë të teknikës Head-space. Shiringa manuale e SPME e pajisur me fibër PDMS (Polydimethyl siloxane) 100 µm futet nëpërmjet tapës të teflonit në pjesën e sipërme të mostrës. Shishja vendoset në një Banjo Mari në temperaturë 50°C për 90 minuta. Pas procesit të adsorbimit shiringa transferohet në aparatin e gaz kromatografit Varian 450 të pajisur me dedektor FID ku realizohet injektimi i tyre (procesit i desorbimit në 280°C për 10 sekonda). Ndarja e BTEX u realizua në kollonën VF-1ms me përmasa 30m x 0.33mm x 0.25µm (USEPA, 2009; Menendez *et al*, 2000; Ho-Sang Shin 2012; Nuro, *et al* 2014). U përdor përzjerje standarte e individëve të BTEX. U optimizuan kushtet e punës për përcaktimin e tyre me HS-SPME/GC/FID në mostra uji.

Rezultatet dhe diskutime

Analiza e ndotësve organikë në mostrat e ujit të Lumit Erzen u realizua në katër periudha, Nëntor 2014, Janar, Mars dhe Maj 2015. Ndotësit organikë të studjuar ishin pesticidet klor-organike dhe mbetjet e tyre, PCB, PAH dhe BTEX. Të dhënat e gjetura për pesticidet klor-organike dhe PCB janë dhënë në ug/L ndërsa për PAH dhe BTEX në ug/L.

Figura 2 paraqet totalin për pesticidet klor-organike në mostrat e ujit të Lumit Erzen. Niveli më i lartë ishte për mostrën E 6, Nëntor 2014 me 40.08 ug/L, kurse niveli më i ulët ishte për mostrën E6, Janar 2015 me 2.13 ug/L. Niveli mesatar i pesticideve klor-organike në stacionet e studjuar ishte 11.16 ug/L. Bie në sy fakti se mostra me nivel më të ulët dhe ajo me nivel më të lartë janë në të njëjtin stacion, kjo është e lidhur me gjëndjen e momentit të mostrës por dhe me vëllimin e ujit në periudhën e marrjes të mostrave respektive. Duhet thënë se

mostrat e analizuarra për muajin Nëntor 2014 ishin më të ndotura e më pas tyre vijonë mostrat e Maj 2015. Kjo duhet të jetë e lidhur me prurjet e ujit nëlumë ose për shkak tështimit të ndotjeve pikësore në zona të caktuara të tij. Vihet re një shpërndarje e njëjtë e pesticideve klororganike. Kjo sepse burimi i ndotjes në ujin e Lumit Erzen është i njëjtë. Shpejtësia e lëvizjes të ujit dhe burimet pikësore ndikojnë në sasi të gjetura në stacione të ndryshme. Figura 3 paraqet profilin për pesticidet klor-organike në mostrat e ujit të Lumit Erzen,. Vihet re një profil i ndërtuar nga HCH, Heptaklor, Aldrinat dhe metabolitët e DDT që u gjetën thuajse në të gjitha mostrat në nivele më të larta. Kjo është e lidhur me përdorimet e mëparshme të këtyre komponimeve për qëllime bujqësore por edhe me kiminë e secilit individ (kryesisht me qëndrueshmërinë dhe tretshmërinë e pesticideve të studjuar në mostrat e ujit).

Në Figurën 4 është paraqitur totali për PCB-të në secilën nga mostrat e ujit të Lumit Erzen në katër periudha, nëntor 2014, janar, mars dhe maj 2015. Niveli më i lartë u gjet për mostrën E6, nëntor 2014 me 42. 28 ug/L ndërsa më e ulta për mostrën E3, nëntor 2014 ku nuk u dedektuan PCB. Duhet thënë që Lumi Erzen në pjesën e parë të tij ka një pjerrësi më të lartë ku dhe shpejtësia e lëvizjes të ujit është më e shpejtë ndërsa në pjesën e dytë të tij shpejtësia e lëvizjes të ujit është më e vogël. Kjo është dhe një nga arsytet që stacioni E 6 është më i ndotur. Një arsye tjetër është ndikimi më i madh i qëndrave urbane dhe industrive në këtë pjesë të lumit. Vihet re një shpërndarje e njëjtë e PCB për secilën nga mostrat dhe për secilën nga periudhat e marra në analizë. Kjo është e lidhur me burimin e njëjtë të këtyre ndotësve në ujin e Lumit Erzen. Nivelet më të larta i takojnë PCB 28, një konxhenier volatil si dhe PCB 52 (Figura 5). Bien në sy në disa mostra niveli i lartë i gjetur për PCB 209, një konxhenier i rëndë. Kjo është e lidhur kryesisht me derdhjet pa kriter thuajse në të gjithë rrjedhën e ujit të mbetjeve vajore të industrive dhe bizneseve mekanike.

Në figurën 6 është dhënë totali për PAH-të në secilën nga mostrat e ujit të Lumit Erzen për periudhat nëntor 2014, janar, mars dhe maj 2015. Niveli më i lartë i 16 PAH-ve të studjuara ishte për mostrën E6, mars 2015 me 1. 64 ug/L. Niveli më i ulët ishte për mostrën E5 në nëntor dhe maj. Niveli më i lartë i PAH u gjet për muajin mars 2015 e më i ulët për muajin maj 2015. Kjo është e lidhur me sasinë e prurjeve të lumit dhe rreshjeve. Sasi të mëdha të tyre hollojnë matricën por njëkohësisht rritin dhe prurjet si pasojë e gryerjeve më të mëdha. Ka shpërndarje të njëjtë të PAH-të në mostrat e ujit të Lumit Erzen. Në të gjitha mostrat e analizuarra vihet re dedektimi i Acenaftalenit, Fenantrenit dhe Pirenit. PAH-të e tjera thuhet se nuk u gjetën në asnjë nga mostrat e analizuarra (Figura7). Kjo është e lidhur me origjinën e njëjtë të këtyre komponimeve. Kjo vjen përgjithësisht për shkak të derdhjeve të drejtpërdrejta të mbetjeve industriale, mekanike e urbane në Lumin Erzen. Ndikimi i rrugës automobilistike mund të jetë një arsye për PAH-të e dedektuara.

Në Figurën 8 jepet totali për BTEX në secilën nga mostrat e ujit të Lumit Erzen. Niveli më i lartë ishte për mostrën E4, mars 2015 me 0.63 ug/L. Muaji më i ndotur ishte Mars 2015. Shpërndarja për BTEX në mostrat e ujit të Lumit Erzen varet nga sasia e prurjeve të ujit ku në muajt më të lagësht nivelet janë më të larta. Nivelet më të larta i takojnë Benzenit dhe Toluenit. Ksilenet dhe Etilbenzeni thuhet nuk u dedektua në asnjë nga mostrat e analizuar. Në Figurën 9 jepet profile për BTEX në mostrat e ujit të Lumit Erzen. Vihet re një profili ndërtuar nga Benzeni > Toluen > p-Ksilen. Nivelet dhe shpërndarja e BTEX është e lidhur me origjinën e njëjtë të këtyre komponimeve. Origjina e tyre është kryesisht nga derdhjet urbane, industriale dhe ndikimi i rrugës automobilistike.

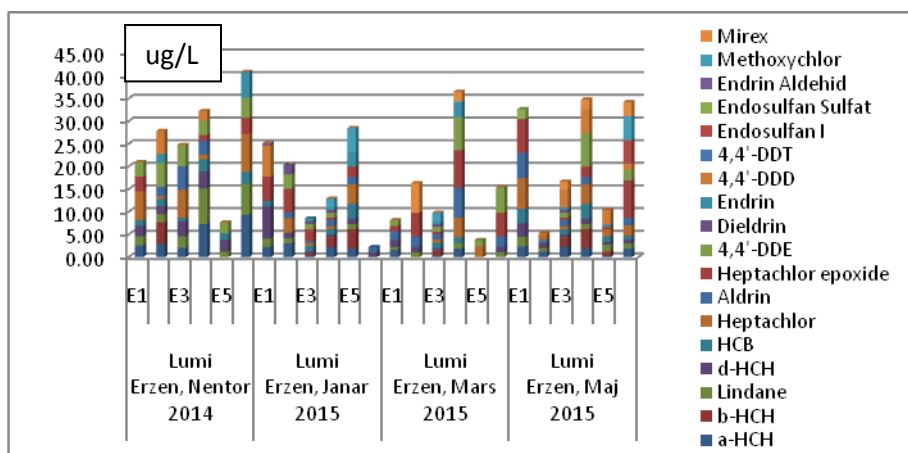


Figura 2. Totali për pesticidet klor-organike në secilën nga mostrat e ujit të Lumit Erzen

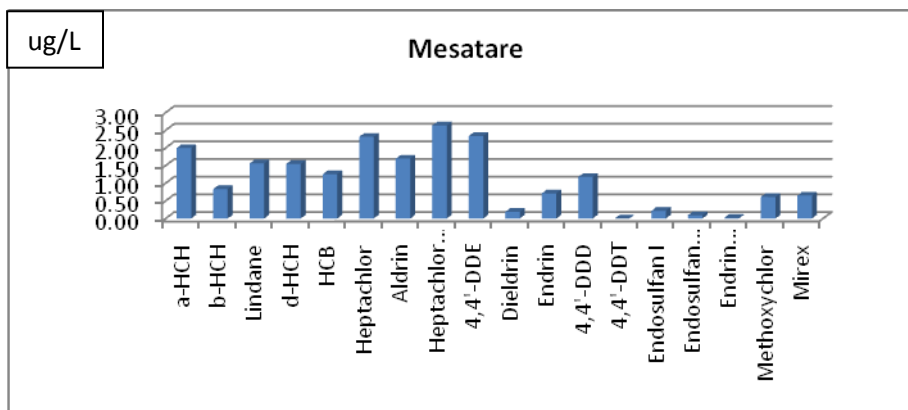


Figura 3. Profili për pesticidet klor-organike në mostrat e ujit të Lumit Erzen

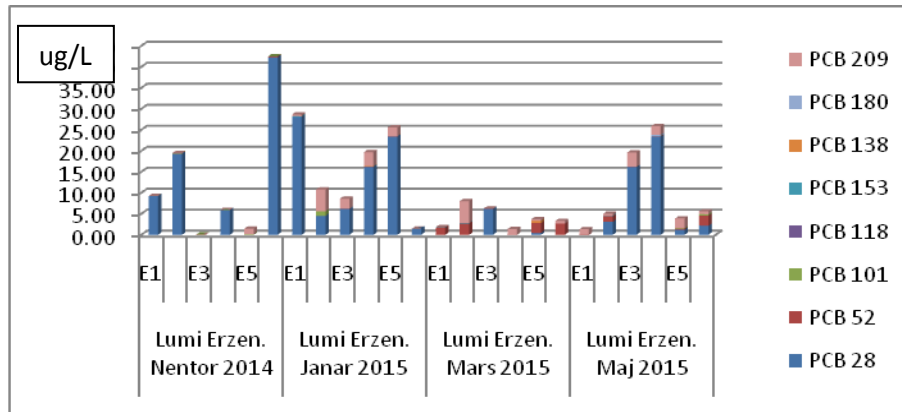


Figura 4. Totali për PCB-të në mostrat e ujit të Lumit Erzen

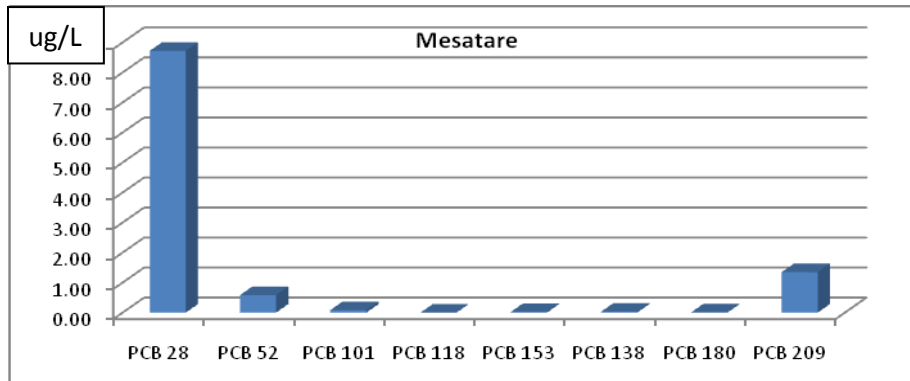


Figura 5. Profili për PCB-të në mostrat e ujit të Lumit Erzen

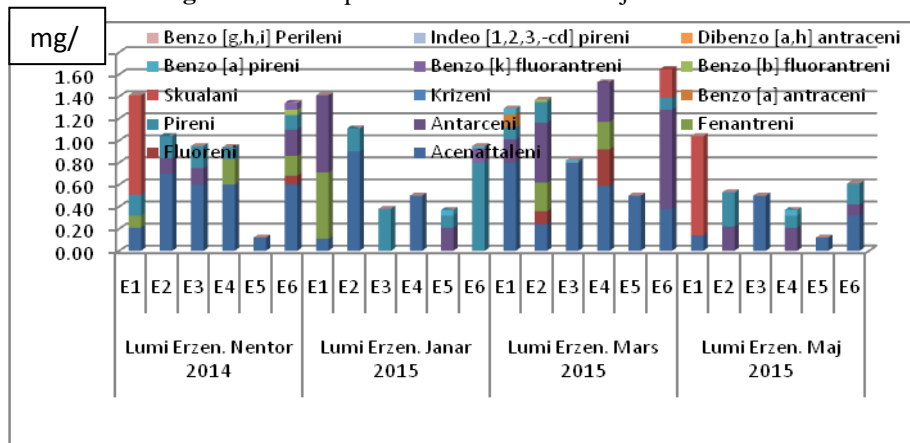


Figura 6. Totali për PAH-të në secilën nga mostrat e ujit të Lumit Erzen

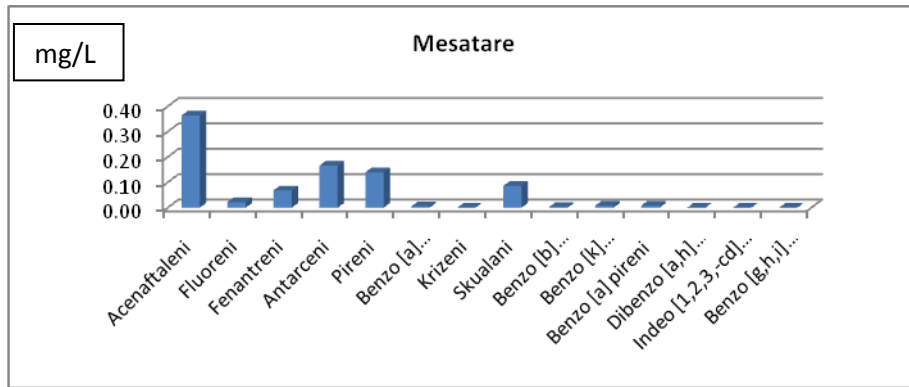


Figura 7. Profili për PAH-të në mostrat e ujit të Lumit Erzen

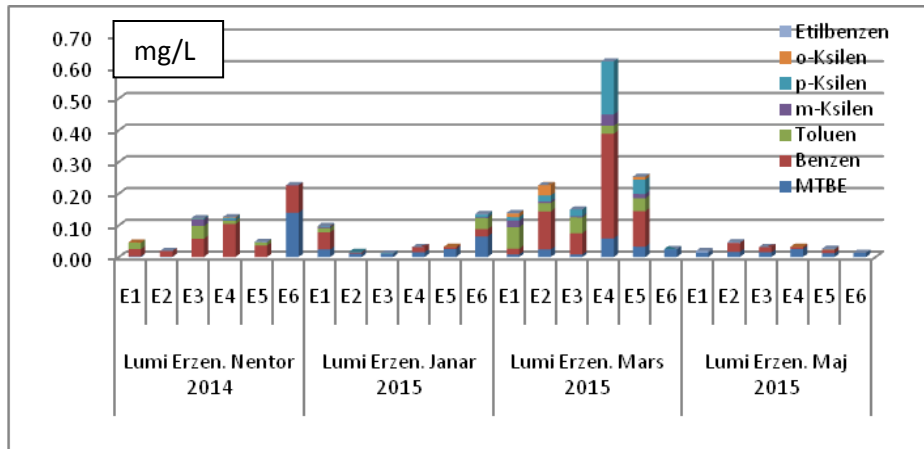


Figura 8. Totali për BTEX në secilën nga mostrat e ujit të Lumit Erzen

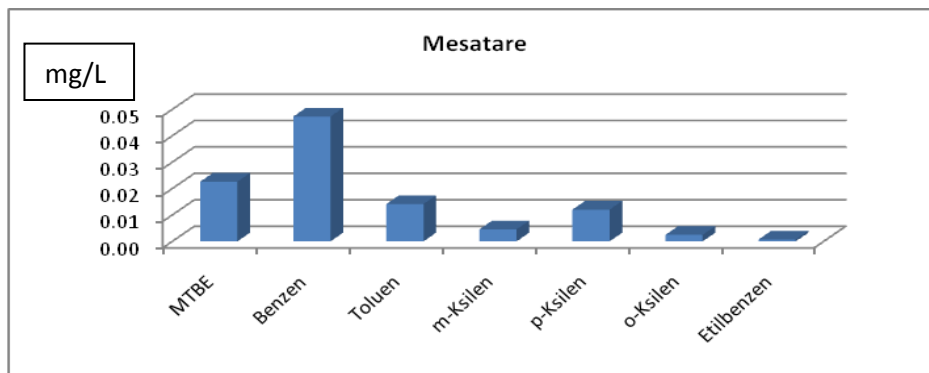


Figura 9. Profili për BTEX në mostrat e ujit të Lumit Erzen për periudhat nëntor 2014, janar, mars dhe maj 2015

Konkluzione

Analiza e mbetjes për pesticidet klor-organikë (sipas metodës EPA 8081) dhe poliklor bifenileve (7 PCB markues) u realizua me teknikën GC/ECD. Analiza e PAH (sipas EPA 525) dhe BTEX është realizuar me GC/FID. në katër periudha, nëntor 2014, janar, mars dhe maj 2015.

Niveli më i lartë me pesticide klor-organike, PCB, PAH dhe BTEX ishte për mostrën E6, e cila është në grykëderdhjen e lumit. Ky stacion së pari është i ndikuar nga pozita gjeografike pasi uji i lumit në këtë zonë ka shpejtësi më të vogël të lëvizjes, pjerrësia e lumit është e ulët; dhe së dyti është zona me e goditur nga derdhjet e shumta urbane dhe industriale për shkak të kalimit në një numër të madh të qëndrave të banuara. Nivelet e ndotësve korrelojnë dukshëm edhe me periudhat ku sasitë e rreshjeve janë më të mëdha në përgjithësi ka nivele më të larta të ndotësve organikë. Kjo është e lidhur me shpëlarjet e tokave dhe gërryerje të tokave shumë më të ndjeshme.

Nuk përjashtohen të dhëna të lidhura me prurjet e momentit të lumit ose vetëm një tregues pikësor i tij në një moment të caktuar. Përsa i takon pesticideve klororganike nivelet më të larta i takojnë metabolitëve të tyre për shkak të përdorimeve të mëparshme të këtyre komponimeve për qëllime bujqësore por edhe me kiminë e secilit individ (kryesisht me qëndrueshmërinë dhe tretshmërinë e pesticideve të studjuar në mostrat e ujit). PCB volatile u gjetën në nivele më të larta si pasojë e depozitimeve atmosferike, por bie në sy prania e PCB 209. Kjo është e lidhur kryesisht me derdhjet pa kriter thujse në të gjithë rrjedhën e ujit të mbetjeve vajore të industrive dhe bizneseve mekanike. Prania e PAH dhe BTEX ka origjinë nga derdhjet e drejtpërdrejta të mbetjeve industriale, mekanike e urbane në Lumin Erzen. Ndikimi i rrugës automobilistike mund të jetë një arsye për PAH dhe BTEX. Nivelet e gjetura janë më të ulëta se nivelet e raportuara në disa lumenj kryesorë në Shqipëri (Neziri *et al*, 2010; Nuro *et al*, 2014; Como, *et al* 2013) dhe më të ulëta se normat e vendosura nga komuniteti European për ujërat sipërfaqësore (EU, 2007).

Literatura

Neziri A., Marku E., Nuro A. (2010): Identification of Polychlorinated biphenyls in Shkodra Lake water using bottle sampling and passive sampling technology, Asian Journal of Chemistry, Vol 22, Nr. 10; 7850-7856

Nuro A., Marku E., Murtaj B. (2014): Determination of PAH and BTEX levels in water sampling using GC/FID technique. Case study: Patoku Lagoon, International Journal of Ecosystems and Ecology Science (IJEES) Volume 4/2; 195-200. ISSN: 2224-4980

Çullaj A., Hasko A., Miho A., Schanz F., Brandl H., Bachofen R., (2005): Overview on Albanian natural waters and the human impact. Environment International 31(1):133-146

Como E., Nuro A., Murtajn B., Marku E., Emiri A. (2013): Study of Some Organic Pollutants in Water Samples of Shkumbini River”, *International Journal of Ecosystems and Ecology Sciences (IJEES)*, Vol 8, Issue 4; 573-579

EU (2007): Guidance Document on pesticide residue analytical methods”, (ENV/JM/ENV/JM/MONO (2007;17)

Hartmann C., Quinn G., Cairns W., King W., (2004): The distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in Narragansett Bay surface sediments. *Marine Pollution Bulletin* 48, 351–358

Ho-Sang Shin, (2012): Determination of MTBE, TBA and BTEX in Soil by Headspace Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Bulletin of Korean Chemistry Society* 33(5), 1693–1698

Gustafson E., Dickhut M., (1997): Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in southern Chesapeake Bay surface water: evaluation of three methods for determining freely dissolved water concentrations. *Environment Toxicology Chemistry* 16, 452–461

Menéndez JCF, Sánchez MLF, Uría JES, Martínez EF, Sanz-Medel A. (2000): Static headspace, solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for BTEX determination in aqueous samples by gas chromatography. *Analytica Chimica Acta* 415, 9–20

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

Schantz, M. M., Parris, R. M., Kurz, J., Ballschmiter, K. and Wise, S. A. (1993): Comparison of methods for the gas-chromatographic determination of PCB congeners and chlorinated pesticides in marine reference materials. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 346, 766-778

USEPA, (2009): Method EPA 524. 3: Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry