



UNIVERSITETI POLITEKNIK I TIRANËS
FAKULTETI I INXHINIERISË MATEMATIKE DHE INXHINIERISË FIZIKE
DEPARTAMENTI I INXHINIERISË FIZIKE

DISERTACION

NË MBROJTJE TË GRADËS

"DOKTOR I SHKENCAVE"

**“VLERËSIMI I METALEVE TË RËNDA
NË UJËRAT E VIJËS BREGDETARE TË QYTETIT TË VLORËS,
NËPËRMJET METODAVE SPEKTROSKOPIKE.”**

Kandidati:

Msc. Valbona TAHIRI

Udhëheqës Shkencor:

Prof. Asoc. Ilir VULLKAJ

Tiranë, 2019



REPUBLIKA E SHQIPËRISË

UNIVERSITETI POLITEKNIK I TIRANËS
FAKULTETI I INXHINIERISË MATEMATIKE DHE INXHINIERISË FIZIKE
DEPARTAMENTI I INXHINIERISË FIZIKE

DISERTACION

paraqitur nga:

Kandidati: VALBONA TAHIRI

në mbrojtje të gradës shkencore

"DOKTOR I SHKENCAVE"

Tema:

**“VLERËSIMI I METALEVE TË RËNDA
NË UJËRAT E VIJËS BREGDETARE TË QYTETIT TË VLORËS,
NËPËRMJET METODAVE SPEKTROSKOPIKE.”**

Mbrohet më datë/...../2019, para Komisionit të përbërë nga:

- | | | |
|----|-------------------------------|------------------------------|
| 1. | Prof. Dr. Partizan Malkaj | Kryetar komisioni |
| 2. | Prof. Asoc. Dr. Valbona Lame | Anëtar (Oponent i brendshëm) |
| 3. | Prof. Asoc. Dr. Altin Gjevori | Anëtar |
| 4. | Prof. Dr. Fatos Ylli | Anëtar (Oponent i jashtëm) |
| 5. | Prof. Dr. Spiro Grazhdani | Anëtar |

Ëngjëjve të mi

Victoria dhe Luis

DEKLARIMI I AUTORSISË

Deklaroj se studimi për këtë temë doktorature paraqet punën time origjinale. Gjithashtu, çdo informacion i marrë nga burime të ndryshme shkencore është cituar nëpërmjet literaturës së shfrytëzuar.

Valbona TAHIRI

FALENDERIME

I shpreh falenderime të sinqerta Prof. As. Ilir Vullkaj, udhëheqësit tim shkencor, për gadishmërinë, ndihmesën dhe inkurajimin e vazhdueshëm.

Një falenderim dhe mirënjohje e veçantë u takon prindërve të mi që më rritën, më edukuan, më arsimuan por mbi të gjitha më kalitën vullnetin për të mësuar.

Një falenderim special për bashkëshortin tim, dhe familjen e bashkëshortit . Mbështetja e tyre e pakushtëzuar, këshillat dhe ndihmesa, më kanë shoqëruar në çdo hap.

Falenderoj mbesat e mia për angazhimin e tyre.

Falenderoj Profesorët e Departamentit të FIM & IF - UPT për mbështetjen si dhe kolegët e Departamentit të Fizikës të Universitetit "Ismail Qemali", Vlorë.

Falënderoj të gjithë kolegët, miq të mi, për mbështetjen e tyre morale dhe profesionale.

Faleminderit nga zemra!

Suporti juaj ka qenë burim energjie dhe frymëzim për realizimin e këtij studimi.

Abstrakt

Studimi i ujërave të detit dhe lagunës paraqet një problem tejet të rëndësishëm në vendin tonë dhe jo vetëm. Të gjithë përrrenjtë dhe lumenjtë duke filluar nga burimi i tyre kalojnë nëpërmjet llojeve të ndryshme të sistemeve ujore naturale dhe artificiale dhe përfundojnë në basenet ujore të deteve. Kështu, ujërat e rrjedhshëm sëbashku me të gjitha vetitë e tyre fizike, kimike dhe biologjike, kushtëzojnë cilësinë e ujërave të detit dhe rrjedhimisht influencojnë në jetën e gjallesave në këto sistemeve ekologjike të rëndësishme. Metalet e rënda janë ndotësa të përhapur gjërësisht në ujëra. Ata e kanë origjinën kryesisht nga burimet e përrrenjve dhe lumenjve në zonat e industrializuara. Mikropërqëndrimet e metaleve të rënda në ujë ndikojnë dukshëm në dëmtimin e mjedisit, gradualisht, që nga koha kur ato akumulohen në pjesë të caktuara të organizmave të bimëve dhe kafshëve, duke shkaktuar ndryshime në balancën e tyre biokimike. Në këtë mënyrë, disa reaksione biokimike mund të bllokohen apo të ndryshojnë drejtimin katalitik drejt zhvillimeve të padëshiruara. Si pasojë, shumë organizma mund të dëmtohen në mënyrë esenciale dhe të ndryshojnë mjedisin natyror. Rrjedhimisht, një informacion i detajuar rreth prezencës së metaleve të rënda në ujin e detit ka një rëndësi të madhe biologjike dhe mjedisore. Metodatat e spektrometrisë së absorbimit atomik (*AAS*) janë metoda shumë të përshtatshme për monitorimin e niveleve të metaleve të rënda në ujërat natyrore. Ato sigurojnë përcaktime të shpejta dhe të sakta, por për përqëndrime jashtëzakonisht të vogla të këtyre ndotësve, i jemi referuar, edhe teknikës *ICP – OES*. Për metalet e studiuara në këtë punim konkludojmë se, përgjithësisht, prania e tyre mund të përmbledhet në këto kategori: më të vogël se 0.01 mg/L , janë gjetur me frekuencë (denduri) maksimale; $0.01 - 0.02 \text{ mg/L}$, janë me frekuencë (denduri) të lartë; $0.02 - 0.03 \text{ mg/L}$, janë sporadike ose jo të pranishme; $0.03 - 0.04 \text{ mg/L}$, janë me frekuencë të ulët; $0.04 - 0.05 \text{ mg/L}$, janë gjetur rrallë (pak stacione); $0.05 - 0.06 \text{ mg/L}$, janë gjetur në shumë pak raste (pika). Ndërmarrja e masave mbrojtëse duhet të bazohet në një strukturë permanente aktive për të vërejtur ndryshimet kohore dhe ato stinore. Ne vlerësojmë se një pjesë e heterogjentetit të konstatuar mund të jetë në mënyrë të efektshme i lokalizuar në kohë, pasi nuk vërehet një sjellje e njëjtë për një grup të caktuar metalesh.

Fjalë kyçe: Metale të rënda, *FAAS*, *ICP – OES*, ujërat detare, rrymat detare, lagunë.

Abstract

The study of seawater and lagoon waters has a great importance. All streams and rivers from the beginning of their sources pass through many kinds of natural and artificial water systems and finish in sea basins. Therefore, the freshwaters, with all their physical, chemical, and biological damages, conditions the quality of seawater and lagoon waters and, consequently, influence the life in these very important ecological systems. It is known that heavy metals are widespread pollutants of water. They primarily originate from industrialized regions where streams and rivers flow. Micro concentrations of heavy metals in water, influence harmfully on the environment gradually by the time they accumulate in certain parts of the animal and plant organism, causing the change in their biochemical balances. In this way, some biochemical reactions can be blocked or catalytically routed to some undesired directions. Consequently, many organisms can essentially damage and change the natural environment. Therefore, accurate information about the presence of heavy metals in seawater is of great biological and environmental significance. Atomic absorption spectrometric (*AAS*) methods are very suitable methods for monitoring the levels of heavy metals in natural waters. They provide accurate and rapid determinations, but for the extremely low concentration of these pollutant, we also referred to another technique, *ICP – OES*, with a higher detection level (*ppb*) in our study. For heavy metals analyzed in our study area, we conclude that, their concentration levels can be classified in these main categories: lower than 0.01 mg/L , are found with maximal frequency; $0.01 - 0.02\text{ mg/L}$, are with high frequency(density); $0.02 - 0.03\text{ mg/L}$, are sporadic or non-present; $0.03 - 0.04\text{ mg/L}$, with low frequency; $0.04 - 0.05\text{ mg/L}$, are rarely founded (in a few sampling stations); $0.05 - 0.06\text{ mg/L}$, are found only in few sampling points. Taking precautions must be well based on permanent active structure with the view to better observing the time and seasonal changes. We evaluate that a part of observed heterogenicity might be effectively localized in time, as it is not noticed any similar attitude for a large group of different heavy metals.

Keywords: Heavy metals, *FAAS*, *ICP – OES*, seawater, seawater flows, lagoon waters.

Tabela e përmbajtjes

Abstrakt	i
Abstract	i
Tabela e Përmbajtjes	viii
Lista e Tabelave	xi
Lista e Figurave	xv
Lista e Shkurtimeve	xvi
Hyrje	1
Objekti dhe Qëllimi i studimit	3
 I Pjesa teorike	 4
 1 Metalet e rënda	 5
1.1 Hyrje	5
1.2 Metalet e rënda. Historia e përdorimit dhe klasifikimi i tyre.	5
1.3 Burimet e metaleve të rënda në mjedis	6
1.3.1 Burimet natyrore	6
1.3.2 Burimet antropogjene të metaleve të rënda	7
1.4 Metalet e rënda në mjediset detare	8
1.4.1 Metalet gjurmë në ujin e detit	9
1.4.2 Metalet e rënda në mikroshtresën e sipërfaqes së detit (MSD)	11

1.4.3	Burimet, shpërndarja dhe sjellja e metaleve të rënda në kolonën vertikale të ujit	13
1.5	Ndotja dhe toksiciteti i mjediseve detare nga metalet e rënda.	16
1.6	Toksiciteti i metaleve të rënda tek njeriu	19
2	Parimet bazë të analizës instrumentale	23
2.1	Hyrje. Struktura atomike e lëndës	23
2.2	Metodat spektrale dhe klasifikimi i tyre	24
2.2.1	Kalibrimi i metodave spektrale.	27
2.3	Spektroskopia Atomike.	27
2.4	Vetitë kuantë - mekanike të rrezatimit. Gjendjet energjitike	28
2.5	Bashkëveprimet e rrezatimit me lëndën	29
2.5.1	Proceset gjatë emetimit të rrezatimit	31
2.5.2	Proceset gjatë absorbimit të rrezatimit	31
2.5.3	Klasifikimi i metodave spektrale	32
2.6	Spektroskopia atomike optike	34
2.6.1	Spektrat e emetimit atomik	35
2.6.2	Spektrat e absorbimit atomik	37
2.6.3	Spektrat e fluoreshencës atomike	37
2.6.4	Gjerësia e vijave spektrale	38
2.7	Procesi i atomizimit në AAS	39
2.8	Teknikat e atomizimit të mostrave	40

2.8.1	Llojet e flakës në spektroskopi	42
2.8.2	Struktura e flakës	43
2.8.3	Profilat e temperaturës së flakës në metodën AAS	44
2.9	Atomizuesit me flakë	45
2.9.1	Rregullatorët e lëndës djegëse dhe oksidantit	46
2.9.2	Karakteristikat e performancës së atomizuesit me flakë	47
2.10	Instrumentat e absorbimit atomik	47
2.10.1	Burimet e rrezatimit	47
2.11	Llambat me katodë zgavër HLC	48
2.11.1	Burimet e plazmës në spektroskopinë e emetimit	50
2.12	Spektrofotometrat	50
2.12.1	Instrumentat me një tufë të veçantë	51
2.12.2	Instrumentat me tufë të dyfishtë	51
2.13	Interferencat spektrale	52
2.14	Interferencat jo spektrale.	53
2.15	Avantazhet e spektrometrisë së emetimit atomik	54
II	Pjesa eksperimentale	56
3	Metodologjia e matjeve, analizës dhe raportimit të metaleve të rënda	57
3.1	Projektimi i matjes	58
3.2	Nivelet e gjurmimit sipas teknikave kryesore	63

3.2.1	Vështrim i përgjithshëm i hidrosistemit të gjirit të Vlorës	66
3.3	Gjeometria e stacioneve në lidhje me sjellësit potencial të prurjeve	67
3.4	Grumbullimi i mostrave dhe trajtimi kimik paraprak	68
3.4.1	Përpunimi i të dhënave	68
3.5	Skema e paraqitjes së rezultateve	69
3.5.1	Kriteret e vlerësimit dhe të raportimit	70
3.5.2	Evidenca e blloqeve dhe e grupeve	71
3.5.2.1	Specifikat burimore gjeofizike të vijës bregdetare urbane dhe lagunës.	72
3.5.2.2	Kërkimi për outlier dhe trajtimi i tyre. Burime pikësore “të heshtura” dhe aktive	72
3.6	Specifika të gjetjeve të metaleve të rënda në ujërat e gjirit të Vlorës dhe Lagunës.	74
3.6.1	Një vështrim krahasues në lidhje me dy teknikat e matjes.	74
3.6.2	Specifika gjeo-hidrologjike të Lagunës	77
3.6.3	Analiza cilësore parapake për matjen në thellësinë 60 cm	77
3.6.4	Verifikimi cilësor për përqëndrimet e metaleve të rënda në det.	78
3.6.5	Evidencë për sjelljen përgjithshme të joneve të metaleve të rënda në mostrat e shqyrtuara	80
3.6.6	Prania e përbërjeve të metaleve në ujin bregdetit detit të Vlorës	81
3.6.7	Diskutimi statistikor i rezultateve të matjeve të drejtpërdrejta	82
3.6.8	Përmbledhje për stacionet pas pilotimit dhe matjeve testuese	82
4	Analiza e metaleve të rënda në ujërat bregdetare dhe Lagunë	85

4.1	Hyrje	85
4.2	Shpërndarja e pranisë së metaleve të rënda në ujin e bregut të Vlorës	86
4.2.1	Jonet bakër në trajtë të tretur në mjediset ujore	86
4.2.1.1	Marrja e vlerave dhe diskutimi paraprak. Dallimet midis bregut të hapur dhe ujërave të mbyllura Breg - Lagunë	88
4.2.1.2	Kampionimi sipas shtresës për bakrin	92
4.2.2	Vlerësime sasiore për elementin bakër në ujin e bregdetit urban të gjirit të Vlorës.	95
4.2.2.1	Koeficienti lokal i deviancës	95
4.2.2.2	Analiza e vlerësimit të përqëndrimit të bakrit në bregun urban të gjirit	97
4.2.2.3	Analiza e nivelit të përqëndrimit të bakrit në zonën e Lagunës së Orikut.	100
4.2.3	Niveli i përqëndrimi të nikelit në det	102
4.2.3.1	Specifika të pranisë së nikelit në bregdetin urban	103
4.2.3.2	Analiza e përqëndrimit të nikelit në bregun urban të gjirit të Vlorës	104
4.2.4	Analiza e përqëndrimit të plumbit në bregun urban.	105
4.2.4.1	Disa specifika të përgjithshme për përqëndrimin e plumbit	106
4.2.4.2	Analiza e përqëndrimit të plumbit në bregun urban	107
4.2.4.3	Analiza e nivelit të përqëndrimit të plumbit në lagunën e Orikut	109
4.2.5	Analiza e përqëndrimit të joneve mangan në bregun urban.	111

4.2.5.1	Analiza e përqëndrimit të kadmiumit në bregun e Vlorës . . .	114
4.2.5.2	Analiza e nivelit të përqëndrimit të kadmiumit në vijën bregdetare urbane.	115
4.2.5.3	Vlerësimi i përqëndrimit për kadmiumin, në ujërat e Lagunës	117
4.3	Metalet me prani heterogjene në bregun e gjirit të Vlorës	118
4.3.1	Karakteristika të matjeve për grupin heterogjen të metaleve të rënda . .	119
4.3.1.1	Përqëndrimi i zinkut në bregun e gjirit	121
4.3.1.2	Përqëndrimi i joneve të hekurit në disa stacione mostrimi . .	122
4.4	Vlerësime të përqëndrimit të metaleve të rënda, në trajtën e materialit total jonik dhe të suspensuar (SMP) me teknikën ICP-OES.	124
4.4.1	Evidencë e gjurmëve të elementeve	124
4.4.2	Disa veti të matjeve me teknikën ICP-OES	125
4.4.3	Rivlerësimi i pranisë së disa metaleve me teknikën me induktim plazme ICP-OES	127
4.4.3.1	Vlerësimi i pranisë së hekurit në bregun urban të gjirit me teknikën ICP-OES.	127
4.4.3.2	Vlerësime të nivelit të përqëndrimit të kromit me teknikën ICP-OES.	129
4.4.3.3	Vlerësime të nivelit të përqëndrimit me teknikën ICP-OES. .	130
4.5	Vështrim krahasues midis pranisë së metaleve në mjedisin lagunor dhe atë bregdetar.	132
4.5.1	Specifika të gjetjes së hekurit në mjedisin Lagunor	133
4.5.2	Evidencë e prezencës së metaleve Pb, Cu, Cd në lagunë.	135

4.5.2.1	Evidenca krahasuese për metalet në breg të hapur dhe Lagunë	137
5	Specifikat e metaleve të rënda në ujërat bregdetare dhe në lagunë	140
5.1	Niveli i pranishëm të elementeve metalore në bregun e Gjirit të Vlorës	140
5.1.1	Disa specifika të matjes dhe të vlerësimit.	141
5.1.1.1	Kampionimi hapësinor dhe kriteri përfaqësues. Vlerat e veçanta.	142
5.1.1.2	Analiza për outlier individual dhe burime të përbashkëta. . .	143
5.2	Proceset dinamike dhe mekanizmat ndikues për metalet me përqëndrim të lartë.	145
5.2.1	Verifikimi i dinamikës sipas thellësisë për metalet me prani të përgjithshme në bregun e Gjirit të Vlorës.	146
5.2.1.1	Ndryshimi i përqëndrimit të metaleve sipas thellësisë	147
5.2.1.2	Modelimi shtresor për studimin e përqëndrimit të bakrit dhe kromit	150
5.2.2	Evidencë e burimeve ndotëse sipërfaqësore për bakrin	152
5.2.3	Heterogjeniteti i shpërdarjes së plumbit dhe manganit në bregun urban të Gjirit të Vlorës.	154
6	Konkluzione dhe Rekomandime	157
6.1	Specifikat e shpërhapjes së metaleve të rënda në ujërat e gjirit të Vlorës	157
6.2	Vërejtje për metodikat e matjes dhe analizës nëpërmjet shtesave	158
6.3	Vlerësime të pranishëm të metaleve të rënda në bregun e Vlorës	159
6.4	Vërejtje për specifikat dhe aspektet ambjentaliste	160
	Referenca	162

Lista e publikimeve	176
----------------------------	------------

Lista e tabelave

2.1	Vetitë fizike dhe kimike ku bazohen metodat instrumentale të matjes.	25
2.2	Disa të dhëna të pjesëve përbërëse të instrumenteve analitike.	26
2.3	Kriteret numerike në përzgjedhjen e metodave analitike	27
2.4	Klasat kryesore të metodave spektrometrike.	33
2.5	Llojet e atomizuesve në Spektroskopinë Atomike	39
2.6	Të dhëna për lëndën djegëse	43
3.1	Përbërjet kryesore të metaleve. [103]	65
3.2	Evidenca nëpërmjet outlier-ve për përqëndrimet e metaleve në det (teknika FAAS).	73
3.3	Vlerat kufitare të poshtme në serinë e pikave matëse 1- 24	76
3.4	Testi Kolgomorov-Smirnov për dy variablat: devijimet nga mesatarja e tyre .	83
4.1	Parametra fiziko-kimike të ujërave të gjirit të Vlorës dhe të lagunës së Orikumit	88
4.2	Vlerat e përqëndrimit të bakrit në det dhe Lagunë (teknika FAAS)	89
4.3	Rezultatet për bllokun e parë: Stacionet St1 - St6	97
4.4	Vlerësime statistikore për bakrin në det (teknika FAAS)	98
4.5	Përmbledhje statistikore për nivelin e bakrit në Lagunë.	100
4.6	Rezultate mbi përqëndrimin e nikelit me teknikën FAAS, para dhe pas hollimit	102
4.7	Përqëndrimet sipas shtresave në përafrimin e shpërndarjes së rastësishme . . .	103
4.8	Vlerat mesatare sipas shpërndarjeve të përshtatura të nikelit në det (teknika FAAS).	105

4.9	Vlerësimi për nivelin e përqëndrimit të plumbit sipas nënshtresave, në $\mu g/L$. . .	107
4.10	Rezultate empirike për përqëndrimin e plumbit	109
4.11	Vlerësimi i nivelit të plumbit në Lagunë, ($\mu g/L$)	109
4.12	Verifikimi për outlier për manganin	111
4.13	Vlerat sipas shpërndarjeve normale të simuluar për manganin ($\mu g/L$).	113
4.14	Të dhëna statistikore për kadmiumin në stacionet St1 - St7	116
4.15	Vlerat e mestarizuara të përqëndrimeve të kadmiumit.	118
4.16	Vlerat e përqëndrimeve për metalet: zink, hekur, krom	120
4.17	Statistika e niveleve gjurmë për elementët:As, Cd, Co,Hg, Pb,Zn	124
4.18	Vlerat e përqëndrimeve të metaleve të rënda (teknika ICP-OES)	125
4.19	Vlerësime statistikore për bakrin (teknika ICP-OES)	126
4.20	Vlerësime statistikore për plumbin (teknika ICP-OES)	127
4.21	Vlerësime statistikore për hekurin (teknika ICP-OES)	128
4.22	Vlerësime statistikore për kromin (teknika ICP-OES)	130
4.23	Vlerësime statistikore për nikelin (teknika ICP-OES).	131
4.24	Vlerësime statistikore për hekurin (teknika ICP-OES).	133
4.25	Vlerësime statistikore të përqëndrimit të kadmiumit në Lagunë	136
4.26	Statistika krahasuese e matjeve për Cu, Pb dhe Cd në breg të hapur dhe Lagunë	139
5.1	Evidenca nëpërmjet outlierve për përqëndrimet e metaleve me teknikën FAAS .	144
5.2	Korrelimi	146
5.3	Varësia lineare multivariable për Mn, Ni, Fe, Cu: (teknika ICP-OES)	150

5.4	Modelet empirike për përqëndrimet shtresore të Cu në stacionet St1-St7.	152
-----	---	-----

Lista e figurave

1.1	Burimet dhe depozitimet e materialeve natyrore	12
1.2	Proceset e zbërthimit të metaleve gjurmë në mikroshtresën detare (MSD) . . .	13
1.3	Skema e qarkullimit të metaleve të rënda në MSD	13
1.4	Reaksioni i një metali të rëndë me një glutacion.	19
2.1	a) Atomi në gjendje bazë; b) Atomi në gjendje të eksituar; c) Kthimi në gjendjen bazë	24
2.2	Diagrama e proceseve të përgjithshme gjatë matjes instrumentale.	25
2.3	Skema e proceseve gjatë emetimit të rrezatimit atomik.	29
2.4	Skema e proceseve gjatë rregjistrimit të absorbancës.	30
2.5	Skema e proceseve gjatë luminishencës atomike	30
2.6	Skema e proceseve gjatë shpërhapjes së rrezatimit	31
2.7	Diagramë mbi mënyrën e transmetimit të rrezatimit nga analiti	34
2.8	Spektrat e rrezatimit me vija, me banda dhe spektrat e vazhduar	35
2.9	Disa të dhëna për spektrin e natriumit (Na) a) dhe manganit Mg b)	36
2.10	Vijat spektrale (piqet) për natriumin Na	36
2.11	Skema e fluoreshencës për kaliumin	38
2.12	Gjerësia e vijave të absorbancës dhe transmetancës	38
2.13	Metoda e hyrjes së mostrës në atomizues	41
2.14	Skema e proceseve të formimit të joneve, atomeve, molekulave në gjendje të lirë	41
2.15	Proceset në atomizuesin me flakë	42

2.16	Struktura e flakës	43
2.17	Profili i temperaturës së flakës në SAA	44
2.18	Profillet e absorbancës me flakë për elementet: Ag, Cr dhe Mg	45
2.19	Diagrama e atomizuesit me flakë	46
2.20	Spektri: a) i emetimit, b) i absorbimit, c) i transmetimit nga mostra	49
2.21	Llamba me katodë zgavër - HCL	49
2.22	Instrumentat me tufë: a) të veçantë b) të dyfishtë	51
3.1	Verifikimi vizual i mungesës së normalitetit në shpërndarje.	62
3.2	Stacionet e mostrimit në det dhe lagunë	63
3.3	Planimetria e matjeve pilot	64
3.4	Diagramë e sjelljes së elementeve në mjedise ujore.	65
3.5	Rrymat detare në gjirin e Vlorës.	66
3.6	Përqëndrimet e joneve Cu, Mn dhe Cd në matje pilot, thellësia 60 cm	71
3.7	Stacionet e mostrimit në lagunën e Orikumit	77
3.8	Përqëndrimet në thellësinë 60cm për elementet: Ni, Fe, Cr, Pb	80
3.9	Histograma e prezencës së përpërjeve së metaleve të rënda në det.	82
4.1	Skema e ciklit të qarkullimit të bakrit dhe kontakti me detin.	87
4.2	Vlerat dhe mesatarja e përqëndrimit të bakrit sipas stacioneve (<i>teknika FAAS</i>).	90
4.3	Evidencë e blloqeve nëpërmjet variancës së koutuar (<i>teknika FAAS</i>).	91
4.4	Ecuria e gradientit sipas thellësisë për bakrin në stacionet St1 - St6. (<i>teknika FAAS</i>)	93

4.5	Grafiku i gradientëve sipas thellësisë: Me asterik (blu) - Cd, me rreth - Pb, me katror - Mn	93
4.6	Sjellje e përafruar sipas vlerave të matura për Manganin (Mn) (<i>teknika - FAAS</i>)	94
4.7	Koeficienti i devijimit lokal nga mesatarja ($\times 100$)	96
4.8	Zona e stacionaritetit të vlerave, kuota 60 cm.	97
4.9	Shpërndarjet korresponduese nën supozimin e normalitetit.	98
4.10	Niveli i përqëndrimit të bakrit në Lagunë	101
4.11	Devijimet relative mbi mesataren aritmetike të bakrit në Lagunë.	101
4.12	Përqëndrimi i joneve nikel në matjet në det (teknika FAAS)	103
4.13	Devijimet e përqëndrimit të Pb në shtresën [0, 120cm].	107
4.14	Boxplot për nivelin e plumbit në shtresë (3 kuotat së bashku)	108
4.15	Devijimet nga mesatarja sipas çdo kuote për plumbin në Lagunë.	110
4.16	Përqëndrimet dhe devijimet nga mesatarja për manganin	111
4.17	Shpërndarjet për jonet mangan	112
4.18	Paraqitja boxplot për nivelin e manganit në 7 stacionet e mostrimit	113
4.19	Devijimet relative të pranisë së manganit	114
4.20	Niveli i kadmiumit sipas stacioneve. Evidencë e dallimit të zonës së Lagunës nga zona e bregut të hapur.	115
4.21	Paraqitje e interpolimit për praninë e kadmiumit	117
4.22	Përqëndrimi për jonet Zn, Fe, Cr me shpërndarje të çrregullt (Teknika FAAS). .	119
4.23	Denduritë e disa metaleve me prani heterogjene	121
4.24	Përqëndrimi i joneve të hekurit (në mg/L)	123

4.25	Devijimet relative për përqëndrimin e bakrit (teknika ICP-OES	126
4.26	Vlerat e përqëndrimeve dhe devijimet relative të hekurit (teknika ICP-OES. . .	128
4.27	Boxplot për mesataret dhe devijimet absolute të hekurit (teknika ICP-OES). . .	129
4.28	Histograma e përqëndrimit të kromit në mg/l (teknika ICP-OES).	130
4.29	Boxplot për mesataret shtresore të nikelit (teknika ICP-OES)	131
4.30	Pamje e mjedisit ujor në Lagunën e Orikumit	132
4.31	Gjeografia e shpërndarjes së stacioneve në lidhje me përqëndrimet e hekurit në lagunë.	134
4.32	Boxplot për mesataren dhe devijimet relative të hekurit në lagunë.	135
4.33	Niveli i përqëndrimeve për metalet: Cu, Pb, Cd në lagunë	136
4.34	Niveli i përqëndrimit për kadmiumin në Lagunë	137
4.35	Nivelet e përqëndrimeve të metaleve: Cu, Pb, Cd në zonën e bregut.	138
5.1	Nivelet e përqëndrimit të metaleve të rënda sipas grupimeve kryesore	141
5.2	Shpërndarja e pranisë akumuluese e metaleve në ujë	143
5.3	Gradientët e përqëndrimeve sipas thellësisë për elementet: Mn dhe Ni	148
5.4	Gradientët për bakrin dhe kromin (teknika FAAS)	151
5.5	Trendi linear zbritës për bakrin dhe ecuria kuadratike përgjatë stacioneve	153
5.6	Interpolimi me funksionet e Grenit (v4 në matlab)	154
5.7	Ecuria e nivelit të përqëndrimit të plumbit në 6 stacionet e para.	155
5.8	Simulimi i përqëndrimit të plumbit (teknika ICP-OES)	155
5.9	Simulimi i përqëndrimit të manganit (teknika ICP-OES)	156

Lista e shkurtimeve

AAS	A tom i A bsorb t ion S pectrometry
CV	C ross- V alidat i on
DP	D issolved P hase
EQS	E nvironmental Q uality S tandard
FAAS	F lame A tom i A bsorb t ion S pectrometry
GFAAS	G rafite F lame A tom i A bsorb i ng S pectrometry
ICP-AES	I nduced coupled P lasma A tom i E mission S pectrometry
ICP-OES	I nduced coupled P lasma O ptical E mission S pectrometry
mg	m iligram
ml	m ililiter
ng	n anogram
ppb	p art p er m illiard
ppm	p art p er m illion
ROS	R eactive O xidizing S pecies.
TDS	T otal D issolved S olids
TSS	T otal S uspended S olids
μg	m ikrogram
SML	S ea S urface M icrolayer
LGMP	L ënda e g rimcuar e m betur p ezull
ADN	A cidin D esoksiribonukleik
MCL	M aximal C oncentration L evel
OA	O cean A cidification

Hyrje

Termi "*metal i rëndë*" është një term i lirë. Ai përfshin metalet kalimtare si kromin, kobaltin, nikelin, bakrin, zinkun, kadmiumin, mërkurin, plumbin, arsenikun, antimonin dhe bismuthin. Nga këta, ndotësit metalik më toksikë janë mërkuri, plumbi, zinku dhe bakri. Metalet e rënda hasen në mënyrë të natyrshme në mjediset detare. Për më tepër ato hyjnë në sistemet ujore nga shkarkesat e drejtpërdrejta me karakter urban dhe industrial, ujërat sipërfaqësorë dhe në mënyrë jo të drejtpërdrejtë nga follalet atmosferik.

Zona e studimit përfshin bregun e gjirit urban të qytetit të Vlorës dhe Lagunën e Orikumit. Nga pikëpamja gjeografike dhe hidro-morfologjike ka një dallim substancial midis bregut të hapur të detit në gjirin e Vlorës dhe ujërave të lagunës. Në secilën prej zonave të studimit janë për zgjedhur nga shtatë stacione mostrimi (St1- St7 për bregun urban dhe St8-St14 për lagunën e Orikumit). Në secilin nga stacionet janë marrë mostra në kolonën vertikale në tre thellësi të ndryshme (10 cm, 60 cm dhe 120 cm). Analiza përfundimtare e mostrave pas trajtimit paraprak u realizua me dy teknika të ndryshme spektroskopike, përkatësisht:

- ✱ *FAAS*: Laboratori i Kimisë Analitike, Fakulteti i Kimisë, Universiteti i Prishtinës, Prishtinë, Kosovë.
- ✱ *ICP-OES*: Laboratori: N.SH.Agrovet /Raporti i testimit nr. 038, Prishtinë, Kosovë.

Bregu urban i Gjirit të Vlorës karakterizohet nga një prani e rritur e metaleve të grupit të parë ku futen Cu, Cd, Mn. Në veçanti, bakri i cili paraqet një dinamikë më të pasur në matjet e realizuara, ka një gradient të lehtë nga sipërfaqja në drejtim të thellësisë. Po kështu, vërehet edhe një trend rritës sipas qarkullimit anti-orar në gji, që përkon me renditjen e stacioneve St7-St6...St1 duke filluar nga uji i Ftohtë dhe përfunduar në Nartë. Ky kah qarkullimi përkon me të kundërtin e rrjedhës së rrymave detare. Njëkohësisht, në fillim të zinxhirit të stacioneve kemi patur fare pak aktivitete industriale historike, ndërsa në skajin tjetër ka patur intensitet industrial të lartë. Ndërkohë, që në pjesën qëndrore të zinxhirit aktualisht kemi aktivitete të shtuar, gjë që e bën të vështirë identifikimin e shkaktit dominant apo grupit të shkaqeve.

Prania e këtyre metaleve në Lagunën e Orikumit është më e reduktuar. Grupi i dytë i metaleve rezulton me prani më të spikatur në lagunë, që mendohet se lidhet me shpejtësinë e vogël të rrymave detare në këtë zonë, praninë e sedimenteve të pa-qarkullueshme, etj. Për shumicën e metaleve rezulton se, në bregdetin urban ka emetues sipërfaqësor, por që kanë intensitet (fuqi emetuese) të ulët dhe si rregull ngrihen në një reliev heterogjen mbi fonin (mesataren afatgjatë)

e mjedisit.

Pranë portit të peshkimit dhe portit detar janë identifikuar emetues të tipit burim sipërfaqësor për disa metale, që kanë karakteristikë një heterogjenitet të lartë të shpërndarjes përgjatë vijës së analizuar. Ndër to, plumbi dhe mangani i kanë më të theksuara këto burime.

Nga vështrimi statistikor, empirik dhe analitik për nivelin e metaleve të rënda në bregun e Gjirit të Vlorës, kemi arritur në përfundimin se:

- * *Përgjithësisht ujërat e detit të Vlorës janë të pakontaminuara.*
- * *Prania e metaleve të rënda është në nivelin mesatar dhe nën mesatar për gjithë gamën e metaleve të analizuar me të dy metodat.*

Në kuptimin e matjes, janë identifikuar elemente metodike që mund të përmirësojnë ndjeshëm cilësinë e matjeve, analizave dhe raportimeve në planin njohës - monitorues dhe atë shkencor. Nga pikëpamja dinamike është verifikuar një lidhje midis cilësive antropogjenike, gjeofizike etj, me perturbimet në praninë e metaleve në ujin e bregut të detit.

Problemi real sot nuk është nëse metalet e rënda janë apo jo toksike, por cili nivel përqëndrimesh është i lejuar për siguri në ujërat tona, të cilat nuk do të shkaktonin efekte të rrezikshme tek përdoruesit e ujërave. Megjithëse është bërë shumë punë mbi ndotjet me metale të rënda, ka ende një nevojë të madhe për informacion mbi përgjigjet dhe funksionin normal të organizmave, në mënyrë për të aksesuar plotësisht në influencat e metaleve dhe toksicitetin e tyre.

Është e pamundur të parandalosh ndotjen mjedisore totalisht, por ndotja e metaleve dhe toksiciteti duhet të minimizohen nëpërmjet masave paraprake si zhvillimi i menaxhimit dhe kontrollit mjedisor të përshtatshëm. Duhet të realizohet një monitorim i vazhdueshëm i mjedisit tonë detar dhe produkteve ushqimore me origjinë nga këto ujëra.

Objektivat dhe Qëllimi i studimit

Objektivat e studimit

Objektivat e këtij studimi janë:

- (i) Përcaktimi i niveleve të metaleve të rënda në kolonën ujore në det dhe lagunë me dy metoda të ndryshme spektrometrike.
- (ii) Shpërndarja vertikale e metaleve të rënda në këtë kolonë ujore në dy zona mostrimi me karakteristika të ndryshme hidrodinamike në det dhe lagunë.

Qëllimi i studimit

Qëllimi i këtij studimi është:

- (i) Vlerësimi i të dhënave mbi nivelet e metaleve, mobilitetit dhe biopërshtatshmërisë.
- (ii) Përcaktimi përqëndrimeve të metaleve të rënda në nivele gjurmë nëpërmjet analizës spektrale.
- (iii) Analiza e të dhënave nga ky studim përdoret me qëllim për të kuptuar riskun dhe impaktin e ndotësave në ekosistemet deare.

Pjesa I

Pjesa teorike

Kapitulli 1

Metalet e rënda

1.1 Hyrje

Metalet e rënda luajnë një rol të rëndësishëm në shoqërinë njerëzore, për shkak të vetive të tyre të veçanta, si; *lakueshmëria, punueshmëria, rezistenca ndaj korrozionit, si dhe përcjellshmëria e lartë elektrike dhe termike*. Rritja e përdorimit të metaleve të rënda ka rritur ndjeshëm edhe nivelet e ndotjes prej tyre. Në mjediset bregdetare, burimet antropogjenike të metaleve të rënda, përfshijnë: *produktet e mbetjeve industriale dhe bashkiake urbane, prurjet agrikuturore, sedimentet e imta, depozitimet atmosferike, bojrat nga anijet, rrjedhjet e acideve nga minierat, etj.* Në mjediset bregdetare aktiviteti i *peshkimit dhe bonifikimit* mund të rishpërndajë metalet e rënda nga sedimentet detare në kolonën vertikale të ujit të detit. [1].

Shpërndarja dhe sjellja e metaleve të rënda në mjediset detare, ashtu edhe impakti i tyre në organizmat detare apo shëndetin e njeriut, përbëjnë një shqetësim të madh për shkak të persitencës së tyre, jo-biodegradueshmërisë dhe vetive toksike. Studimet në vende të ndryshme kanë raportuar të dhëna mbi shpërndarjen e përqëndrimeve dhe rrezikun e metaleve të rënda në mjediset detare. [2, 3, 4, 5, 6, 7].

Megjithatë, në vendin tonë, deri më sot, mungojnë të dhënat mbi një shpërndarje vertikale të metaleve të rënda. Për më tepër, nuk ka informacion të mjaftueshëm mbi përbërjet kimike të metaleve të rënda në sedimentet detare, që pasqyrojnë mobilitetin, biopërshtatshmërinë e tyre, si dhe ndotjen në habitatet bregdetare. Rrjedhimisht, ka një arsye për studime monitoruese të vazhdueshme, në mënyrë për të hetuar shpërndarjen, sjelljen dhe riskun e metaleve të rënda në mjediset detare të vendit tonë.

1.2 Metalet e rënda. Historia e përdorimit dhe klasifikimi i tyre.

Termi “*metal i rëndë*” është një term i lirë, shpesh përdoret pa ndonjë përkufizim të mirë-përcaktuar. Në literaturën e ndotjes mjedisore, ky term përdoret për metalet dhe gjysmëmetalet (*metaloide*) të lidhura me kontaminimin dhe toksicitetin potencial apo eko-toksicitetin. Konsiderohen si “*metale të rënda*” një bllok metalesh, të cilët klasifikohen në [8]:

※ *metale kalimtare*: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag,

Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Rf, Db, Sg, Bh, Sh.

* *metale jo-kalimtare*: Al, Zn, Ga, Cd, In, Sn, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, Cn.

* *metaloide*: B, Si, Ge, As, Sb, Te, At.

Përcaktimi më i zakonshëm për metalet e rënda formulohet në trajtën: metale me masë specifike më të madhe se $5g/cm^3$ [8].

Metalet e rënda shpesh referohen si "*metale gjurmë*" dhe gjenden në përqëndrime të vogla në organizma, megjithatë termi "*metale gjurmë*", mund të nënkuptojë praninë e kërkesave esenciale nga organizmat për atë metal. Shumë metale janë esenciale për jetën [3, 4]. Nga këto, pjesa më e madhe, ku përfshihen: natriumi, kaliumi, kalciumi dhe magnezi, përgjithësisht, nuk konsiderohen si metale të rënda nga ndonjë përkufizim.

Nisur nga këndvështrimi biologjik, metalet e rënda klasifikohen në dy grupe: *esenciale* dhe *jo-esenciale*. Disa autorë përfshijnë si *metale esenciale* në nivele gjurmë: aluminin, arsenikun, kromin, kobaltin, bakrin, hekurin, magnezin, molibdenin, nikelin, selenin, kallajin, vanadiumin dhe zinkun [7]. Alumini, mbetet jashtë shumicës së përkufizimeve të metaleve të rënda; arseniku dhe seleni kanë përcaktime të ndryshueshme, por pjesa e mbetur e metaleve gjurmë esenciale janë normalisht të listuara ndërmjet metaleve të rënda. Në *metale jo esenciale*, zakonisht përfshihen: kadmiumi, ari, plumbi, mërkuri dhe argjendi, si edhe metalet më të errët, që hasen më rrallë, (*duke përfshirë radionuklidet*) - metalet me peshë atomike të lartë.

Evidentimi i metaleve të rënda e ka filluesin që në lashtësi. Kështu, në epokën e Bakrit (rreth 4500-4200 P.L.K), një numër i madh veglash të përdorshme ishin të përbëra prej këtij metali. Rreth viteve 4000 P.L.K, u shfaq aliazhi i parë i prodhuar me Bronzin. Rreth viteve 250 P.L.K, hekuri fillimisht i gjetur në meteorite, u shkri nga mineralet dhe kështu filloi epoka e hekurit. Rreth 100 viteve P.L.K, në Indi u shfaq objekti i parë prej çeliku. Nga këto fillesa, u ngrit dhe u zhvillua me ritme të shpejta - metalurgjia, studimi i prodhimit të metaleve dhe përpunimi i aliazheve, që shërben si njëri nga burimet kryesore antropogjene të metaleve të rënda. [9].

1.3 Burimet e metaleve të rënda në mjedis

1.3.1 Burimet natyrore

Metalet dhe metaloidet ndodhen në gjendje natyrore në koren e Tokës, dhe çlirohen në dhera gjatë cikleve hidrologjike, erozioneve kimike të vullkaneve dhe shkëmbinjve metamorfikë [10].

Disa metale më pak reaktivë (*ari*) gjenden në natyrë në trajtë të pakombinuar. Shumica e

metaleve të rënda gjenden në natyrë në trajtë përbërjesh. Disa metale gjenden në përqëndrime të larta në natyrë, siç mund të përmendim aluminin dhe hekurin. Disa të tjerë hasen më rrallë dhe me përqëndrim më të ulët: *mërkuri*, *kadmiumi*, *argjendi* dhe *seleni* [11].

Depozitat e lokalizuara të disa përbërjeve metalore të quajtur xeherorë (minerale), kanë komponentë të dobishëm në përqëndrime mjaftueshëm të larta, prandaj nxjerrja dhe përpunimi i tyre ka rëndësi ekonomike [12].

Plumbi, lehtësisht i përpunueshëm, haset në minerale të tillë si: *sulfur plumbi* (PbS), *karbonat plumbi* ($PbCO_3$) dhe *sulfat plumbi* ($PbSO_4$). Nga këta, PbS përdoret për nxjerrjen e plumbit.

Zinku kryesisht përpunohet nga *sfaleriti* ($(ZnFe)S$), i cili shpesh haset tek PbS .

Kadmiumi është më pak i pasur se zinku dhe zakonisht gjendet në trajtën e papastërtive në mineralin e zinkut. Minerali kryesor i kadmiumit është *sulfur kadmiumi* CdS , me strukturë heksagonale.

Bakri është një metal i kuqërremtë në kafe, i farkëtueshëm, i butë me përcjellshmëri elektrike të lartë dhe rezistencë të lartë ndaj korrozionit. Bakri është i shpërndarë gjërësisht në natyrë në xeherorë që përmbajnë sulfide, arsenide, kloride dhe karbonate.

Arseniku është metal i bardhë në të argjendtë, shumë i brishtë dhe gjysmë metalik dhe lidhet me nikelin, bakrin në xeherorët e tyre, të tillë si: *mineral arsenidi* ($NiAs$), *mineral sulfid arsenid nikeli* ($NiAsS$), *tennaniti* ($4Cu_2SAs_2S_3$) dhe *enargiti* ($3Cu_2SAs_2S_5$) [12].

1.3.2 Burimet antropogjene të metaleve të rënda

Aktivitetet njerëzore mund të rritin përqëndrimet e metaleve të rënda në vlera më të larta se mjedisi përreth. Ndër burimet kryesore antropogjene të ndotjes me metale të rënda mund të listojmë: [1].

✱ *Gërmimet dhe përpunimi i xeherorëve*: Gërmimet në miniera, nxjerrja dhe zhvendosja e xeherorëve prej saj si dhe përpunimi i mineraleve, çojnë në shkatërrimin e habitateve, fermave dhe shtëpive; shkakton erozion të dherave; ndotje të kanaleve kulluese nëpërmjet rrjedhjeve të produkteve toksike etj. Proceset e përpunimit të xeherorëve, shkrirjes dhe pastrimit, mund të shkaktojnë depozitime të sasive të mëdha të metaleve të rënda në natyrë të tilla si: Pb, Zn, Cu, As dhe Ag në basenet (kanalet kulluese) apo nga shkarkesa të drejtpërdrejta në mjediset ujore.

✱ *Derdhjet e ujërave të zeza*: Një sasi e madhe metalesh të rënda si: Cu, Pb, Zn dhe Cd

çlirohen në natyrë nga: produktet e mbetjeve metabolike, korrozionet e tubave të ujit si edhe nga rrjedhjet e ujërave të zeza, ndërsa Fe, Mg, Cr, Ni, Co, Zn dhe As, janë shpesh të pranishëm në produktet shtëpiake të tilla si detergjentet. Studimet kanë treguar se procesi i trajtimit të ujërave të zeza nuk mund të zhvendosë plotësisht metalet nga rrjedha, me shumë se 50% e tyre mbeten në të [13]. Për më tepër llumi, që rezulton nga trajtimi i ujërave të zeza është, gjithashtu, një nga burimet artificiale të ndotjes me Cd, Cr, Cu, Fe, Pb dhe Hg.

- ✱ *Prurjet e ujit nga shirat*: Aktivitete të tilla, si: urbanizimi, trafiku i rënduar, rikonstrukcioni i rrugëve, shfrytëzimi i tokës, mund të kontribuojnë në ndotjen me metale gjatë prurjes së ujërave për shkak të rrebesheve nga zonat e urbanizuara [13].
- ✱ *Mbetjet industriale dhe shkarkimet*: Mbetjet industriale dhe shkarkimet janë një nga burimet antropogjenike më kryesore të ndotjes me metale të rënda, kjo edhe në varësi nga profili i një industrie specifike [22].
- ✱ *Prurjet agrikulturale*: Përmbajtja e metaleve nga prurjet agrikulturale e ka origjinën në sedimentet dhe dherat e pasura me: mbetje bimësh dhe kafshësh, fertilizues, herbicide dhe fungicide specifike, përdorimi i ujërave të zeza dhe llumrave si ushqyes bimësh etj.
- ✱ *Djegia e lëndëve djegëse fosile*: Djegia e fosileve është një burim kryesor i kontaminimit të ujërave me metale të rënda, që transportohen në rrugë ajrore në distanca të mëdha, p.sh. Hg [13].

1.4 Metalet e rënda në mjediset detare

Të gjithë metalet e rënda (esencialë ose jo esencialë) nga pikëpamja biologjike, janë potencialisht elemente toksik tek organizmat, kur arrijnë mbi vlerat kufitare të biopërshtatshmërisë. Kufijtë e përqëndrimeve të tilla ndryshojnë në varësi të: llojit të metalit, specieve dhe karakteristikave fiziko-kimike të mjedisit. Elemente si bakri, sillen si toksik edhe në sasi të vogla, pra në nivele gjurmësh. Reagimet e gjallesave ndaj metaleve në mjedisin e tyre apo ushqim varen, në një shkallë të gjerë, nga aftësia e specieve për të rregulluar nivelet e tyre në inde. Gjallesat e larta kanë kapacitetin të rregullojnë nivelet e shumë metaleve, ndërsa *invertebrorët* detarë mund të rregullojnë vetëm disa, brenda kufijve të mirëpërcaktuar. Aty ku gjallesat nuk mund të rregullojnë nivelet fiziologjike të metaleve, një alternativë strategjike është detoksifikimi dhe grumbullimi i metaleve në forma relativisht të rrezikshme [14, 15, 16].

Njohja e mënyrës në të cilën gjallesat lidhen me përqëndrimet toksike potenciale të metaleve të rënda, është me rëndësi themelore në vlerësimin e ndotjes, nëpërmjet analizave të niveleve të

tyre në mostrat biologjike. Bashkëveprimi i metaleve të rënda me materialin biologjik është një çështje themelore [16, 17]. Efektet toksike mund të reflektohen në nivele individuale, popullate apo në nivel ekosistemi, duke ndikuar përbërjet e specieve (specifikimet kimike) dhe nivelet e prodhimit, ose mund të ndikojnë drejtpërsëdrejti në dijetën specifike të njeriut. Ciklimi global i metaleve nëpërmjet mjedisit detar është kryesisht (thelbësisht) i ndikuar nga proceset biologjike [19].

1.4.1 Metalet gjurmë në ujin e detit

Njohja e përqëndrimeve dhe shpërndarja e metaleve gjurmë në det dhe oqean ka filluar rreth viteve 1970 [20]. Kjo njohje pasqyrohet në progreset e procedurave: mbi mostrat e pakontaminuara, adaptimin e metodologjive për mbajtjen pastër dhe analizimin e mostrave, si dhe përmirësimin e metodave analitike.

Me njohuri më të mira mbi variacionet e vërteta në përqëndrimet e metaleve brenda oqeanit, janë bërë të dukshme shumë veti sistematike mbi shpërndarjet e tyre. Në këtë mënyrë, është bërë i mundur klasifikimi i sjelljes gjeokimike detare si dhe interpretimi i saj nëpërmjet bashkëveprimeve të përbërjeve kimike të zbërthyer me materialin e grimcuar, që pasqyron vetitë themelore të lidhjeve të elementeve [8]. Theksi vihet tek metalet e zbërthyer, meqënëse në shumicën e mjedisve kontributi i fraksioneve të grimcuara të metaleve është i vogël. Disa përjashtime janë tek ato mjedise ku përqëndrimet totale të grimcave të mbetura pezull janë të larta, si: ujërat bregdetare, ujërat fundore që përbajnë grimca të ripezulluara dhe ujërat, që kanë influencë të drejtpërdrejtë nga burimet hidrotermale [22].

Fraksionet e zbërthyer janë të përcaktuara si pjesa, që depërton nëpërmjet një filtri me diametër mesatar të poreve rreth $0.4 - 0.5\mu m$. Matjet në disa studime, kryhen në mostra të pafiltruara, shpesh herë të ruajtura pas acidifikimit. Kjo ka çuar në një tjetër term të përcaktuar në mënyrë operatoriale, *metalet totalisht të zbërthyer*, i cili përdoret për të përshkruar fraksionet e analizuar [21]. Për situatat e përgjithshme të trajtuara, fraksionet mund të konsiderohen ekuivalente me metalet e zbërthyer.

Sipas *Witfield dhe Turner* [4], sot është e qartë që sjellja e metaleve gjurmë të zbërthyer në oqeane reduktohet në tre kategori kryesore, duke reflektuar karakteristikat kimike dhe gjeokimike të tyre.

Së pari, ka një grup metalesh që sillen në mënyrë konservative apo shfaqin vetëm pak divergjencë nga një sjellje e tillë. Kjo nënkupton se, përveç sektorëve kufitarë (skajorë, të pado-bishëm) të oqeanit të influencuar nga burimet lokale (p.sh. lumenj, akullnaja etj), përqëndrimet

e këtyre elementeve ndryshojnë në mënyrë të dukshme. Kjo vjen si rezultat i përzierjes së trupave ujorë, të cilët kanë fituar përqëndrime të ndryshme në zonat kufitare, apo shtimit ose heqjes të ujërave nga sipërfaqja e oqeanit, nëpërmjet precipitimit dhe avullimit [22].

Kjo karakteristikë pasqyron reaktivitetin e tyre të ulët gjeokimik, i cili përgjithësisht shprehet nëpërmjet një kohe mesatare qëndrimi në oqean (me vlera të larta 10^5 vite) në lidhje me kohëzgjatjen e proceseve të miksimit të ujërave, dhe rezulton në një korrelacion të afërt të përqëndrimeve të kriptomërisë në lidhje me metalet korrespondues [23]. Këto metale sillen si përbërësit kryesorë të ujit të detit, por nuk arrijnë përqëndrime të larta, sepse janë më pak të pranishëm materialet burimore, (të tillë si shkëmbinjte) [23].

Grupi i dytë i metaleve gjurmë përbëhet nga elemente, që tregojnë disa shkallë pozitive korrelacioni me mikronutrientët, fosfatin, nitratin, dhe silikonin e zbërthyer, të cilat janë karakterizuar në oqeanin e hapur kryesisht nga boshatisja në ujërat sipërfaqësorë në lidhje me ujërat e thellë. Korrelacioni i metaleve gjurmë me këta përbërës thelbësorë biologjikë, reflekton përfshirjen e metaleve me fluksin e materialit grimcor me origjinë biologjike. Ky fluks, fillon nga produktiviteti kryesor, transmetohet nga zona eufotike në ujërat e thellë, ku çlirimi i mëtejshëm në solucion ndodh gjatë dekompozimit mikrobik të materialit organik, ose të zbërthimit të fazave minerale, të tilla si: silici biogjenik dhe karbonati i kalciumit, (fillimisht të prodhuar si material skeletor nga organizmat në oqeanin e sipërm) [24]. Metalet që shfaqin këtë lloj sjelljeje përfshijnë jo vetëm ato për të cilat ka kërkesa metabolike të veçanta por gjithashtu të tjerat, që janë të lidhura me materialin organik nëpërmjet afinitetit apo lidhjeve të tyre (p.sh., ato që përmbajnë sulfur apo nitrogen), që ndodhen në strukturat e molekulave organike, apo në fazat biogjenike të mineraleve [24].

Elementet që shfaqin këtë lloj sjelljeje kanë kohë mesatare të qëndrueshmërisë më vlera të ndërmjetme dhe janë klasifikuar si të riciklueshëm [4]. Janë përdorur termat: bio - kufizueshmëri (për elementet që largohen vrullshëm nga sipërfaqja) dhe bio-ndërmjetësi (për elementet e dedektueshëm të cilët shmangen më ngadalë nga sipërfaqja) [6], por këto emërtime mund të mbartin implikacione të kërkesave biologjike, të cilat në shumë raste shfaqen të pajustificuara. Përqëndrimet e shqyrtuara, në këtë grup metalesh ndikohen drejtpërsëdrejti apo indirekt nga proceset biologjike në oqean [25].

Grupi i tretë përmban elemente, që janë kryesisht jokonservativë dhe kanë kohë qëndrimi oqeanike mjaft të shkurtër (10^3 vite). Kështu përqëndrimet e tyre zvogëlohen dukshëm me distancën nga burimet, e cila mund të jetë: në kufijtë e oqeanit me atmosferën, në shtratin e detit,

në litosferën kontinentale, apo edhe brenda vetë oqeanit. Ato janë me interes të veçantë në lidhje me potencialin e tyre si gjurmë për transportin dhe miksimin në oqean [7]. Koha e shkurtër e qëndrimit në oqean reflekton zhvendosjen e grimcave nga gjermimet hidrolitike apo oksidative [4].

Proceset, të cilat bëjnë transportin e metaleve vertikalisht poshtë në kolonën e ujit, në lidhje me grimcat janë ende jo shumë të qarta madje disa metale nuk janë kategorizuar në mënyrë të saktë apo tregojnë ndonjë shpërndarje, e cila pasqyron një kombinim të disa proceseve. Influenca e aktivitetit biologjik në sipërfaqe të oqeanit nuk limitohet tek metalet e ricikluara. Kështu psh, zhvendosja e një izotopi të metalit të gjermuar të thoriumit (^{234}Th), nga shtresa e përzier, është kryesisht i lidhur me produktivitetin primar dhe fluksin e grimcave organike të karbonit nga zona eufotike [8]. Aktiviteti biologjik mund të çojë jo vetëm në lidhjet e metaleve me grimcat biogjenike por, gjithashtu, ndikon në transportimin më efektiv të të gjitha grimcave në kolonën e ujit, si rezultat i paketimit në mbetjet e ekstretuara të organizmave [25].

1.4.2 Metalet e rënda në mikroshtresën e sipërfaqes së detit (MSD)

Mikroshtresa e sipërfaqes së detit (*MSD*)¹ përfaqëson në vetvete një *ndërshtresë* ndërmjet detit dhe atmosferës ku shkëmbimi i materialeve kontrollohet nga një sërë procesesh të ndërlikuara fiziko-kimike. Sipas përkufizimit të grupit të ekspertëve shkencor të mbrojtjes së mjediseve detare [53] *mikroshtresë e sipërfaqes së detit* quhet faqja e brendshme n.p.m së cilës qarkullojnë të gjitha gazet dhe materialet grimcore gjatë procesit të shkëmbimit ndërmjet atmosferës dhe detit. Shpeshherë, nga studime të ndryshme, *MSD* përcaktohet si shtresa me trashësi që luhetet nga $1\mu m$ deri në $100\mu m$ [26].

Kjo shtresë është një mjedis fizikisht i qëndrueshëm, për shkak të forcave të tensionit sipërfaqësor, por klimaterikisht e paqëndrueshme, sepse i nënshtrohet ndryshimeve klimaterike dhe mjedisore më të mëdha se sa kolona vertikale e ujit. Në *MSD* ndodhin një sërë procesesh komplekse. Depozitimi atmosferik e pasuron *MSD* me përbërje natyrale dhe antropogjenike, që shpesh akumulohen atje, në përqëndrime relativisht të larta, krahasuar me kolonën vertikale të ujit. Kështu, *MSD* mund të shërbejë edhe si një burim, edhe si një grumbullues për materialet në atmosferë dhe kolonën e ujit (Fig. 1.1). Në *MSD* grumbullohen metalet e rënda si: As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb dhe Zn. Edhe lënda grimcore e lidhur me metalet e rënda, mund të lëvizë

¹MSD - nga (Sea Surface Microlayer SML)

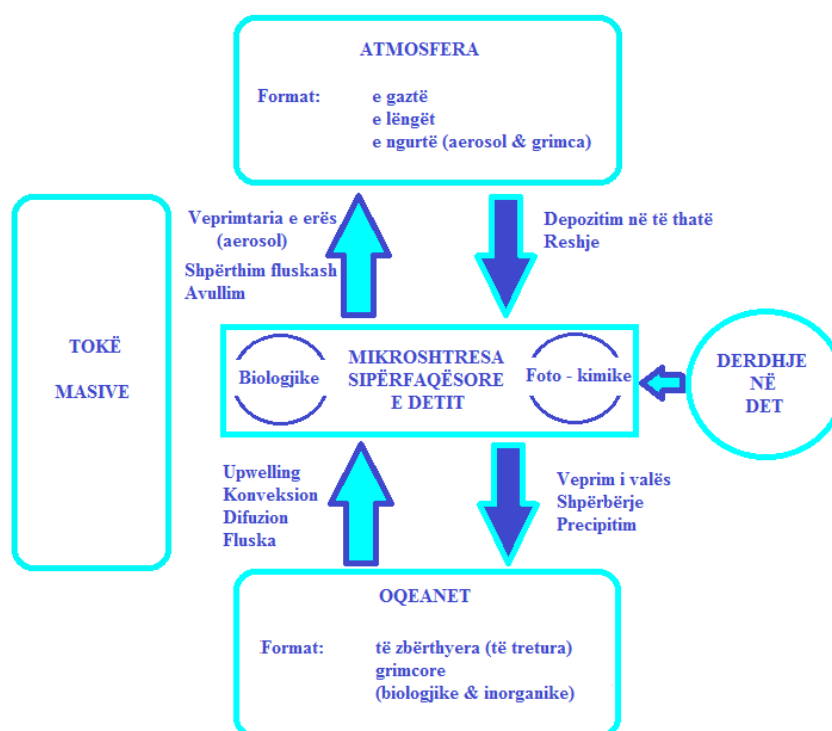


Figura 1.1: Burimet dhe depozitimet e materialeve natyrore

nga sedimentet dhe kolona e ujit n.p.m proceseve të: *upwelling*², *konveksionit*, *difuzionit* apo *notimit* të fluskave dhe përqëndrimit në *MSD*, ndërsa grimcat atmosferike mund të mbeten në *MSD*. Midis këtyre materialeve gjenden një sasi e konsiderueshme e metaleve toksike të tilla si: Pb, Cu, Zn, Ni, Cd dhe Cr, të cilat ndodhen në përqëndrime më të larta se në kolonën e ujit [27]. Kështu, si depozitimet atmosferike, ashtu edhe notimi i fluskave nga kolona e ujit, janë kontribues potencialë të grimcave të lëndës në *MSD* (Fig.1.2).

Prania e tepricave të lëndës organike në *MSD* mund të merret parasysh, përse i përkët pasurimit (rritjes) së metodave të zbërthimit në këtë shtresë. Është e njohur se lënda organike është e pranishme në ujin e detit dhe është e përqëndruar në mikroshtresën sipërfaqësore, për shkak të tensionit sipërfaqësor, ndërsa njihet gjithashtu se gjurmët e metaleve dhe lënda organike mund të formojnë lidhje komplekse organiko-metalore [26].

Gjatë reaksioneve ndërmjet joneve metalike dhe lidhjeve komplekse, metalet e zbërthyera mund të pasurojnë organikisht *MSD* [28]. Metalet dhe lidhjet organike, ashtu si grimcat e ngurta, mund të formojnë lidhje të ngurta komplekse sipërfaqësore *metalo-organike-grimcore* [29]. Studimet kanë arritur në përfundimin se, metalet e zbërthyera e pasurojnë mikroshtresën

²upwelling - procese që shkaktojnë lëvizje të ujërave në drejtim të sipërfaqes

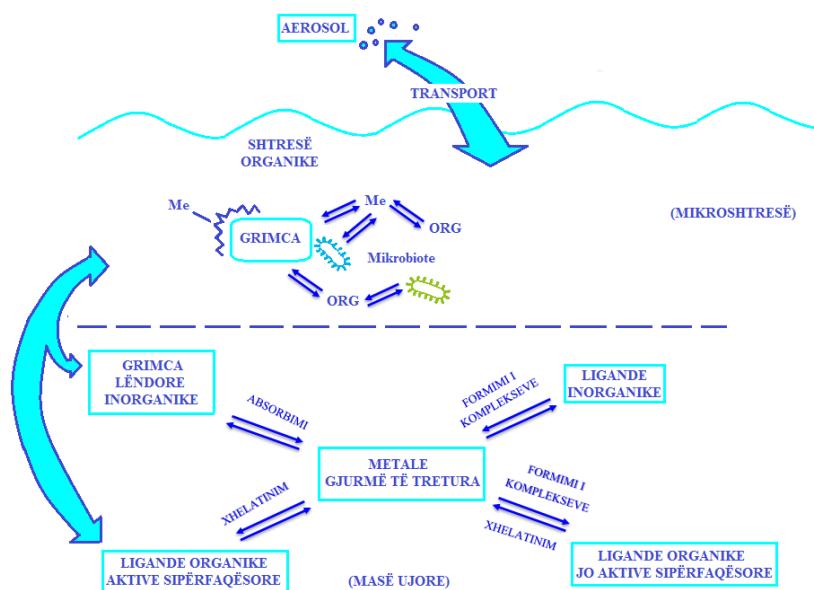


Figura 1.2: Proceset e zbërthimit të metaleve gjurmë në mikroshtresën detare (MSD)

sipërfaqësore (MSD) nëpërmjet një mekanizmi kompleks. (Fig. 1.3) [30].

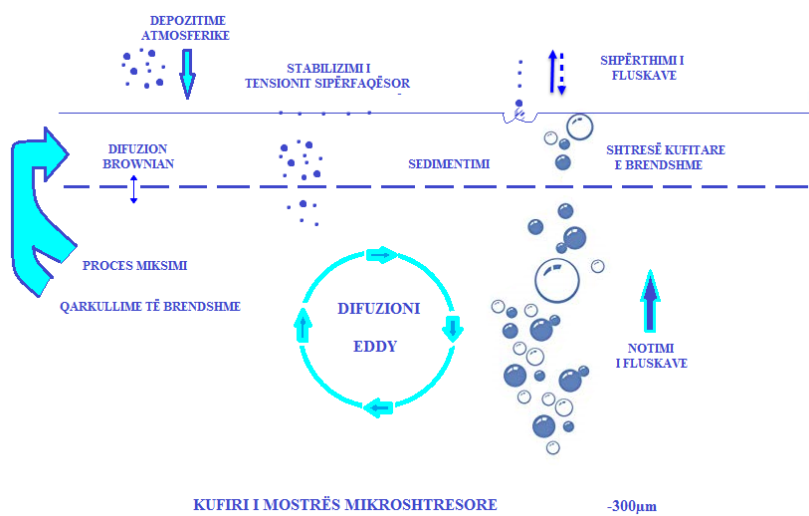


Figura 1.3: Skema e qarkullimit të metaleve të rënda në MSD

1.4.3 Burimet, shpërndarja dhe sjellja e metaleve të rënda në kolonën vertikale të ujit

Burimet e metaleve të rënda në kolonën e ujit ndahen në burime *natyrore* dhe *antropogjene*. Në rastin e sipërfaqeve të mëdha ujore (liqene, oqeanë), burimet natyrore janë atmosfera dhe prurjet. Burimet antropogjene përfshijnë; mbetjet industriale dhe produktet e shkaktuara (përfuturara) nga gërmimet, shkrirja, prodhimi dhe përdorimi i materialeve që përmbajnë metale të rënda, djegia e lëndëve fosile, kullimi (shpëlarja) i mbetjeve, prurjet urbane, derdhja e ujërave të zeza, anijet, prurjet agrikultrale etj [25].

Studimet tregojnë se, shpërndarja dhe sjellja e metaleve të rënda në kolonën e ujit (të detit dhe lagunës) kontrollohen nga disa procese të komplikuara fiziko-kimike [25]. Në këto procese bëjnë pjesë: përzierja hidrodinamike, absorbimi gjatë fazave organike dhe inorganike, karakteristikat e jashtme, precipitimi, frymëmarrja biologjike si dhe difuzioni nga sedimentet fundore [31]. Të dhënat mbi metalet në kolonën e ujit (11 m nga fudi i detit) treguan se 77 % e lëndës së grimcuar të mbetur pezull, e ka fillësën nga ripezullimi i sedimenteve [32].

Dekompozimi i lëndës organike të grumbulluar, shterimi i oksigjenit në sedimentet sipërfaqësore dhe kushtet oksike/anoksike luajnë një rol të rëndësishëm në “*largimin*” e metaleve të rënda në sedimente dhe proceset e rimobilizimit nga sedimentet në kolonën e ujit [33, 34]. Studimet kanë treguar se *lënda organike grimcore, klorofili, hekuri dhe oksihidroksidet e magnezit* kontrollojnë sjelljen e metaleve të rënda në kolonën e ujit [36, 37, 38, 39].

Lënda e grimcuar e mbetur pezull (*LGMP*) në kolonën e ujit është një nga burimet kryesore të metaleve të rënda në ekosistemet detare dhe luan një rol të rëndësishëm në transportin dhe grumbullimin e metaleve potencialisht të rrezikshme. Proceset që kontrollojnë përqëndrimet e metaleve të rënda në *LGMP* janë përgjithësisht të njohura, por rëndësia relative e proceseve të ndryshme nuk është e përcaktuar plotësisht. Në ekosistemet detare, grimcat organike dhe inorganike toksike, që përfshijnë metalet e rënda, hyjnë në kolonën e ujit nëpërmjet rrugëve atmosferike, prurjes së lumenjve, burimeve pikësore lokale si dhe nga ripezullimi i sedimenteve fundore [39].

Metalet e rënda janë kryesisht të lidhura me grimcat e imta të mineraleve apo ato me origjinë organike, me sulfidet e hekurit, magnezit dhe oksihidroksidet. Të absorbuara nga grimcat e lëndës, metalet e rënda më në fund arrijnë sedimentet dhe depozitohen përgjithmonë aty, ose çlirohen në kolonën e ujit në trajtë materiali të ri-pezualluar (mbetur pezull), apo edhe në formë të zbërthyer pas transformimit gjeokimik në sedimente [40] [41].

Bashkëveprimi i metaleve të zbërthyer me grimcat pezull të lëndës në ujin e detit, konsiderohet si faktori kryesor, që kontrollon përqëndrimin dhe shpërndarjen e metaleve të rënda nëpërmjet kolonës së ujit [42]. Ndryshimet vertikale dhe horizontale në përqëndrimin e metaleve të rënda të zbërthyer, rezultojnë: nga formimi i grimcave, nga dekompozimi, nga mbivendosja e transportit në përzierjet fizike dhe nga proceset e shkëmbimit [44].

Për shkak të tepricës (sasisë së madhe) të grimcave pezull të lëndës dhe sipërfaqes së madhe të zonës në dispozicion, është sugjeruar se këto procese kontrollojnë shkëmbimet me metalet e zbërthyer. Studime të ndryshme kanë përshkruar shpërndarjen e metaleve që janë të pran-

ishme në sasi të mëdha në grimcat e lëndës së mbetur pezull [43, 44, 45]. Janë kryer gjithashtu studime mbi përbërjen e grimcave pezull në kolonën e ujit të detit Sargasso, afër Bermudës [42] dhe mbi kontaminimin e kolonës së ujit në oqeanin Atlantik Verilindor [46].

Si përfundim, shpërndarja vertikale tipike e metaleve të rënda mund të përmbledhet si vijon:

★ *Metalet e rënda të ricikluara (lloji nutrient apo biologjik):*

Shpërndarja e përqëndrimit të këtyre metaleve kontrollohet nga cikli biologjik. Profilet tipike tregojnë largimin nga sipërfaqja e ujërave dhe rritjen e tyre me thellësinë. Organizmat detare shpesh akumulohen në shtresat sipërfaqësore detare, veçanërisht fitoplanktoni. Këto organizma kapin karbonin e zbërthyer, nutrientët dhe metalet e rënda, në mënyrë për të rritur dhe prodhuar lëndën organike si dhe pjesët e forta të trupit të tyre. Rrjedhimisht, metale të tillë janë “larguar” nga sipërfaqja e ujit. Organizmat e vdekur dhe lënda e ekstraktuar fundosen në ujërat e thella, ri-mineralizohen nga oksidimi bakterial apo zbërthimi dhe çlirohen në kolonën e ujit. Kjo rezulton në "zhvendosjen" e metaleve të rënda të ricikluara në sipërfaqe dhe pasurimin e tyre në thellësi.

★ *Bio-kufizueshmëria e metaleve të rënda;*

Metalet e rënda janë të nevojshëm për sigurimin e jetës në përqëndrime të ulta, rrjedhimisht ato kanë aftësi për të kufizuar produktivitetin biologjik. Përqëndrimet e këtyre metaleve në sipërfaqe të ujërave zvogëlohen deri në zero [47]. Hekuri, është një nga metalet e rënda biokufizues në mjediset ujore. Metale të tjerë si: Cd, Zn, Ni, Cu, Se janë shpesh të zhvendosura nga ujërat sipërfaqësore dhe në mënyrë progresive pasurojnë thellësinë e tyre [47].

★ *Metalet e rënda të pastruara (Scaveng):*

Këto metale kryesisht kanë profile vertikale, që tregojnë zvogëlim me thellësinë, për shkak të absorbimit të joneve apo komplekseve jonike në grimcat e sipërfaqes, të tilla si: mineralet grimcore (argjila), lënda organike, bakteret, grimca mbetjesh të ekskretuara, të cilat normalisht shtohen në sipërfaqe. Kjo shpërndarje është e pjesshme për arsye të pluhurit që kapet nga atmosfera. Këto metale janë relativisht të pandikuara nga frymëmarrja biologjike, por absorbohen lehtësisht nga grimcat. Metalet e rënda me këtë sjellje janë: Pb, Sn, Co.

★ *Metalet e rënda më sjellje të përzier:*

Shumë metale i nënshtrohen një sjellje e cila është kombinim i llojeve “nutrient” dhe “Scaveng”. Kjo nënkuton se thjesht duke qënë se metali ka një lloj profili nuk do të

thotë se nuk përfshihet në proceset e tjera. Për shembull, ka disa metale me profile të ricikluara, që janë gjithashtu ‘të pastruar’ (të gërryera) (Ni, Cu, Zn, Fe).

1.5 Ndotja dhe toksiciteti i mjediseve detare nga metalet e rënda.

Metalet e rënda hasen në mënyrë të natyrshme edhe në mjediset detare. Këto metale hyjnë drejtpërsëdrejti në sistemet ujore nga: shkarkesat urbane dhe industriale, ujërat sipërfaqësorë dhe në mënyrë jo të drejtpërdrejtë, nga follalet atmosferik.

Në vitet e fundit, ndotja e mjediseve detare nga metalet e rënda përbën një problem kombëtar dhe ndërkombëtar. Alarmi për këtë lloj ndotje ka filluar që prej tragjedisë së “Minimatës” sëmundja e shkaktuar nga konsumimi i peshqve dhe midhjeve të kontaminuar me *mërkur* (Minimata – Japoni. Viti 1956). Më pas sëmundja e “Itai-Itai”, sëmundje e shkaktuar nga konsumimi i ushqimit të kontaminuar me kadmium (Niigata – Japoni).

Sot, ndotësit metalik më toksik janë: mërkuri, plumbi, zinku dhe bakri.

Ndër vetitë e përbashkëta të këtyre metaleve përmendim:

- a) të gjithë janë relativisht toksik edhe në përqëndrime shumë të vogla
- b) të gjithë ndodhen në përqëndrime të vogla në organizmat ujore dhe bimore.

Disa metale janë esenciale për rritjen dhe zhvillimin normal të organizmave, por disa të tjerë janë toksik. Një element mund të konsiderohet si esencial vetëm nëse:

- (i) organizmi as nuk mund të rritet dhe as të plotësojë ciklin e tij të jetës në mungesë të këtij elementi.
- (ii) elementi nuk mund të zëvendësohet nga ndonjë element tjetër.
- (iii) elementi ushtron një influencë të drejtpërdrejtë në organizëm dhe metabolizmin e tij.

Po kështu, një element mund të konsiderohet *toksik* nëse ai pengon rritjen normale, apo metabolizmin e një organizmi, kur gjendet me vlera përqëndrimi mbi një vlerë të caktuar [48]. Në fakt, të gjitha metalet janë toksike në përqëndrime të mëdha, por disa shfaqin veti toksike edhe kur përqëndrimi ndodhet në doza të vogla. Elemente të tillë si: bakri, mërkuri, plumbi, kadmiumi, zinku dhe kromi janë shumë toksik. Përveç bakrit dhe zinkut, të tjerët janë joesenciale dhe toksik [48, 49].

Duke qënë se disa metale janë të domosdoshëm për proceset e jetës, shumica e organizmave kanë aftësi për t’i grumbulluar ato. Kjo aftësi realizohet nga disa ushqime dhe procese metabo-

like, të cilat mund të çojnë në përqëndrime jashtëzakonisht të mëdha. Invertebrorët, shfaqin aftësi të lartë për t'i përqëndruar metalet së bashku me materialet e huaja të gjetura në mjedisin kur filtojnë plankton gjatë ushqyerjes [50]. Kështu, peshqit i akumulojnë metalet ose drejtpërsëdrejti nga uji i detit ose në mënyrë indirekte nga zinxhiri ushqimor [50]. Shumë metale depozitohen në inde dhe nuk dalin jashtë nëpërmjet ekskretimit, duke u nisur nga aftësia që kanë për të formuar lidhje komplekse me substancat organike. Me fjalë të tjera, ato kanë një gjysmë jetë biologjike të madhe. Ky është një nga problemet më kryesore, që shfaqin metalet e rënda në lidhje me efektet toksike në organizmat ujore.

Sot është i njohur fakti, që përqëndrimi i metaleve të rënda është dukshëm i lartë në biosferën detare. Në përqëndrime mjaftueshëm të larta, metalet e rënda janë toksike për organizmat detare dhe ujqorë si dhe për konsumatorët e tyre, në nivele trofike të larta duke përfshirë edhe njeriun [51].

Studimet mbi toksicitetin e metaleve të rënda në peshqit që jetojnë në zona bregdetare, në det të hapur dhe oqean, treguan se metalet akumulohen në inde të ndryshme të tyre [25].

Shumë peshq detar dhe midhje (guacka) kanë aftësinë për t'i grumbulluar metalet gjurmë në indet e tyre në nivele shumë më të larta se në organizmat e tjerë dhe, gjithashtu, këto nivele përqëndrimi janë disa herë më të larta se nivelet në mjediset detare.

Nëse përqëndrimet e metaleve nuk janë mjaftueshëm të larta në nivele fatale për peshkun, por janë mjaftueshëm të larta për të shkatërruar organizmat që ushqehet peshku, atëherë do të ketë dëmtime të konsiderueshme në peshkim. Kështu, toksiciteti i një metali dhe efektet e tij në organizëm do të varen nga:

- (a) forma kimike e metalit,
- (b) prania e metaleve të tjera,
- (c) statusi fiziologjik i organizmave
- (d) parametrat fiziko-kimike mjedisore, si: kripshmëria, temperatura, oksigjeni i tretur dhe pH i ujit.

Depërtimi i metaleve të rënda në organizma, varet nga shpejtësia e absorbimit të metalit nga gjallesa, i cili ndikohet nga faktorë të tillë si kripshmëria, pH, prania e metaleve të tjera, agjentët e lidhjeve komplekse, temperatura, diferenca në përmasa, pjekuria (maturia) dhe ngordhshmëria e gjallesës [22, 25]. Parametrat mjedisore të ujërave, ndikojnë në toksicitetin e metalit, ose duke influencuar fiziologjinë e organizmave, ose duke ndryshuar formën kimike të metalit

në ujë. Në përgjithësi, metalet janë më pak toksik në temperatura të ulta dhe kripshmëri të larta se sa në temperaturë dhe kripshmëri të ulët [14]. Toksiciteti i një metali varet gjithashtu edhe nga koha e qëndrimit të tyre në mjedis. Përgjithësisht, shumica e metaleve kanë kohë qëndrimi të lartë dhe kështu i shfaqin efektet e tyre toksike gjatë një periudhe kohe më të madhe [14].

Shumë metale ndodhen në mënyrë natyrore në mjediset ujore dhe janë klasifikuar si ndotës, vetëm kur shtohen nga njeriu në sasi të mjaftueshme për të shkaktuar efekte të dëmshme. Në mjediset natyrore, organizmat janë ekspozuar në mënyrë kronike në përqëndrime subletale të disa kontaminantëve njëkohësisht. Përqëndrimet e metaleve të pranishme brenda organizmave, varen nga shpejtësia relative e akumulimit dhe qarkullimit të metaleve. Këto shpejtësi ndryshojnë ndërmjet specieve, përqëndrimit dhe formave fiziko-kimike e metalit.

Vlerësimi i efekteve potenciale të kontaminatëve metalike në organizmat ujorë mund të konsiderohet si përgjigje e organizmit jo vetëm ndaj niveleve të metalit në mjedis, por gjithashtu edhe nivelit të metaleve. Për më tepër, si ciklimi i një metali të vecantë ashtu edhe karakteristikat e tij toksike mund të varen nga forma fiziko-kimike e metalit, që depërton në sistem. Një i kuptuar i mirë i efekteve potenciale fiziko-kimike, që rezultojnë nga shtesat e metaleve kontaminuese në mjediset ujore kërkon njohuri të proceseve komplekse fizike dhe biologjike, që kontrollojnë shpërndarjen dhe qarkullimin e metaleve në përbërjet e organizmave dhe në të gjithë ekosistemin [18].

Me rritjen e interesit mbi ndotjet e mjedisëve detare, shumë vende janë duke kryer studime monitoruese mbi metalet, si në ujin e detit ashtu edhe në organizmat detarë. Invertebrorët janë konsideruar si organizma të shkëlqyer indikatorë, për shkak të aftësisë së tyre të përqëndrimit më të mirë të metaleve, në raport me ndotësat e tjerë. Matja e përqëndrimit të këtyre metaleve në organizmat ujorë, është një nevojë për të studiuar efektet e përqëndrimit të tyre në organizma dhe ekosistem. Kjo do të kërkojë një vlerësim të kujdesshëm të efekteve të metaleve në nivele të ndryshme trofike në ekosistemet detare dhe lëvizjen e metaleve nëpërmjet rrjetit ushqimor.

Efektet e metaleve të rënda në organizmat ujorë mund të ndahen në:

- (a) efekte të drejtpërdrejta
- (b) efekte jo të drejtpërdrejta.

Këto të fundit shfaqen nëpërmjet ndikimeve në organizmat e zinxhirit ushqimor dhe ndikimeve ekologjike. Efektet e drejtpërdrejta janë konstatuar në sjellje, migrim, fiziologji, metabolizëm, riprodhim, zhvillim dhe rritje të gjallesave ujore [17].

1.6 Toksiciteti i metaleve të rënda tek njeriu

Substancat toksike, ose toksinat, janë përbërje kimike që ndikojnë negativisht në organizmat e gjallë. Këto përbërje shfaqin një gamë të gjerë efektesh toksike, në varësi të sasisë së tretur, absorbuar apo gëlltimit. Disa substanca pengojnë funksionin e një organi (psh, veshkave, mushkërive ose mëlçisë) dhe të tjerat pengojnë mekanizmin e transportimit të gjakut, aktivitetit të enzimave, sistemit nervor qëndror apo sistemit imunitar. Për shembull, dioksina, një komponim jashtëzakonisht toksik, ndikon tek ADN-ja dhe si pasojë edhe në sistemin imunitar.

Metalet e rëndë, janë ndoshta më të zakonshmet ndër substancat toksike metabolike. Mekanizmi i toksicitetit të metaleve ndryshon nga ai i toksinave të tjera metabolike. Toksiciteti i metaleve mund të ndikojë tek enzimat dhe proteinat qelizore, të cilat rregullojnë shumë reaksione të rëndësishme kimike. Metalet e rëndë janë toksik, sepse veprojnë veçanërisht me një sistem të ngjashëm enzimash, me atë që merr pjesë në prodhimin e energjisë qelizore. (Fig.1.4) ilustron reaksionin e një metali të rëndë me një glutation (GSH). Kështu metali zëvendëson hidrogjenin në dy grupe sulfidrike në molekula të afërta dhe lidhja e fortë e tyre eliminon plotësisht dy molekulat e glutacioneve sipas reaksioneve në vijim.

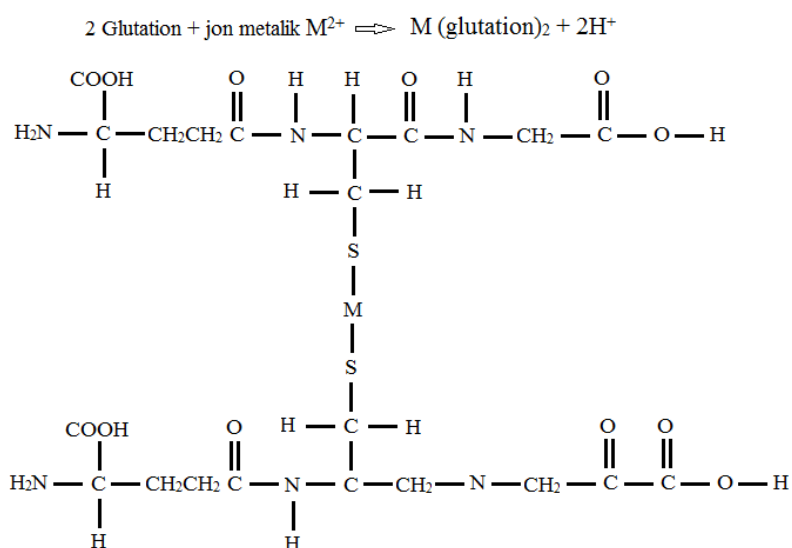


Figura 1.4: Reaksioni i një metali të rëndë me një glutation.

Substancat toksike mund të klasifikohen mbi bazën të mënyrës se si ato dëmtojnë përbërjen kimike të organizmave. Llojet e substancave toksike, përshkruhen si: *gërryese, metabolike, neurotoksike, mutagjene, teratogjenike dhe kancerogjene*.

- *Substancat gërryese kanë ndikim të drejtpërdrejtë në shkatërrimin e indeve. Shembuj të*

tyre janë acidet dhe bazat e forta, alkalet dhe shumë oksidantë të ngjashëm me to, të cilët kryesisht gjenden tek detergjentët.

- *Substancat metabolike* ndërveprojnë me një mekanizëm jetësor biokimik, duke mos lejuar funksionimin normal të tij, madje edhe duke ndaluar plotësisht këtë funksionim.
- *Neurotoksinat* janë substanca kimike ndikimi i të cilave kufizohet në sistemin nervor. Këtu përfshihen; *atropina, acetilkolina, nikotina, kafeina, kodeina dhe morfina*. Neurotoksinat kanë përdorim të gjerë në mjekësi. Armët e luftës kimike përbëjnë një grupim tjetër neurotoksinash. Sot, edhe disa insekticide (parationi dhe malationi) përfshihen në grupin e neurotoksinave [25].
- *Teratogjenët* janë agjentë kimik me efekte toksike në riprodhim. Klasifikohen si radioaktiv, agjent viral dhe si substanca kimike.
- *Mutagjenët* janë substanca kimike që ndryshojnë strukturën e acidit dezoksiribonukleik (ADN-së), dhe shkakton anomali tek pasardhësit. Në fjalë të tjera, një mutagjen është një toksinë, që mund të ndryshojë modelin trashëgimik të qelizës si rezultat i një mutacioni gjatë kopjimit të sekuencës bazë të ADN-së. [25].
- *Kancerogjenet* janë substanca kimike që shkaktojnë tumore. Shpejtësia e rritjes dhe e shumimit të qelizave në indet kancerogjene ndryshon nga ajo e indeve normale. Qelizat kancerogjene shpërndahen në indet e tjera dhe tregojnë humbje të pjesshme ose të plotë të funksioneve të specializuara qelizore. Pothuajse të gjitha sëmundjet kancerogjene tek njerëzit të shkaktuara nga toksinat, marrin një kohë të gjatë për tu shfaqur, gjë që e bën jashtëzakonisht të vështirë për tu zbuluar.

Në pjesën më të madhe të përbërjeve toksike hasen edhe metale të rënda, ndër të cilët veçojmë:

Alumini: gjendet në të gjitha indet e njeriut, por është më i përqëndruar në mushkri, nëpërmjet frymëmarrjes. Ushqimet e papërpunuara përmbajnë alumin në sasi të vogla, megjithatë disa fruta dhe perime përmbajnë deri në vlerat 150 mg/kg . Konsumimi ditor llogaritet deri në 80 mg . Sasi e madhe alumini vjen nga paketimet, enët e gatimit, letra e aluminit që përmbajnë alumin. Alumini konsiderohet kryesisht si jotoksik. Duke qenë se të prekurit nga sëmundja e Alxhajmerit kanë një sasi të madhe alumini në qelizat e trurit, kërkuesit janë fokusuar në konsumimin e madh të aluminit si një ndër shkaktarët e mundshëm. Në personat e prekur nga kjo sëmundje, fibrat e nervave në membranën e trurit janë të ngatërruara, dhe disa nga mbaresat nervore çojnë në formimin e pllakëzave.

Arseniku: As është toksik për njeriun, veçanërisht në përbërje trevalente (As^{3+}). Nivele

gjurme të As janë gjetur në ushqim, në ujë, kurse në prodhimet e detit ka përqëndrim më të lartë. Marrja e As nëpërmjet ushqimit varion nga 0.15 deri në 0.40mg/dl. Në doza të ulta, As përdoret si mjekim për të përmirësuar rritjen dhe mund të akumulohet në trup kohë pas kohe.

Kadmiumi: Përbërjet e kadmiumit janë thuajse toksike. Marrja (konsumimi) i kadmiumit mund të shkaktojë presion të lartë të gjakut, sëmundje zemre madje edhe vdekje. Mbidoza akute ndaj avujve të kadmiumit mund të shkaktojë dëmtime pulmonare, ndërsa ekspozimi kronik lidhet me dëmtime të kanaleve renale (të veshkave) duke përbërë rrezik të lartë për tumorin e prostatës.

Kromi: Cr^{3+} mund të jetë esencial në të ushqyerin e njeriut, por Cr^{6+} është shumë toksik. Marrja e kromit hekszavalent mund të shkaktojë hemoragji në mëlçi, veshka dhe organet respiratore. Kur njeriu ekspozohet ndaj kromit hekszavalent, atëherë zhvillohet pezmatimi i lëkurës, ulçera dhe shpimi i septit ndarës nazal. Gjithashtu është raportuar edhe tumori i gastritit kryesisht nga thithja (inhalacioni) në masë të madhe të pluhurit që përmban Cr .

Bakri: Cu megjithëse është esencial në jetë, në lidhje me rolin e tij në funksionin e enzimave, bakri në sasi të mëdha është tepër toksik. Kriprat e Cu janë përdorur për të vrarë bakteret, kërpudhat dhe algat. Pikturat me përmbajtje bakri janë përdorur kryesisht në mbulesat e anijeve me qëllim për të parandaluar shndërrimin (prishjen) nga organizmat detare. Ekspozimi ndaj një mbidoze akute të këtij elementi shkakton një reaksion të menjëhershëm metabolik të ndjekur nga djegie epigastrike, të vjella dhe marrje mendsh. Niveli maksimal i ndotjes (MCL) për bakrin është 1.3mg/l [54, 58].

Plumbi: Pb është toksik për sistemin nervor të njeriut, veçanërisht tek fëmijët. Ai absorbohet lehtësisht nga trakti intestinal dhe depozitohet në sistemin nervor qendror. Nivele të larta të Pb në gjak (më të larta se 10μg/dl) mund të kontribuojnë në paaftësi ndaj të mësuarit, dëmtime të sistemit nervor dhe rritje të menjëherëshme. Niveli maksimal i ndotjes (MCL) për plumbin në ujin e pijshëm është 0.02mg/l, por niveli maksimal, që kërkohet të arrihet është zero për plumbin dhe 1.3mg/l për bakrin [55, 58].

Mërkuri: Hg gjendet rrallë në koren e Tokës. Ai është i pranishëm në mjedis, në ajër, në ujë, në tokë, si tek bimët edhe tek kafshët. Forma kryesore e Hg organik është $MeHg$ (Metil-mërkuri) që ndodhet në mjediset me ujë të ëmbël, kurse $DMeHg$ (Di-metilmërkuri) në ujërat oqeanike gjendet në përqëndrime të larta. Mërkuri (nga burimet natyrore dhe ato antropogjenike) absorbohet nga dherat dhe nga grimcat e sedimentit, bioakumulohet në ciklet ushqimore duke shkaktuar ekspozimin e njeriut ndaj tij. Kalimi i $Hg(0)$ tek njeriu realizohet nëpërm-

jet frymëmarrjes, gëlltitjes dhe lëkurës [52]. Ekspozimi ndaj Hg ndodh edhe kur konsumohet peshk i ndotur. Nivelet e mërkurit tek peshku janë më të vogla se $200mg/g$, ndërsa në ushqimet e tjera më të vogla se $20mg/g$. Niveli i mërkurit total inorganik është përcaktuar më i ulët se $10\mu g/dl$ [25].

Nikeli: Nikeli dhe përbërjet e tij kanë toksicitet të ulët. Marrja e nikelit realizohet më së shumti nga ushqimet në $300 - 500\mu g/dl$. Nikeli, që transportohet nga ajri e ka burimin nga djegia e qymyrit dhe produkteve të naftës. Kruarja vjen nga kontakti me lëkurën gjatë përdorimit nga gratë të nikelit në bizhuteri, veçanërisht tek vathët. Përqëndrime të larta të nikelit janë gjetur në tru, mëlçi dhe veshka. Ekspozimi i vazhdueshëm ndaj nikelit shkakton tumor në rrugët respiratore dhe mushkri [56, 58].

Zinku: Marrja me tepriçë e zinkut mund të pengojë në absorbimin e bakrit duke e çuar në deficiencë këtë të fundit. Pijet acidike të paketuara në ambalazhe galvanike (të galavanizuara) mund të prodhojnë nivele të përqëndrimeve të zinkut toksik, duke shkaktuar të vjella, marrje mendsh si edhe shtrëngesa në stomak [57, 58].

Kapitulli 2

Parimet bazë të analizës instrumentale

2.1 Hyrje. Struktura atomike e lëndës

Shumë fenomene mund të shpjegohen mjaft mirë me disa njohuri bazë mbi strukturën e lëndës. Elementet kimike janë substanca, që nuk mund të ndahen në përbërës të tjerë. Atomet janë grimcat më të vogla të elementeve, që ruajnë ende vetitë e tyre dhe nuk mund të ndahen më kimikisht, ata përbëhen nga bërthama e ngarkuara pozitivisht dhe nga elektrone të ngarkuar negativisht, të cilët lëvizin rreth bërthamës në orbita të përcaktuara (Fig. 2.1 - a).

Atomi mund të absorbojë ose emetojë energji, vetëm gjatë kalimeve të caktuara energjitike. Kur atomi goditet nga një grimcë tjetër ose me një foton me energji të caktuar, ai mund ta absorbojë këtë energji dhe kalon në gjendje të eksituar (të ngacmuar). Ky eksitim (ngacmim) mund të jetë me origjinë elektrike, termike ose optike. Pas “*eksitimit*” vërehet një kalim i elektronit nga një “*shtresë*” (orbitë) e brendshme në një “*shtresë*” të jashtme me energji më të madhe. Absorbimi i fotoneve nga atomet është bazë e Spektroskopisë së Absorbimit Atomik (AAS) (Fig. 2.1- b).

Pas një kohe shumë të shkurtër (të rendit ns) elektroni, zakonisht rikthehet në orbitën e tij dhe kështu atomi kalon në gjendjen bazë. Nëse energjia e çliruar gjatë këtij procesi, emetohet në formën e rrezatimit, atëherë kemi të bëjmë me Spektroskopinë e Emetimit Atomik (OES) (Fig. 2.1 - c).

Energjia e emetuar gjatë kalimeve të ndryshme të mundshme mund të regjistrohet në formën e vijave spektrale. Çdo element kimik ka spektrin e tij vetjak, që është karakteristik i elementit. Atomet e eksituara janë shpesh më aktiv se atomet në gjendje bazë dhe mund të marrin pjesë në një sërë procesesh kimike, që nuk përfshihen kur ata ndodhen në gjendjen bazë. Nëse energjia e përftuar nga absorbimi i një fotoni çlirohet përsëri (nëpërmjet një fotoni), atëherë kemi të bëjmë me Spektroskopinë e Fluoreshencës Atomike (AFS).

Kur energjia, që i transmetohet atomit, është më e madhe se energjia e lidhjes së elektronit, atëherë elektroni do të shkëputet nga atomi (shkëputet nga fusha elektrike tërheqëse e bërthamës) dhe procesi quhet jonizim. Në atom, elektronet e shtresës së fundit elektronike janë të lidhura më dobët me bërthamën, si rrjedhojë ata mund të shkëputen më lehtë nga atomi.

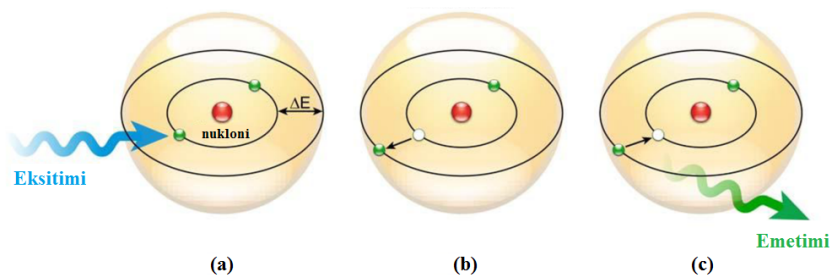


Figura 2.1: a) Atomi në gjendje bazë; b) Atomi në gjendje të eksituar; c) Kthimi në gjendjen bazë

2.2 Metodat spektrale dhe klasifikimi i tyre

Metodat analitike që përdoren për përcaktimin e përbërjeve kimike të analitit ndahen në: metoda *cilësore* dhe *sasiore*. *Metoda cilësore* siguron informacion rreth identitetit të analitit ndërsa, *metoda sasiore* siguron informacion numerik mbi sasinë relative të një ose disa komponentëve të analitit. Për përcaktimin e përqëndrimeve të vogla të analitit, shpesh përdoren metodat instrumentale të cilat kanë zëvendësuar plotësisht ato klasike [59].

Metodat instrumentale për analizë cilësore dhe sasiore bazohen në disa veti fizike dhe kimike, të lëndës (Tab. 2.1). Disa teknika kërkojnë një burim energjie për të simuluar një përgjigje të matshme nga analiti. Burimet e energjisë mund të marrin këto trajta: burim termik, rrezatim elektromagnetik nga një zonë e përzgjedhur e spektrit; aplikim i një madhësie elektrike të tillë si tensioni, rryma apo ngarkesa. Kështu, gjatë emetimit atomik, kërkohet fillimisht një rritje e temperaturës së analitit, për të prodhuar atome analiti në gjendje të gaztë dhe më pas për t'i eksituar ato në nivele më të larta energjitike. Atomet nga gjendja eksituar kalojnë në gjendjen bazë duke emetuar një rrezatim elektromagnetik karakteristik për atomin, që e ka absorbuar dhe pikërisht intensiteti i këtij rrezatimi matet me metoda instrumentale [60].

Një instrument analitik konverton informacionin e vetive fizike dhe kimike të analitit, në informacion që mund të përpunohet dhe interpretohet. Informacioni i dëshiruar nga analiti, sigurohet nëpërmjet një stimuluesi, i cili zakonisht është në formën e energjisë elektromagnetike, elektrike, mekanike apo bërthamore (Fig 2.2).

Zakonisht, instrumentet për analiza përfshijnë vetëm pak komponente bazë (Tabela 2.2). Për të kuptuar lidhjet ndërmjet këtyre komponentëve dhe rrjedhjen e informacionit nga karakteristikat e analitit përmes komponenteve të prodhuara nga instrumenti në dalje (mënyra grafike apo numerike), duhet të eksplorohet se si duhet të paraqitet dhe transformohet informacioni.

Tabela 2.1: Vetitë fizike dhe kimike ku bazohen metodat instrumentale të matjes.

Veti karakteristike	Metoda instrumentale
Emetimi i rrezatimit	Spektroskopia e emetimit (rreze-X, UV, elektron, zonë e dukshme; fluoreshencë, fosforeshencë dhe luminishencë) (rreze-X, UV dhe zonë e dukshme)
Absorbimi i rrezatim	Spektrofotometria dhe fotometria (Rreze-X, UV, zonë e dukshme, IR); spektroskopia fotoakustike; spektroskopi e rezonancës magnetike bërthamore dhe e spinit të elektronit.
Shpërhapja e rrezatimit	Turbidimetria, nefelometria, spektroskopia Raman.
Përthyerja e rrezatimit	Refraktometria; interferometria
Rrezatim i difraktuar	Metodat e disfraksionit të rrezeve-X dhe elektroneve
Polarizimi	Polarimetria, dispersioni optik; dikroizmi rrethor
Potenciali elektrik	Potenciometria; krono-potenciometria
Ngarkesa elektrike	Kulonometria
Rryma elektrike	Amperometria; polarografia
Rezistenca elektrike	Konduktometria
Masa	Gravimetria (mikropeshore me kristale kuarci)
Raporti masë-ngarkesë	Mas-spektrometria
Shpetësia e reaksionit	Metoda kinetike
Karakteristikat termike	Gravimetria termike dhe titrimetria; kalorimetria me skanim diferencial; analiza termike diferenciale, metoda të përcjellshmërisë termike
Radioaktiviteti	Aktivizimi dhe metodat e hollimit të izotopeve.

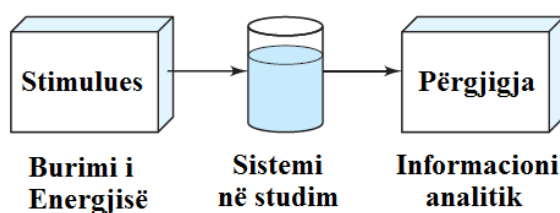


Figura 2.2: Diagrama e proceseve të përgjithshme gjatë matjes instrumentale.

Objektivi final në një matje analitike, është sigurimi i rezultateve përfundimtare numerike në përputhje me kërkesat për vetitë fizike dhe/ose kimike të analitit.

Tabela 2.2: Disa të dhëna të pjesëve përbërëse të instrumenteve analitike.

Instrumenti	Burimi i energjisë (stimuluesi)	Informacioni analitik	Përzgjedhësi i informacioit	Konvertuesi input	Domain me të dhënat e konvertuara	Lexuesi
Fotometër	Llambë volframi	Tufë dritë e përqëndruar	Filtër	Fotodiode	Rrymë elektrike	Amplifikator Dixhitizues LED
Spektrometër i emetimit atomik	Plazme me çiftim induktiv	Rrezatim i dukshëm ose UV	Monokromator	Tub fotomultimetrik	Rrymë elektrike	Amplifikator Dixhitizues Ekran dixhitale
Kulonmetër	Burim rryme i vazhduar	Ngarkesë e nevojshme për reduktimin apo oskidimin e analitit	Potencial celule	elektroda	Koha	Amplifikator Dixhital kohor
PH metër	Elektrodë qelqi/mostër	Aktiviteti i joneve hidrogjen	Elektrodë qelqi	Elektroda kalomel-qelqi	Tension elektrik	Amplifikator Dixhitizues Ekran dixhital
Masspektrometër	Burim jonesh	Raporti masë-ngarkesë	Analizator mase	Shumëzues elektroneh	Rryma elektrike	Amplifikator Dixhitizues Sistem kompjuterik
Gaz kromatograf me flakë jonizuese	Flaka	Përqëndrimi i joneve nga koha	Kolonë kromatografike	Elektroda	Rryma elektrike	Amplifikator Dixhitizues Sistem kompjuterik

2.2.1 Kalibrimi i metodave spektrale.

Një pjesë shumë e rëndësishme e të gjitha poçedurave analitike është procesi i kalibrimit dhe standartizimit. Kalibrimi përcakton lidhjen ndërmjet përgjigjes analitike me përqëndimin e analitit. Zakonisht, kjo realizohet nga përdorimi i standarteve kimike dhe karakteristikat e performancës së instrumentit. Karakteristika të tjera që duhen marrë në konsideratë në përzgjedhjen e metodës janë: shpejtësia, lehtësia dhe përshtatshmëria, aftësitë e kërkuara të operatorit, kostoja dhe disponueshmëria e pajisjes, kostoja për mostër, etj, (Tab. 2.3).

Tabela 2.3: Kriteret numerike në përzgjedhjen e metodave analitike

Kriteri	Përcaktime
Preçizioni	Devijimi standart absolut, devijimi standart relativ, koeficienti i variacionit, varianca
Delta ndryshimi (bias)	Gabimi sistematik absolut, gabimi sistematik relativ
Ndjeshmëria	Ndjeshmëria e kalibrimit, ndjeshmëria analitike
Limiti i dedektimit	Mostër e bardhë plus trefishin e devijimit standart të mostrës së bardhë
Intervali dinamik	Limiti i përqëndrimit të kuantifikimit (LOQ) deri në limitin e përqëndrimit të linearitetit (LOL)
Selektiviteti	Koeficienti i selektivitetit

2.3 Spektroskopia Atomike.

Spektroskopia atomike është një pjesë e spektroskopisë që studion spektrin me vija i cili vëzhgohet gjatë bashkëveprimit të rrezatimit elektromagnetik me atomet në gjendje të lirë (“*të gaztë*”) të analitit. Duke qenë se atomet e lira mund të absorbojnë dhe emetojnë rrezatimin elektromagnetik me energji të njëjtë (me gjatësi vale të njëjtë), spektri i rregjistruar quhet spektër; i absorbimit, i emetimit, i fluoreshencës, ose një kombinim i tyre. Meqënëse spektrat lidhen ngushtë me vetitë dhe strukuturën e atomeve (që i kanë absorbuar dhe/ose emetuar), ata janë karakteristike për atome të caktuar dhe kështu spektrat përdoren për identifikimin e atomeve [61].

Metodat spektrometrike përmbledhin një grup të madh metodash analitike të bazuara në spektroskopinë atomike dhe molekulare. Spektroskopia është një term i përgjithshëm për shkencën e bashkëveprimit të rrezatimit me lëndën. Bashkëveprimet me interes janë ndërmjet rrezatimeve elektromagnetike dhe lëndës. Sot spektroskopia është zgjeruar duke përfshirë edhe bashkëveprimet ndërmjet lëndës dhe formave të tjera të energjisë si: valët akustike dhe tufat

e grimcave (jonet, elektronet). Spektrometria dhe metodat spektrometrike i referohen matjeve të intensitetit të rrezatimit me anën e konvertuesëve fotoelektrike apo llojeve të tjera të pajisjeve elektronike. Shumica e metodave spektrometrike të përdorura bazohen gjerësisht në rrezatimin elektromagnetik, i cili është një lloj energjie, që merr forma të veçanta, ku ndër më të njohurat janë: drita dhe nxehtësia e rrezatimit. Të tjerat përfshijnë: rrezatimin gama, rrezet -X, rrezatimin ultravjollcë, mikrovalët dhe rrezatimin zonën e radiofrekuencave [62].

2.4 Vetitë kuantë - mekanike të rrezatimit. Gjendjet energjitike

Kur rrezatimi elektromagnetik emetohet apo absorbohet, ndodh një transferim i energjisë nga objekti emetues në mjedisin absorbues. Për të përshkruar këtë dukuri, është e nevojshme të trajtojmë rrezatimet elektromagnetike jo si koleksion valësh, por si një rrjedhje e grimcave diskrete, të quajtura fotone ose kuantë. Nevoja për një model grimcor të rrezatimit u bë e qartë si një rrjedhojë e zbulimit të efektit fotoelektrik [63].

Teoria kuantike e Plankut spjegoi vetitë e rrezatimit të emetuara nga trupat e nxehtë. Kjo teori është zgjeruar në mënyrë të konsiderueshme mbi proceset e emetimit dhe absorbimit të rrezatimit. Ndër postulatet më të rëndësishme të teorisë kuantike përmendim:

- (i) Atomet, jonet dhe molekulat mund të ndodhen vetëm në disa gjendje diskrete, të karakterizuara nga një energji plotësisht e përcaktuar. Kur një element ndryshon gjendjen e tij, ai absorbon ose emeton një sasi energjie të barabartë me diferencën e energjisë ndërmjet gjëndjeve.
- (ii) Kur atomet, jonet, ose molekulat absorbojnë apo emetojnë rrezatime gjatë kalimit nga një gjendje energjitike në një tjetër, frekuenca ν (ose λ) e rrezatimit lidhet me diferencën e energjive ndërmjet gjëndjeve, nga relacioni:

$$E_1 - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

ku: E_0 - energjia në gjendjen bazë, E_1 - energjia në gjendjen më të lartë, c - shpejtësia e dritës në vakum dhe h - konstantja e Plankut [64].

Për atomet ose jonet në gjendjen bazë, energjia lidhet me lëvizjen e elektroneve përreth bërthamës së ngarkuar pozitivisht. Për këtë arsye, gjëndjet e ndryshme energjitike janë quajtur gjëndje elektronike. Në këto gjendje elektronike, molekulat i kanë gjëndjet energjitike lëkundëse të kuantizuara, që lidhen me energjinë e lëkundjeve ndër-atomike por gjithashtu edhe gjëndjet rrotulluese janë të kuantizuara, që vijnë nga rrotullimi i molekulave përreth qendrës së masës.

2.5 Bashkëveprimet e rrezatimit me lëndën

Për të siguruar informacion për përbërjen e një mostre, shfrytëzohet pikërisht bashkëveprimi i rrezatimit me lëndën. Mostra, zakonisht stimulohet me energji, e cila mund të jetë: në formë nxehtësie, energjie elektrike, dritore, grimcore, apo një reaksion kimik. Përpara se të veprojë stimuluesi, analiti është në gjëndjen me energji më të ulët, (ose gjëndjen bazë), ndërsa procesi i stimulimit shkakton që disa elemente të mostrës (atomet, molekulat) të kalojnë në gjëndje të ngacmuara. Informacionin nga analiti merret nga matjet e rrezatimit të emetuar, gjatë kthimit në gjëndjen bazë ose nga matja e sasisë së rrezatimit elektromagnetik të absorbuar apo shpërhapur. Kjo dukuri kalon nëpërmjet disa proceseve (Fig. 2.3) [67]:

- (i) nga stimulimi i analitit nëpërmjet energjisë (termike, elektrike, reaksion kimik), (Fig. 2.3-a)
- (ii) nga matja e fuqisë së rrezatimit të emetuar kur analiti kthehet në gjëndjen bazë (Fig. 2.3-b)
- (iii) nga analiza merret informacion rreth përbërjes së mostrës (analiza cilësore) dhe nivelit të përqëndrimit (analiza sasiore) (Fig. 2.3-c).

Rezultatet e matjeve të tilla, shpesh shprehen grafikisht nëpërmjet një spektri, i cili paraqet varësinë e fuqisë së rrezatimit të emetuar nga frekuenca ose gjatësia e valore.

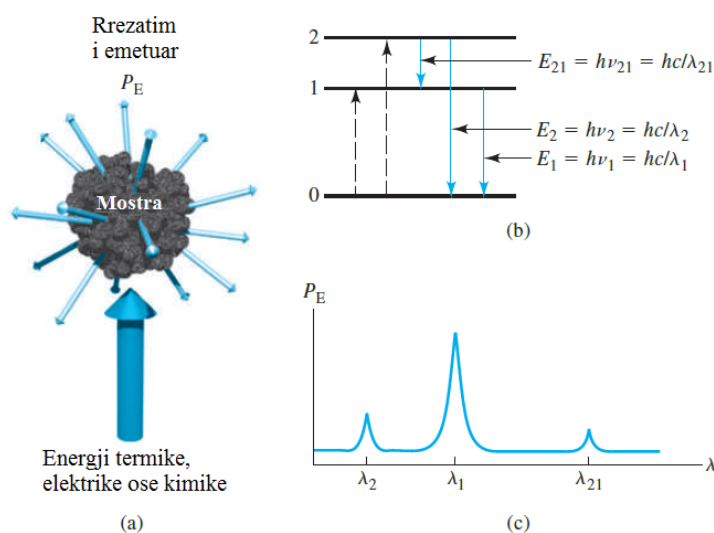


Figura 2.3: Skema e proceseve gjatë emetimit të rrezatimit atomik.

Kur mostra stimulohet nga aplikimi i një burim rrezatimi të jashtëm elektromagnetik, janë

të mundshme një sërë procesesh si: pasqyrimi i rrezatimit, absorbimi ose shpërhapja. Kur një pjesë e rrezatimit rënës absorbohet, ai kalon disa nga elementet e anilitit në një gjëndje të ngacmuar (Fig. 2.4). Në spektroskopinë e absorbimit, ne masim sasinë e dritës së absorbancës në funksion të gjatësisë së valës. Kjo jep informacion të plotë sasior dhe cilësor për mostrën në lëndë.

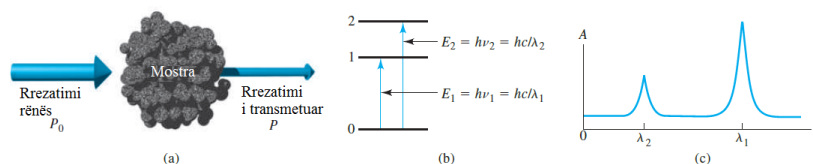


Figura 2.4: Skema e proceseve gjatë regjistrimit të absorbancës.

Në spektroskopinë fotoluminishente (Fig. 2.5), matet emetimi i fotoneve pas absorbimit nga mostra. Forma më e rëndësishme e fotoluminishencës për qëllime analitike janë fluoreshenca dhe spektroskopia fosforeshente [65].

Kur rrezatimi shpërhapet, bashkëveprimi i rrezatimit hyrës me mostrën mund të jetë elastik apo jo-elastik. Në shpërhapjen elastike, gjatësia e valës së rrezatimit të shpërhapur është e njëjtë me atë të rrezatimit të burimit. Intensiteti i rrezatimit të shpërhapur në mënyë elastike përdoret për të realizuar matje në nefelometri, turbidimetri si dhe në përmasat e grimcave. Spektroskopia Raman përdor shpërhapje jo-elastike, për të prodhuar spektrin e lëkundjes të mostrave të molekulave (Fig 2.6).

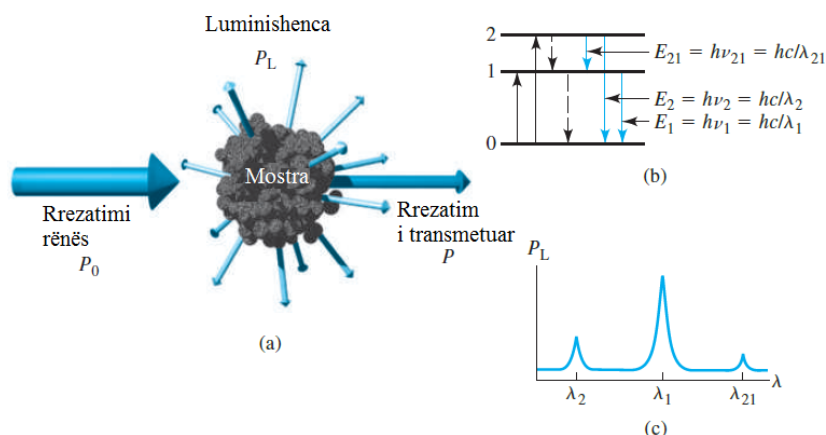


Figura 2.5: Skema e proceseve gjatë luminishencës atomike

Në këtë lloj analize spektroskopike, intensiteti i rrezatimit të shpërhapur, regjistrohet në funksion me frekuencën e zhvendosjes së rrezatimit rënës. Piku i intensitetit Raman lidhet me nivelin e përqendrimit në analit.

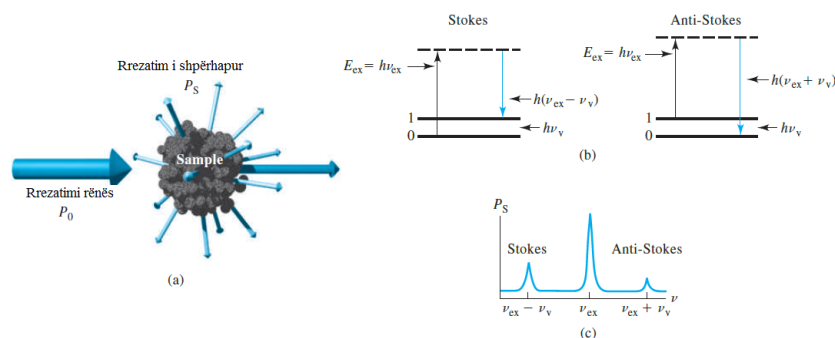


Figura 2.6: Skema e proceseve gjatë shpërhapjes së rrezatimit

2.5.1 Proceset gjatë emetimit të rrezatimit

Emetimi elektromagnetik prodhohet kur ngrimcat nga gjendja e ngacmuar (atomet, jonet, ose molekulat) kalojnë në nivele energjitike më të ulta, duke rrezatuar energjinë shtesë në trajtën e fotoneve. Ngacimimi i grimcave mund të realizohet në disa mënyra, që përfshijnë:

- bombardimin me elektrone, ose grimca të tjera të cilat zakonisht çon në emetimin e rrezatimit - X;
- ekspozimin ndaj një rryme elektrike, një shkëndije, apo një burim intensiv nxehtësie (flakë, ose furrë), duke prodhuar rrezatim infra të kuq, të dukshëm apo ultravjollcë
- rrezatim me një tufë elektromagnetike, duke prodhuar rrezatim fluoreshent
- reaksion kimik ekzotermik, që prodhon kimiluminishencën.

2.5.2 Proceset gjatë absorbimit të rrezatimit

Kur rrezatimi kalon përmes një mostre në gjendje të lëngët, të gaztë apo të ngurtë, disa frekuenca mund të zhvendosen në mënyrë selektive nëpërmjet absorbimit, një proces në të cilin energjia elektromagnetike transferohet në mostër (atome, jone apo molekula). Absorbimi bën të mundur kalimin e këtyre grimcave nga gjendja e tyre në temperaturë ambjenti, ose gjendje bazë, në një ose dy gjendje të ngacmuara me energji të larta [66]. Për vlerësimin sasior të spektrave të absorbimit përdoret ligji i Lambert dhe Beer (ligji i Beer-Lambertit) sipas të cilit absorbanca A është proporcionale me gjerësinë e shtresës absorbuese b dhe me përqëndrimin c të lëndës absorbuese. Koeficienti molar i absorbancës është specifik për lëndën absorbuese dhe në kushte të jashtme të qëndrueshme, një konstante e pavarur përqëndrimi që mund të përdoret për të karakterizuar elementet absorbues. Kur drita me një fuqi P_0 bie mbi atomet në gjendjen bazë, një pjesë e kësaj drite absorbohet nga atomet. Si rrjedhojë e bashkëveprimeve ndërmjet fotoneve

dhe atomeve absorbuese ose molekulave, fuqia e tufës zvogëlohet nga P_0 në P . Transmetanca T e mjedisit do të jetë kështu një fraksion i rrezatimit rënës të transmetuar nga mjedisi.

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (2.2)$$

transmetanca shpesh shprehet në përqindje:

$$\%T = \frac{P}{P_0} \times 100\% \quad (2.3)$$

Shpejtësia e absorbimit është e përcaktuar nga densiteti i atomit. Mund ta shprehim edhe me intensitet, kur intensiteti I_0 dobësohet deri në I . Formula jep lidhjen ndërmjet dy intensiteteve I dhe I_0 .

$$I = I_0 e^{-k \cdot b \cdot c} \quad (k - \text{konstante proporcionaliteti}) \quad (2.4)$$

Absorbanca A e një mjedisi përcaktohet nga:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = k \cdot b \cdot c \quad (2.5)$$

Absorbanca është në përpjestim të drejtë me gjatësinë e rrugës b nëpër mjedis dhe me përqëndrimin c -të elementit absorbues.

$$A = kbc \quad (2.6)$$

Këtu k është një konstante proporcionalitetit e quajtur *absorbitivitet* dhe madhësia a varet nga njësitë e përdorura për b dhe c . Për solucionet e një elementi absorbues, b shpesh jepet në cm dhe c në gram për litër. Absorbitiviteti kështu do të ketë njësinë $Lg^{-1}cm^{-1}$. Theksojmë që, në kundërshtim me transmetancën, absorbanca e një mjedisi rritet në rastet kur tufa bëhet më e madhe.

2.5.3 Klasifikimi i metodave spektrale

Në tabelën 2.4, janë paraqitur katër klasat kryesore të metodave spektrokimike. Të gjitha këto kërkojnë matjen e fuqisë rrezatuese P , e cila është energjia e tufës së rrezatimit për një sekondë mbi një sipërfaqe të dhënë.

Nga tabela shihet se për absorbimin kërkohen matje të dy vlerave të fuqive: njëra përpara se tufa të kalojë përmes mjedisit që përmban analitin (Po) dhe tjetra pas kalimit nëpër mjedisin (P) (Fig. 2.7). Dy terma, të cilët përdoren gjërësisht në spektrometrinë e absorbimit dhe janë

të lidhura më raportin e P_0 dhe P , janë transmetanca dhe absorbanca. Në instrumentat modern të analizës spektrale, fuqia rrezatuese përcaktohet nga një dedektor elektronik, që konverton energjinë e rrezatimit në një sinjal elektrik S të matshëm.

Tabela 2.4: Klasat kryesore të metodave spektrometrike.

Klasa	Matja e fuqisë së rrezatuar	Relacioni i përqëndrimit	Lloji i metodës
Emetimi	P_e - Fuqia e emetuar	$P_e = kc$	Emetimi atomik
Luminishenca	P_l - Fuqia e Luminishecës	$P_e = kc$	Fluoreshenca atomike dhe molekulare; Fosforeshenca dhe kimiluminishenca
Shpërhapja	P_{sc} - Fuqia e shpërhapur	$P_e = kc$	Shpërhapje Raman, turbidimetri
Absorbimi	P_0 - Fuqia rënëse P - Fuqia e transmetuar	$-\log \frac{P}{P_0} = kc$	Absorbimi atomik dhe molekular

Zakonisht sinjali S është një tension ose një rrymë e cila është proporcionale me fuqinë e rrezatimit:

$$S = kP \quad (2.7)$$

ku k është një konstante. Në mungesë të rrezatimit, shumë dedektorë shfaqin një konstante të vogël, të njohur si sinjali i errët ose përgjigja e errët (*zakonisht një rrymë ose tension*). Në këto raste, sinjali i përgjithshëm përshkruhet nga relacioni [69]:

$$S = kP + k_d \quad (2.8)$$

Ku k_d është një sinjal i errët, që është zakonisht konstant dhe i vogël të paktën për një periudhë të shkurtër kohore. Instrumentet spektrokimike zakonisht janë të pajisur me një qark kompensimi i cili redukton sinjalin e errët k_d në zero sa herë që kryen matjet.

Siç tregohet në kolonën 3 të tabelës 2.4, në metodat e emetimit, luminishencës dhe shpërhapjes, fuqia e rrezatimit të emetuar nga një analit, (pas eksitimit) është në përpjestim të drejtë me përqëndrimin e analitit c ($P_e = kc$). Nga zëvendësimi në ekuacionin 2.8 kemi:

$$S = k'c \quad (2.9)$$

ku k' është një konstante, që mund të vlerësohet nga matja e S pas eksitimit të një ose më shumë standarteve me përqëndrime të njohura.

Figura 2.7 tregon një tufë paralele rrezatimi para dhe pasi kalon në një mjedis me trashësi b -cm dhe një përqëndrim c të një elementi absorbues.

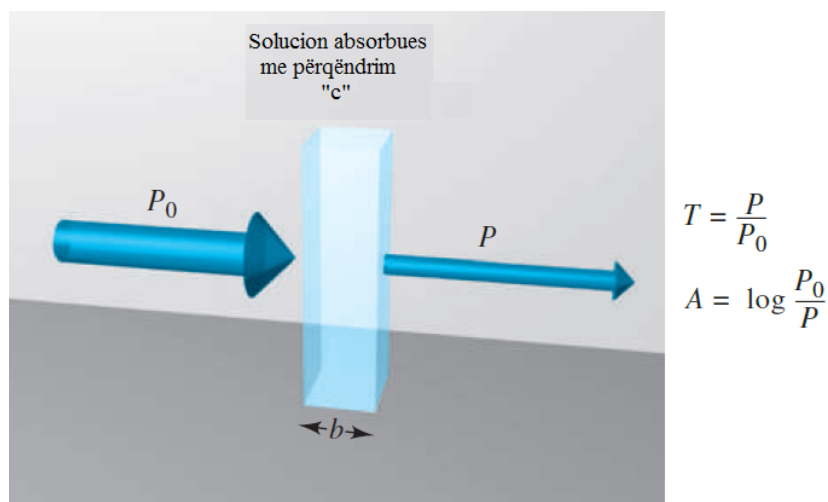


Figura 2.7: Diagramë mbi mënyrën e transmetimit të rrezatimit nga analiti

2.6 Spektroskopia atomike optike

Metodat e spektroskopisë optike bazohen kryesisht në gjashtë dukuri: (1)absorbimi, (2) fluoreshenca, (3) fosforeshenca, (4) shpërhapja, (5) emetimi, dhe (6) kimiluminishenca. Megjithëse, komponentët bazë për matjen e secilës prej tyre të janë të ngjashëm, instrumentat ndryshojnë në konfigurim. Për më tepër, vetitë e kërkuara të këtyre komponentëve janë të ngjashëm në lidhje me pjesën e spektrit që ata aplikojnë; ultravjollcë, dritë të dukshme apo infra të kuqe.

Instrumentët kryesorë të spektroskopisë përbëhen nga 5 komponentë: (1) burimi i energjisë së rrezatimit, (2) kontenier për mbajtjen e mostrës, (3) një pajisje që izolon një zonë të kufizuar të spektrit për matje; (4) një dedektor rrezatimi, i cili konverton energjinë e rrezatimit në një sinjal elektrik dhe (5) një procesor sinjali dhe një lexues i sinjalit në dalje.

Tre llojet kryesore të metodave spektrometrike që përdoren për të identifikuar llojet e elementeve të pranishëm në një mostër lëndore dhe për të përcaktuar nivelin e përqëndrimit të tyre janë (1) spektrometria optike, (2) mass spektrometria dhe (3) spektrometria e rrezeve-X. Në spektrometrinë optike elementet e pranishëm në një mostër konvertohen në atome në gjëndje të gaztë ose jone në gjëndje bazë, nëpërmjet procesit të quajtur atomizim. Më tej, maten absorbimi i dukshëm-ultravjollcë, emetimi ose fluoreshenca e elementeve atomike në gjëndje të gaztë. Në spektrometrinë atomike të masës, mostrat gjithashtu atomizohen, por në këtë rast, atomet në gjëndje të gaztë konvertohen në jone positive (zakonisht të ngarkuar në mënyrë të veçantë) dhe ndahen sipas raportit të tyre masë-ngarkesë. Jonet e ndara më pas, "numërohen"

për të siguruar të dhëna cilësore. Në spektrometrinë e rrezeve -X atomizimi nuk është i nevojshëm pasi spektrat e rrezeve-X, për shumicën e elementeve janë të pavarur nga përbërja kimike e tyre në mostër. Rezultatet sasiore mund të bazohen në matje të drejtpërdrejta të spektrit të fluoreshencës, absorbimit ose emetimit në mostrës.

2.6.1 Spektrat e emetimit atomik

Në temperaturën e ambjentit, kryesisht të gjithë atomet e mostrës janë në gjëndjen bazë, për shembull, një elektron i shtresës së fundit të një atomi natriumi zë orbitalin $3s$. Ngacmimi i këtij elektroni në orbitalet e larta mund të realizohet nëpërmjet nxehtësisë (me flakë, plazmë ose një harku elektrik). Koha e jetës së një atomi të ngacmuar është e shkurtër, megjithatë, gjatë kthimit të tij në gjëndjen bazë rezultojnë emetime fotonesh. Emetimi nga një burim i ngacmuar, karakterizohet nëpërmjet spektrit të emetimit, që zakonisht shfaqet me varësinë e fuqisë relative të rrezatimit të emetuar në funksion të frekuencës apo gjatësisë valore (Fig 2.8).

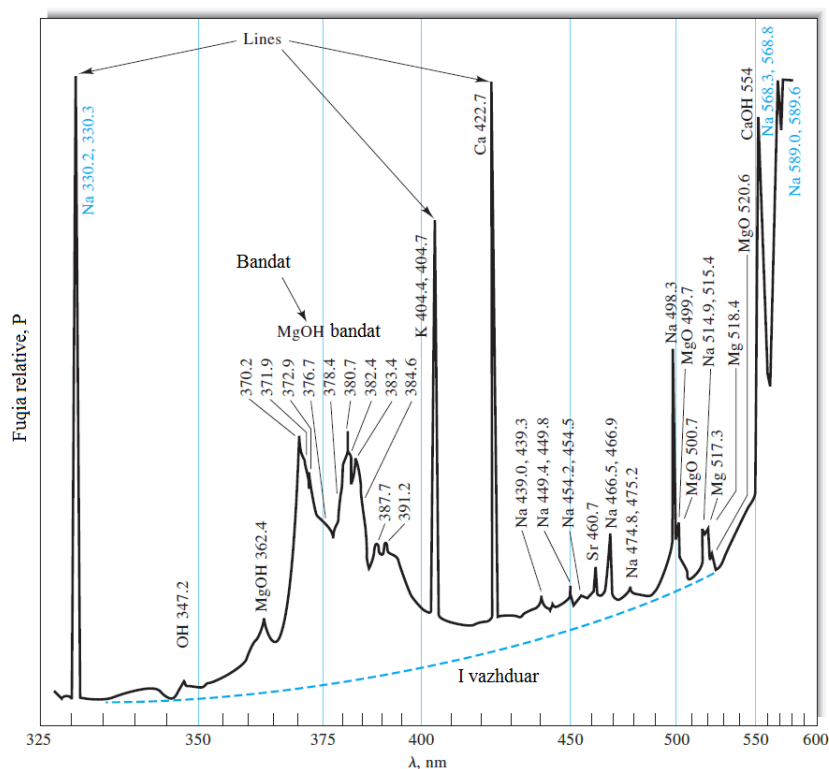


Figura 2.8: Spektrat e rrezatimit me vija, me banda dhe spektrat e vazhduar

Shfaqen tre lloje spektrash: vijat, bandat dhe të vazhduar. Vijat vertikale në figurën 2.9, tregojnë disa nga kalimet e zakonshme elektronike që ndjekin ngacmimin e atomeve të natriumit; Në figurë jepet gjithashtu edhe gjatësia e valës së rrezatimeve. Dy vijat në 589 dhe 589.6 nm (589 nm dhe 5896 Å) janë më intensive dhe janë përgjegjëse për ngjyrën e verdhë që shfaqet

kur kriprat e natriumit futen në flakë [68].

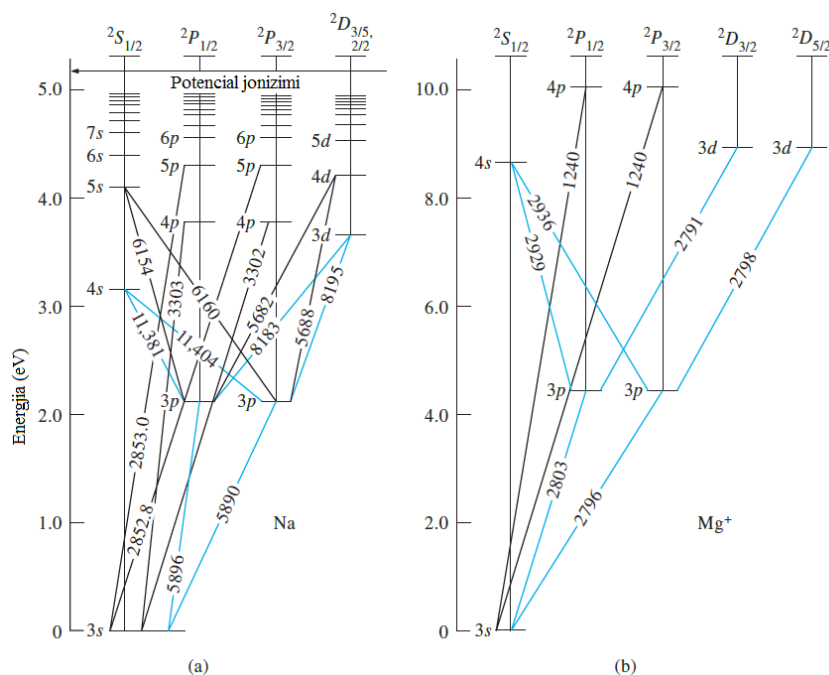


Figura 2.9: Disa të dhëna për spektrin e natriumit (Na) a) dhe manganit Mg b)

Figura 2.10-a tregon një porcion të spektrit eksperimental të emetimit për natriumin. Ngacmimet në këtë rast rezultojnë nga sprucimi i një solucionit ujor që përmban klorur natriumi në një flakë oksid-hidrogjeni. Një pik i madh korrespondon me kalimin nga 3p në 3s në gjatësitë e valëve 589 dhe 589.6nm (Fig. 2.10-a). Aftësia zbërthyesë e monokromatorit të përdurur ishte e pamjaftueshme për të ndarë piket. Figurat 2.10-b dhe 2.10-c tregojnë të njëjtën pamje në rastet kur përdoren monokromatorë me aftësi të lartë zbërthyesë. Të dyja vijat e natriumit janë vija rezonance, të cilat rezultojnë nga kalimet midis gjendjes së ngacmuar të elektronit dhe gjendjes bazë. Siç tregohet në Fig. 2.9-vija të tjera të rezonancës hasen si në gjatësitë e valëve 330.2nm dhe 33.3nm ashtu edhe në 285.3nm dhe 285.28nm [70].

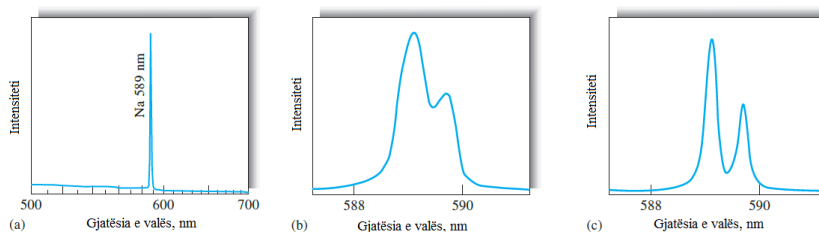


Figura 2.10: Vijat spektrale (piqet) për natriumin Na

2.6.2 Spektrat e absorbimit atomik

Në një mjedis gazesh të nxehtë, atomet e natriumit janë të afta të absorbojnë rrezatime të gjatësive të valëve karakteristike të kalimeve elektronike nga gjëndja $3s$ në gjëndje më të larta të ngacmuara, psh në spektër shfaqen vijat e absorbimit në 539.0 , $589,6$, $330,2$ dhe $330,3nm$.

Në figurën 2.9 shohim se çdo çift fqinjë i këtyre piveve korrespondon me kalimet nga niveli $3s$ në atë $3p$ dhe $4p$ respektivisht. Absorbimi jorezonativ gjatë kalimeve nga $3p$ në $5s$ është aq i dobët saqë zakonisht shkon i padedektuar sepse numri i atomeve natrium në gjëndjen $3p$ është shumë i vogël në temperaturën e flakës, prandaj një spektër i absorbimit atomik përbëhet kryesisht nga vijat e rezonancës të cilat janë rezultat kalimeve nga gjëndja bazë në nivelet më të larta [71].

2.6.3 Spektrat e fluoreshencës atomike

Atomat ose jonet në një flakë fluoreshente, kur ata janë rrezatuar me një burim intensive që përmban gjatësi vale të cilat janë absorbuar nga elementet. Spektri i fluoreshencës matete më mirë nën një kënd 90° të trajektores së dritës. Rrezatimi i vrojtuar shpesh është rezultat i fluoreshencës rezonative që rezulton nga absorbimi i rrezatimit nga gjëndja bazë e atomeve dhe emetimi nga gjëndja e ngacmuar e atomeve të cilët kthehen në gjëndjen bazë. Për shembull kur atomet e magnezit ekspozohen ndaj një burimi ultravjollë, rrezatimi prej $285,2nm$ absorbohet gjatë kalimit të elektroneve nga niveli $3s$ në nivelin $3p$ (Fig.2.9); fluoreshenca rezonative e emetuar në të njëjtën gjatësi vale mundet më tej të përdoret për analiza. Në të kundërt, kur atomet e natriumit absorbojnë rrezatimin me gjatësi vale $330,3nm$, elektronet kalojnë në gjëndjen $4p$ (Fig.2.9-a). Kalimet pa rrezatimet në të dy gjëndjet $3p$ realizohen më shpejt se kalimet që prodhojnë fluoreshencë në gjëndjen bazë. Si rezultat, fluoreshenca e absorbuar ndodh për këto gjatësi vale $589,0nm$ dhe $589,6nm$.

Në figurën 2.11 ilustron një mekanizëm i tretë për fluoreshencën atomike që zhvillohet kur atomet e taliumit ngacmohen në flakë. Disa prej këtyre atomeve kthehen në gjëndjen bazë nëpërmjet dy hapave: një hap i emetimit të fluoreshencës që prodhon vijën $535,0nm$ dhe një deaktivizim që vjen menjëherë pa rrezatim në gjëndjen bazë. Gjithashtu haste edhe një fluoreshencë rezonative në $377,6nm$ [68].

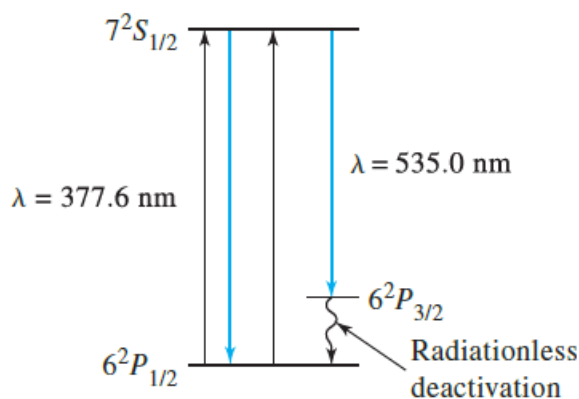


Figura 2.11: Skema e fluoreshencës për kaliumin

2.6.4 Gjerësia e vijave spektrale

Gjerësitë e vijave spektrale kanë një rëndësi të veçantë në spektroskopinë atomike. Në praktikë vijat spektrale të ngushta janë të pëlqyera si për spektrat e absorbimit, ashtu edhe për ata të emetimit duke qënë se ata reduktojnë mundësinë e interferencës që vjen si pasojë e mbivendosjes së vijave. Për më tepër, gjerësitë e vijave janë jashtëzakonisht të rëndësishme në dizejimin e instrumentave për spektroskopinë e emetimit atomik. Disa prej variablave që influencojnë në gjërësinë e vijave spektrale të atomit, do të paraqiten në vijim. Figura 2.12 tregon se vijat e absorbimit dhe emetimit atomik gjenden përgjithësisht të përbëra nga një shpërndarje simetrike gjatësish vale që qëndërzohen në një gjatësi vale mesatare (λ_0), e cila është gjatësia e valës së absorbimit maksimal apo intensitetit maksimal të rrezatimit të emetuar.

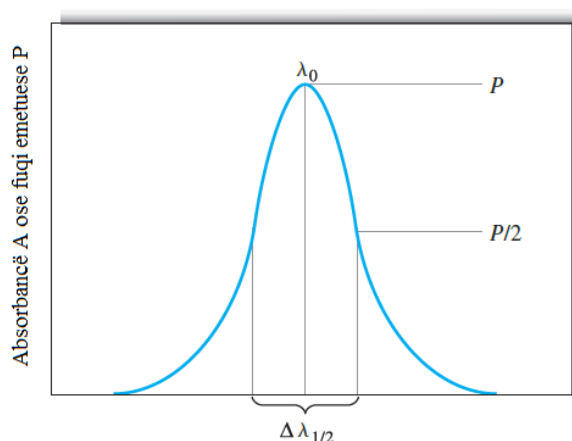


Figura 2.12: Gjerësia e vijave të absorbancës dhe transmetancës

Energjia e lidhur me (λ_0) është e barabartë me diferencën e energjisë ndërmjet dy gjendjeve kuantike përgjegjëse për absorbimin ose emetimin. Diagramat e niveleve energjitike, si ajo e

paraqitur në figurën 2.9-a, sugjerojnë se një vijë atomike përmban një gjatësi vale të vetme - (λ_0)-që do të thotë, duke qënë se një vijë rezulton nga një kalim i një elektroni ndërmjet dy gjendjeve energjitike diskrete me vlera të veçanta, gjërësia e vijës duhet të ejtë zero. Dukuri të ndryshme shkaktajnë zgjerimin e vijës, kështu që vijat atomike kanë gjërësi të fundme (Fig. 2.12). Theksojmë se gjerësia e vijës, ose gjerësia efektive e vijës $\Delta\lambda_{1/2}$ e një vije emetimi apo absorbimi atomik përcaktohet gjerësia e saj në njësinë e gjatësisë së valës kur matet në gjysmën e sinjalit maksimal. Kjo pikë zgjidhet duke qënë se matjet mund të bëhen më të sakta në gjysmën e intensitetit të pikut se sa në bazë të tij [72].

Katër efektet kryesore që çojnë në zgjerimin e vijës: a) efekti i papërcaktueshmërisë, b) efekti Doppler, c) efektet e shtypjes gjatë goditjes ndërmjet atomeve të të njëjtit lloj dhe të llojeve të ndryshme dhe d) efektet e fushës elektrike dhe magnetike.

2.7 Procesi i atomizimit në AAS

Për të përfutur spektrat optikë atomik dhe ato të masës atomike, përbërësit e mostrës duhet të shndërrohen në atome në gjendje të gaztë ose jone, të cilët mund të përcaktohen më pas prej matjeve të spektrave të emetimit, të absorbimit, të fluoreshencës. Preçizioni dhe saktësia e metodave të spektrometrisë atomike varen në mënyrë kritike nga hapi i atomizimit si dhe metoda e futjes së mostrës në zonën e atomizuesit. Llojet më të përdorshëm të atomizuesave janë të listuar në Tabelën 2.5.

Tabela 2.5: Llojet e atomizuesve në Spektroskopinë Atomike

Lloji i Atomizuesit	Temperatura (në °C)
Flakë	1700 - 3150
Avullim Elektrotermik (ETV)	1200 - 3000
Induktim Plazme argoni (ICP)	4000 - 6000
Plazëm argoni me rrymë të vazhduar (DCP)	4000 - 6000
Plazëm argoni me induktim mikrovalësh (MIP)	2000 - 3000
Plazëm me induktim lazeri	8000 - 15000
Plazëm shkarkesë-shkëndije	Nonthermal
Hark elektrik	4000 - 5000
Shkëndijë elektrike	40000 (?)

Procesi i futjes së mostrës njihet edhe si “*thembra e Akilit*” në spektroskopinë atomike, duke qënë se në shumicën e rasteve ky hap limiton saktësinë, precizionin dhe limitet e dedektimit të matjeve në spektrometrinë atomike [73]. Qëllimi kryesor i sistemit të futjes së mostrës në spek-

trometrinë atomike është transferimi i një fraksioni riprodhues dhe përfaqësues i një mostre në atomizues me efektshmëri të lartë dhe pa efekte interferuese. Arritja e këtij qëllimi përcaktohet nga gjëndja kimike dhe fizike e analitit dhe mostrës. Për mostrat në gjendje të ngurtë, procesi i kapjes së mostrës është një problem kryesor, ndërsa për solucionet dhe mostrat në gjendje të gaztë, ky proces është i parëndësishëm. Për këtë arsye, shumica e studimeve të spektrometrisë atomike janë kryer me mostrat në trajtë solucionesh. Mostrat në trajtën e solucionëve ujore për pesë llojet e para të atomizuesave janë paraqitur në Tab. 2.5.

Pajisjet e atomizimit ndahen në dy klasa kryesore: atomizues të vazhdueshëm dhe atomizues diskretë. Me atomizuesat e vazhdueshëm të tillë si flaka dhe plazma, mostrat futen në një mënyrë të qëndrueshme. Me atomizuesat diskretë mostrat futen në mënyrë jo të vazhduar më një pajisje të tillë si një shiringë apo një automostrues. Atomizeri elektrotermik është një atomizues tipik i llojit diskret.

Metodat e përgjithshme për futjen e solucionit të mostrës në plazmë dhe flakë ilustrohen në Fig.2.13. Më i përdorshëm është nebulizimi i drejtpërdrejtë. Në këtë rast nebulizatori fut mostrën në mënyrë konstante në formën e një "sprucimi" të hollë piklash, të quajtur aerosol. Futja e mostrës në flakë ose plazmë në mënyrë të vazhdueshme prodhon një popullim atome, molekulash dhe jone në gjendje të qëndrueshme. Kur përdoret një injektim i rrjedhshëm ose kromatografi lëngjesh, një sasi mostre në varësi të kohës, futet në nebulizator, duke prodhuar kështu një popullatë gazi të varur nga koha. Proceset komplekse që ndodhin gjatë prodhimit të atomeve të lira ose joneve në gjendje elementare, ilustrohen në Figurën 2.14.

2.8 Teknikat e atomizimit të mostrave

Dy teknikat më të zakonshme për atomizimin e mostrave janë AAS dhe AFS, atomizimi në flakë dhe atomizimi elektrotermik. Në atomizuesin me flakë, solucionet e mostrës nebulizohen nga rrjedhja e oksidantëve në gjendje të gaztë, të përzier me lëndë djegëse në gjendje të gaztë, që çojnë në një flakë ku ndodh atomizimi. Figura 2.15, tregon një set kompleks të proceseve ndërlidhëse të cilat ndodhin në flakë.

Hapi i parë është desolvimi, në të cilin tretësi avullohet për të prodhuar një aerosol molekular të ngurtë të copëtuar imtësisht. Aerosoli më pas volatilizohet për të formuar molekula në gjendje të gaztë. Shpërbashkimi i shumicës së këtyre molekulave prodhon "një gaz atomik". Disa nga atomet në gaz jonizohen për të formuar katjone dhe elektrone.

Atomet dhe molekulat e tjera prodhohen në flakë si rezultat i bashkëveprimit midis lëndës

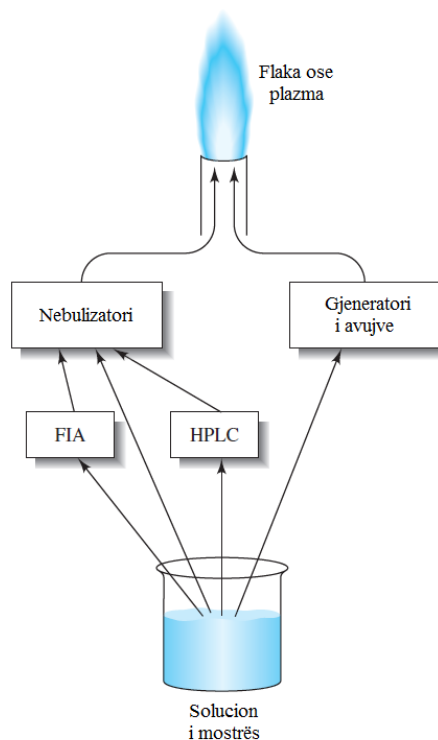


Figura 2.13: Metoda e hyrjes së mostrës në atomizues

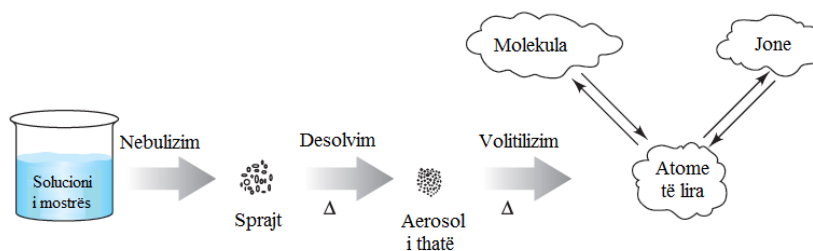


Figura 2.14: Skema e proceseve të formimit të joneve, atomeve, molekulave në gjendje të lirë

djegëse dhe oksidantit si dhe llojeve të ndryshme të mostrave. Siç tregohet në Fig. 2.15 një fraksion i molekulave, atomeve dhe joneve janë gjithashtu të ngacmuara nga nxehtësia e flakës duke dhënë kështu spektrat atomik, jonik dhe molekular të emetimit. Me një numër shumë të madh procesesh komplekse, mund të themi se atomizimi është një etapë kritike e spektroskopisë në flakë dhe gjithashtu kufizon precizionin e metodave të tilla. Për arsye të natyrës kritike të hapit të atomizimit, është e rëndësishme të kuptojmë karakteristikat e flakës si dhe variablat që ndikojnë në këto karakteristika.

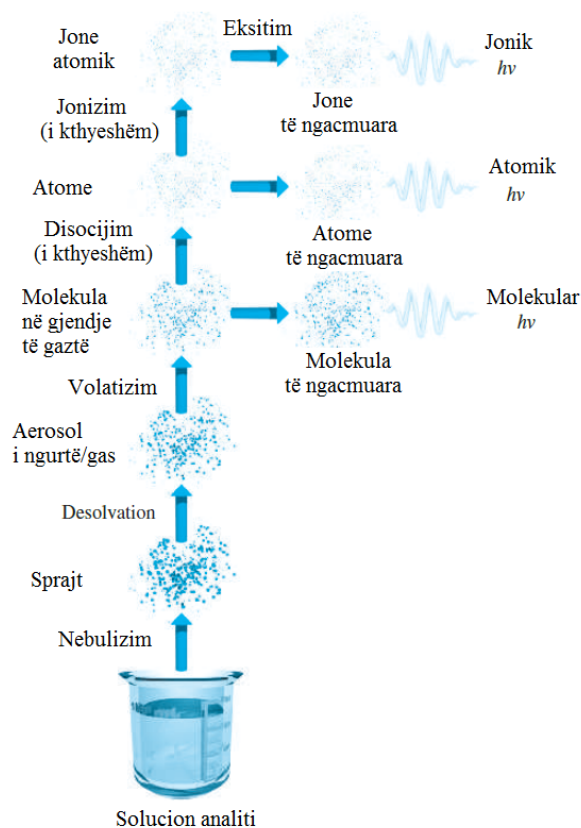


Figura 2.15: Proceset në atomizuesin me flakë

2.8.1 Llojet e flakës në spektroskopi

Tabela 2.6 liston oksidantët dhe lëndët djegëse më të zakonshme të përdorura në spektroskopinë me flakë si dhe rendin e përafërt të temperaturave të realizuara me secilën nga këto përzierje. Vërejmë se temperaturat nga 1700°C në 2400°C realizohet me lëndë djegëse të ndryshme duke patur ajrin si oksidues. Në këto temperatura, vetëm mostrat që dekompozohen lehtësisht mund të atomizohen. Kështu oksigjeni ose oksidi i diazotit duhet të përdoren si oksidantë për atomizimin e mostrave më të vështira. Këta oksidues prodhojnë temperatura nga 2500°C në 3100°C me lëndët djegëse të zakonshme [74].

Shpejtësitë e djegies (Tab. 2.6), janë të rëndësishme duke qënë se flakët janë të qëndrueshme vetëm në zona të tilla të shpejtësisë së rrjedhjes së gazeve. Nëse shpejtësia e rrjedhjes nuk e kalon shpejtësinë e djegies, flaka përhapet (kthehet) pas në dhomën e djegies duke shkaktuar një shpërthim. Nëse shpejtësia e rrjedhjes rritet, atëherë flaka rritet derisa të arrijë një pikë ku shpejtësia e rrjedhjes barazohet me shpejtësinë e djegësit. Kjo është zona ku flaka është e qëndrueshme. Për shpejtësitë e larta të rrjedhjes, flaka rritet dhe arrin përfundimisht një pikë

Tabela 2.6: Të dhëna për lëndën djegëse

Lënda djegëse	Oksidanti	Temperatura °C	Maksimumi i shpejtësisë së djegies ($cm\,s^{-1}$)
Gaz natyror	Ajër	1700 - 1900	39 - 43
Gaz natyror	Oksigjen	2700 - 2800	370 - 390
Hidrogjen	Ajër	2000 - 2100	300 - 440
Hidrogjen	Oksigjen	2550 - 2700	900 - 1400
Acetilen	Ajër	2100 - 2400	158 - 266
Acetilen	Oksigjen	3050 - 3150	1100 - 2480
Acetilen	Oksid diazoti	2600 - 2800	≈ 285

ku shpërthen djegësin. Ka rëndësi të madhe kontrolli i shpejtësisë së rrjedhjes së përzierjes së lëndës djegëse dhe oksidantit. Kjo shpejtësi rrjedhje varet shumë nga lloji i lëndës djegëse dhe oksidantit që përdoren [75].

2.8.2 Struktura e flakës

Zonat e rëndësishme të flakës përfshijnë; zonën primare (kryesore) të djegies, zonën e ndërmjetme dhe zonën dytësore të djegies (Fig. 2.16). Përmasat relative dhe ato të dukshme të kësaj zone variojnë në mënyrë të konsiderueshme nga raporti midis lëndës djegëse dhe oksiduesit si edhe nga lloji i djegësit. Zona primare e djegies në një flakë hidro-karboni njihet nga luminishenca ngjyrë blu që përftohet nga banda e emetimit të C_2 , CH dhe radikaleve të tjera. Ekuilibri termik zakonisht nuk arrihet në këtë zonë, prandaj, si i tillë përdoret rrallë në spektroskopinë me flakë.

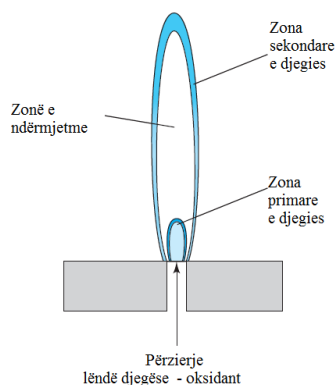


Figura 2.16: Struktura e flakës

Hapësira ndërzonale është relativisht e ngushtë në flakët e hidrokarbonit, mund të arrijë disa cm në lartësi në lëndë djegëse të pasur me burime acetilen-oksigjeni ose acetilen-oksidi dia-

zoti. Duke qënë se atomet e lira janë predominuese në pjesën ndërzonale, kjo është pjesa më e përdorur në spektroskopinë me flakë. Në zonën e dytë të veprimit, produktet e bërthamës së brendshme shndërrohen në okside molekularë të qëndrueshëm të cilat më pas përhapen në zonat përreth.

Profili i një flake siguron informacion të rëndësishëm rreth procesit që ndodh në pjesë të ndryshme të saj; në këtë profil tregohen zonat e flakës, të cilat kanë vlera të ngjashme për një variabël të caktuar (Fig. 2.17). Disa prej këtyre variablave përfshijnë temperaturën, përbërjen kimike, absorbancën dhe intensitetin e rrezatimit apo fluoreshencës.

2.8.3 Profilet e temperaturës së flakës në metodën AAS

Figura 2.17, tregon një profil temperature të një flake tipike në spektroskopinë atomike. Temperatura maksimale lokalizohet në flakë rreth 2.5cm sipër zonës primare të djegies. Është e rëndësishme veçanërisht për metodat e emetimit - të fokusohet e njëjta pjesë e flakës në çarjen hyrëse për të gjitha kalibrimet dhe matjet analitike.

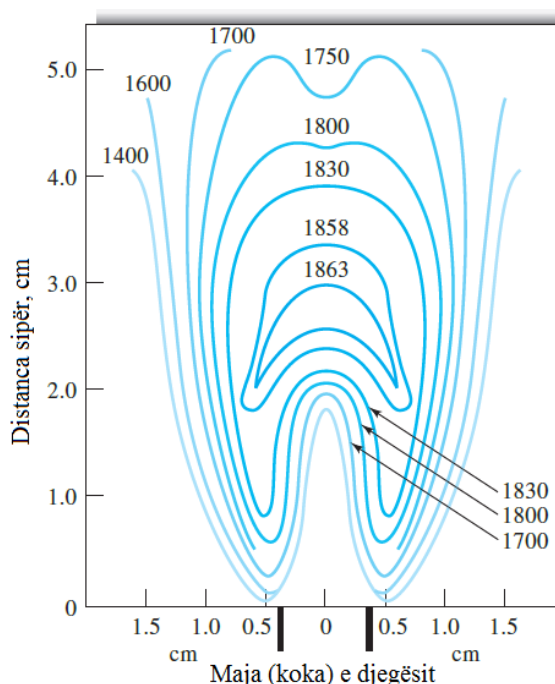


Figura 2.17: Profili i temperaturës së flakës në SAA

Figura 2.18 tregon profilin tipik të absorbimit për tre elemente. Magnezi shfaq një maksimum në absorbancë afërsisht në qendër të flakës për shkak të dy efekteve të kundërta, rritja fillestare në absorbancë me rritjen e distancës nga baza rezulton nga rritja e numrit të atomeve të magnezit të prodhuara nga një kohë e gjatë ekspozimi ndaj nxehësisë së flakës. Megjithatë, kur afrohet

zona e dytë e djegies, fillon të shfaqet një oksidim i magnezit. Ky proces çon në zvogëlimin e absorbimit për arsye se grimcat e formuara të oksidit nuk absorbojnë në gjatësitë e vrojtuar të valës. Për të arritur maksimumin e ndjeshmërisë analitike, flaka duhet të rregullohet lart dhe poshtë në lidhje me tufën derisa të jetë lokalizuar zona e absorbancës maksimale.

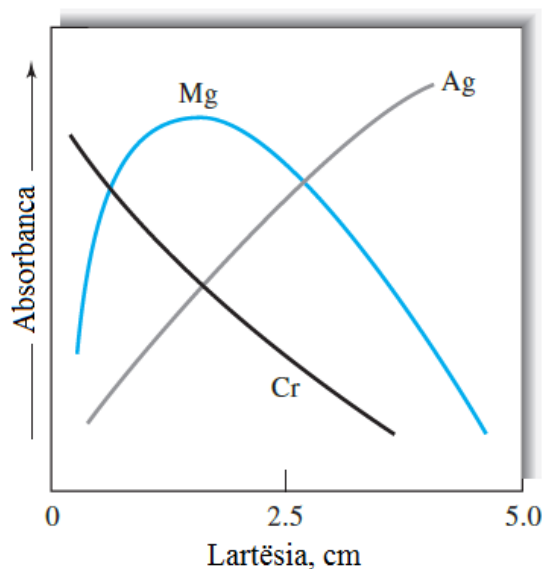


Figura 2.18: Profilet e absorbancës me flakë për elementet: Ag, Cr dhe Mg

Sjellja e argjendit, i cili nuk është lehtësisht i oksidueshëm, është krejtësisht e ndryshme. Siç tregohet në figurën 2.18, vrojtohet një rritje e vazhdueshme në numrin e atomeve dhe rrjedhimisht edhe në absorbancë nga baza drejt periferisë së bazës. Në të kundërt, kromi, i cili formon okside shumë të qëndrueshme, tregon një zvogëlim të vazhdueshëm në absorbancë duke filluar në zonës afër pjesës së sipërme të djegësit; kjo bën të mendojmë që formimi i oksidit është dominant që në fillim.

Këto gjetje sugjerojnë se duhet të përdoret një porcion i ndryshëm i flakës për përcaktimin e secilit nga këta elemente. Aparatet më të sofistikuar për spektroskopinë me flakë janë të pajisur me monokromatorë që mostrojnë rrezatimin nga një zonë relativisht e vogël e flakës, dhe kështu një hap kritik në optimizimin e sinjalit output është rregullimi i pozicionit të flakës në lidhje me çarjen hyrëse.

2.9 Atomizuesit me flakë

Atomizuesit me flakë përdoren në spektroskopinë e: absorbimit atomik, emetimit dhe fluorencës. Figura 2.19 paraqet një diagramë tipike të një djegësi me rrjedhje laminare që përdor një nebulizator në formë tubi-koncentrik. Aerosoli që formohet nga rrjedhja e oksidantit, përz-

ihet me lëndën djegëse dhe kalon një seri pengesash që zhvendosin gjithçka përveç piklave të imta të solucionit. Pengesat bëjnë që shumica e mostrës të grumbullohet në pjesën e sipërme të dhomës së përzierjes, ku edhe kullohet në një depozitues mbetjesh. Aerosoli, oksidanti dhe lënda djegëse më pas, digjen në dhomën e djegësit duke siguruar një flakë me lartësi 5 – 10cm [78].

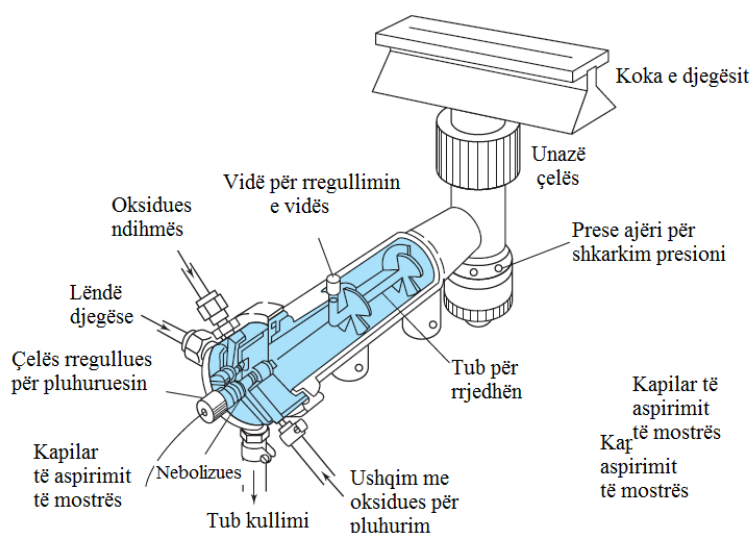


Figura 2.19: Diagrama e atomizuesit me flakë

Këta lloje djegësash prodhojnë një flakë të qetë dhe relativisht me një gjatësi të madhe rruge deri në absorbimin maksimal. Këto veti tentojnë të rritin ndjeshmërinë dhe riprodhueshmërinë në AAS. Dhoma e përzierjes përmban një përzierje potencialisht shpërthyes që mund të çojë në një shpërthim për shpejtësi shumë të vogla të rrjedhjes.

2.9.1 Rregullatorët e lëndës djegëse dhe oksidantit

Një variabël i rëndësishëm që kërkon kontroll të afërt në spektroskopinë e flakës është shpejtësia e rrjedhjes të oksidantit dhe lëndës djegëse. Është e dëshirueshme që secila të ndryshohet në kufij të gjerë në mënyrë që mund të përcaktohen eksperimentalisht kushtet e optimizimit optimal. Lënda djegëse dhe oksidanti zakonisht kombinohen me sasi stoikometrike. Për përcaktimin e metaleve që formojnë okside të qëndrueshme, shpesh është e këshillueshme një flakë që përmban një tepriçë lënde të djegshme. Shpejtësitë e rrjedhjes zakonisht kontrollohen nëpërmjet rregullatorëve të shtypjes me diafragma të dyfishta. Një pajisje e përdorur gjërësisht për matjen e shpejtësisë së rrjedhjes është rotometri, i cili përbëhet nga një tub transparent, që montohet vertikalisht poshtë me skajin e vogël. Një tapë e lehtë sferike apo konike zhvendoset nga

rrjedhja e gazit; pozicioni i tij vertikal përcaktohet nga shpejtësia e rrjedhjes. Instrumentët e rinj AAS përdorin kontrollin kompjuterik mbi rrjedhjen e lëndës djegëse dhe oksidantit si dhe procesin e ndezjes së flakës. Për më tepër, kontrolli kompjuterik siguron edhe një kontroll të mirë teknik, ku mund të përmendim rastet kur nuk realizon ndezjen nëse nuk përmbushen kushtet e sigurisë.

2.9.2 Karakteristikat e performancës së atomizuesit me flakë

Atomizuesi me flakë përbën një nga metodat më efikase për sa i përket ripodhueshmërisë të futjes së mostrës së lëngët, që është zhvilluar për AAS. Efektiviteti i mostrimit të metodave të tjera të atomizimit dhe rrjedhimisht dhe sensitivitetit janë shumë të mira se në atomizimin me flakë. Ka dy arsye kryesore për efektivitetin e ulët të mostrimit me flakë. *Së pari*, një sasi e madhe e mostrës rrjedh poshtë nëpër kalane. *Së dyti*, koha e qëndrimit të atomeve të veçanta në rrugën optike në flakë është e shkurtër (afërsisht $10^{-4}s$).

2.10 Instrumentat e absorbimit atomik

Intrumentat për AAS janë të ngjashme në dizenjimin e përgjithshëm. Pjesët kryesore të tyre janë; një burim rrezatimi, një mbajtës mostre, një përzgjedhës gjatësish vale, një dedektor, një procesor sinjali dhe një lexues sinjali. Mbajtësi i mostrës në instrumentet e absorbimit atomik është celula atomizuese që përmban mostrën në gjendje të gaztë të atomizuar.

2.10.1 Burimet e rrezatimit

Metodat e AA janë shumë specifike sepse vijat e absorbimit atomik janë shumë të ngushta (0,002-0,005nm) dhe kalimet energjitike të elektroneve janë unike për çdo element. Nga ana tjetër distanca e vogël ndërmjet vijave krijon një problem që nuk ndodh normalisht në spektroskopinë e absorbimit molekular. Për të paraqitur një marrëdhënie lineare midis sinjalit analitik (absorbanca) dhe përqëndrimit- siç jepet nga ligji i Beer, kërkohet që distanca e bandave të burimit në lidhje me gjërësinë e vijës (apo bandës) së absorbimit, të jetë e ngushtë.

Megjithatë, edhe monokromatorët me cilësi të mirë, kanë gjerësi efektive midis bandave më të madhe se vijat e absorbimit atomik. Si rezultat, kurbat e kalibrimit jolinear janë të pae-vitueshme kur matjet e AA realizohen me një spektrofotometër të zakonshëm të pajisur me një burim të vazhdueshëm rrezatimi. Për më tepër, pjerrësitë e kurbave të kalibrimit të përfutuara në këto eksperimente janë të vogla duke qënë se vetëm një fraksion i vogël i rrezatimit nga carja e monokromatorit absorbohet nga mostra; rezultati është një ndjeshmëri e ulët. Në vitet e fundit

janë prodhuar spektrometra me burime të vazhdueshme me rezolucion të lartë ($R > 10^5$), të cilët konkurojnë me spektrometrat tradicionalë të pajisur me burime vijash [78].

Problemi i krijuar nga gjërësitë e kufizuara të vijave të absorbimit atomik është zgjidhur nga përdorimi i burimeve të vijave me distancë bandash edhe më të ngushta se distanca e vijave të absorbimit. Për shembull, për të përdorur vijën $422,7\text{ nm}$ të kalciumit, si bazë për përcaktimin e elementit, vija emetuese e kalciumit me të njëjtën gjatësi vale izolohet, për tu përdorur si burim. Në këtë rast, për prodhimin e vijës mund të përdoret një llambë me avuj kalciumi në të cilën atomet e kalciumit janë të ngacmuara nëpërmjet një shkarkese elektrike. Vija e tjera të kalciumit të emetuar nga burimi largohen nëpërmjet filtrave ose nga një monokromator i thjeshtë.

Kushtet e veprimit të burimit zgjidhen në mënyrë të tillë që efekti Doppler i vijave të emetimit të jetë më i vogël se ai i vijave të absorbimit, në rastin e atomizuesit me flakë apo atomizuesave të tjerë. Kjo nënkupton se temperatura dhe shtypja në burim mbahen më të ulta se ato në atomizues (Fig. 2.20).

Në figurën 2.20 paraqitet parimi i kësaj procedure. Figura 2.20-a tregon spektrin e emetimit të një burimi llambe atomike, e cila përbëhet nga katër vija të ngushta. Me një filtër të përshatshëm apo monokromator të gjitha vijat, përveç njërës, hiqen. Figura 2.20-b tregon spektrin e absorbimit për analitin midis gjatësive të valëve λ_1 dhe λ_2 . Vërejmë se gjërësia e bandave është më e madhe se sa gjërësia e vijave të emetimit. Në figurën 2.20-c tregohet se rruga e një vije nga burimi, përmes flakës redukton intensitetin e saj nga P_0 në P ; në këtë mënyrë absorbanca jepet nga $\log(P_0/P)$, e cila lidhet linearisht me përqëndrimin e analitit në mostër.

Një disavantazh i kësaj procedure është se çdo element (ose grup elementësh) kërkon një burim llambe të veçantë.

2.11 Llambat me katodë zgavër HLC

Burimi më i zakonshëm për matjet e absorbimit atomik është llamba HCL (Fig. 2.21). Kjo lloj llambe përbëhet nga një anodë volframi dhe një katodë cilindrike të fiksuar në një tub qelqi të mbushur me neon (ose argon) në një shtypje $1 - 5\text{ torr}$.

Jonizimi i gazit inert ndodh kur një diferencë potenciale e rendit 300 V aplikohet ndërmjet elektrodave, e cila gjeneron një rrymë rreth $5 - 15\text{ mA}$ sepse jonet dhe elektronet lëvizin në drejtim të elektrodave përkatëse. Nëse tensioni është mjaftueshëm i lartë, atëherë kationet në gjendje të gaztë fitojnë një energji kinetike të mjaftueshme për të shkëputur disa prej atomeve të

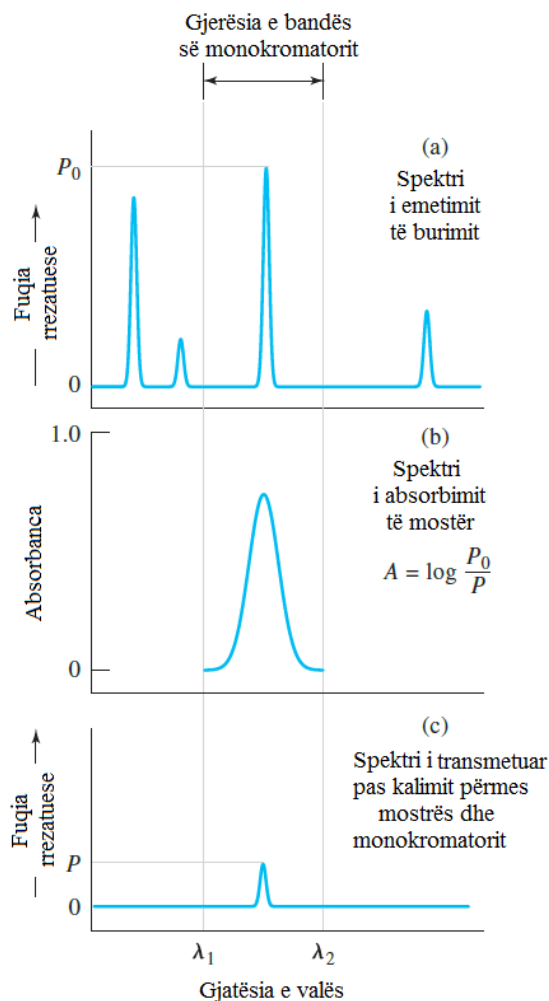


Figura 2.20: Spektri: a) i emetimit, b) i absorbimit, c) i transmetimit nga mostra

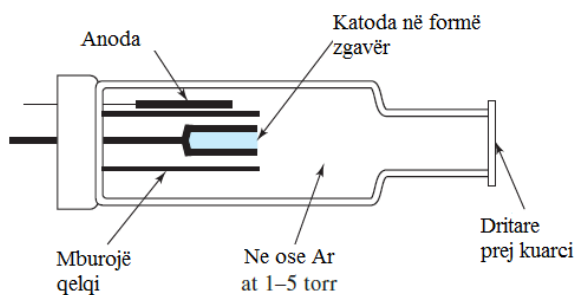


Figura 2.21: Llamba me katodë zgavër - HCL

metalit nga sipërfaqja e katodës dhe duke krijuar një re atomike, nëpërmjet procesit të quajtur "*sputtering*". Një pjesë e atomeve të metaleve nga ky proces janë në gjendje të eksituar dhe kur kalojnë në gjendjen bazë emetojnë rrezatimin e tyre karakteristik. Përfundimisht, atomet e metaleve difuzohen në kah të kundërt në sipërfaqen e katodës ose në muret prej qelqi të tubit dhe ridepozitohen.

Konfigurimi cilindrik i katodës tenton të përqëndrojë rrezatimin në një zonë të kufizuar të tubit metalik; ky dizajn rrit probabilitetin që të ndodhë ridepozitimi në katodë dhe jo në paretet e qelqit.

Efektiviteti i burimit HCL varet nga gjeometria dhe tensioni i përdorur. Tensione të larta dhe rryma të mëdha çojnë në intensitete të larta. Ky avantazh është kompensuar në një farë mënyre nga rritja e efektit Doppler për vijat e emetimit prej llambës. Për më tepër, rrymat e mëdha prodhojnë një numër të madh atome të pangacmuar në renë atomike. Atomet e pangacmuar, nga ana tjetër, janë të aftë për të absorbuar rrezatimin e emetuar nga atomet e ngacmuar. Ky vetë-absorbim çon në intensitete të ulta, veçanërisht në qendër të bandës së emetimit.

2.11.1 Burimet e plazmës në spektroskopinë e emetimit

Burimet e plazmës janë shumë të rëndësishme në spektroskopinë analitike. Plazma është një përzierje gazesh me përcjellshmëri elektrike, që përmban një përqëndrim të rëndësishëm të kationeve dhe elektroneve. (Përqëndrimi i tyre duhet të jetë i tillë që ngarkesa totale të jetë zero). Në plazmat e argonit, që përdoren gjerësisht në analizat e emetimit, jonet dhe elektronet e argonit janë bartësit kryesorë të ngarkesës, por, janë të pranishëm, (në një sasi të vogël), edhe kationet nga mostra. Jonet e argonit, pasi formohen në një plazëm, mund të absorbojnë energji të mjaftueshme nga një burim i jashtëm duke siguruar temperaturë të mjaftueshme për të mbajtur jonizimin e mëtejshëm në plazëm për një kohë të papërcaktuar.

Plazma të tilla arrijnë temperatura të larta deri në 10000 K . Në teknikën AES përdoren lloje të ndryshme plazmash [76]. Më e rëndësishme është plazma me çiftëzim të induktuar (ICP), por përdoren edhe lloje të tjera plazmash si: plazma me mikrovalë të induktuar MIP (microwave - induced plasma), plazma e rrymës së vazhduar (DCP) etj.

2.12 Spektrofotometrat

Instrumentat për matjen e absorbimit atomik ofrohen në modele të ndryshme; me tufa të vetme ose të dyfishta. Në përgjithësi instrumenti duhet të jetë i aftë për të prodhuar gjërësi bandash të mjaftueshme për të izoluar vetëm vijën e përzgjedhur për matje, nga vijat e tjera të cilat mund të interferojnë ose zvogëlojnë ndjeshmërinë e përcaktimit. Një filtër interference është i mjaftueshëm për disa metale alkaline të cilët kanë vija rezonante me distancë shumë të vogël në zonën e dritës së dukshme. Për secilin përdoren filtra dhe burime drite të veçanta, në këtë mënyrë arrihen rezultate të kënaqshme për 22 metale. Shumë instrumenta përfshijnë monokromatorë në zonën ultravjollcë ose të dukshme të cilët janë të aftë të arrijnë një gjërësi

bande të rendit 1A. Pjesa më e madhe e instrumentave të absorbimit atomik përdorin tuba foto-multimetrik si transduktorë.

2.12.1 Instrumentat me një tufë të veçantë

Instrumentat tipikë që përmbajnë një tufë (Fig. 2.22a) përbëhen nga disa burime HLC, një pajisje që gjeneron fuqi në trajtë impulsesh, një atomizer, një spektrofotometër me një rrjetë të thjeshtë me një konvertues fotoshumëzues. Gjatë përdorimit, sinjali i errët anulohet nga një pengesë përpara konvertuesit. Rregullimi 100% i transmetancës realizohet kur përthithet një mostër e bardhë në flakë ose në një atomizues elektrotermik. Përfundimisht transmetanca e mostrës përftohet nga atomizimi i mostrës.

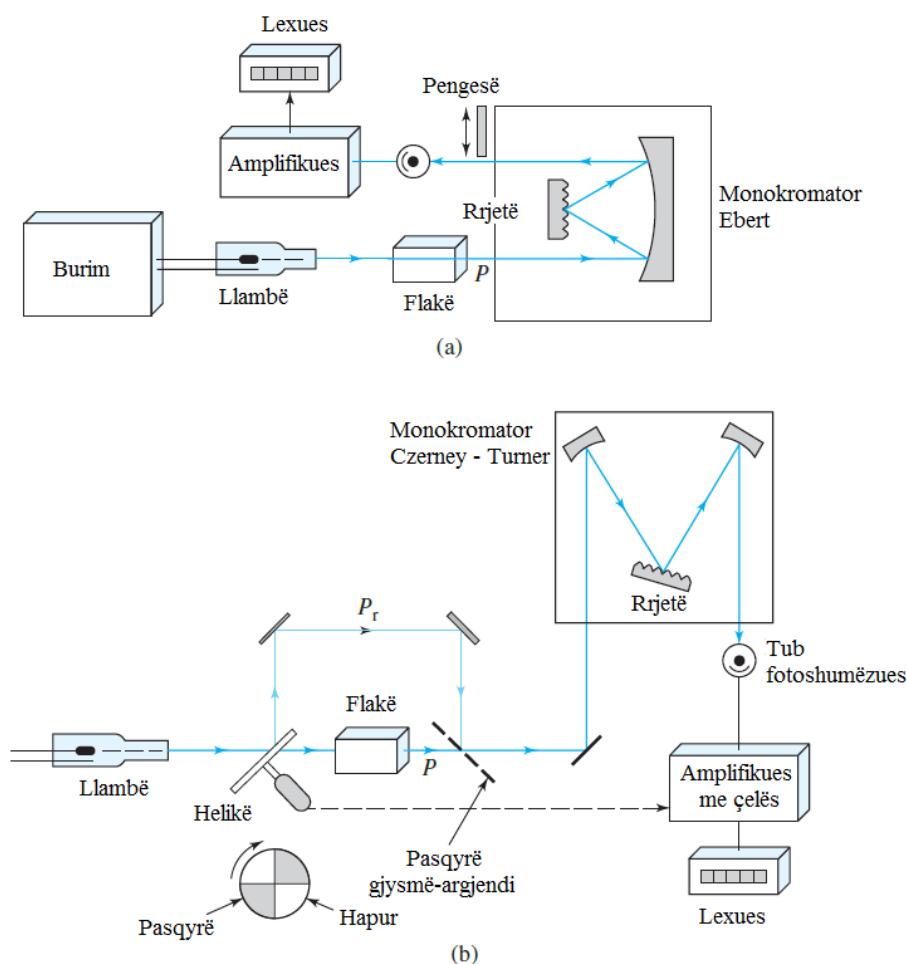


Figura 2.22: Instrumentat me tufë: a) të veçantë b) të dyfishtë

2.12.2 Instrumentat me tufë të dyfishtë

Figura 2.22b është skema e një aparati të tillë. Tufa nga burimi HLC ndahet nëpërmjet një pasqyre; gjysma kalon përmes flakës dhe gjysma tjetër përreth saj. Të dy tufat më pas rikom-

binohen nëpërmjet një pasqyre gjysmëpasqyruese dhe kalon nëpërmjet një monokromatori; një tub fotoshumëzues që shërben si konvertues. Sinjali në dalje nga ky i fundit është input i një amplifikatori të kyçur i cili është i sinkronizuar me pasqyrën. Raporti ndërmjet referencës dhe sinjalit të mostrës më tej amplifikohet dhe dërgohet për tu lexuar nëpërmjet një kompjuteri [78].

Duhet të theksojmë se tufa e referencës, në instrumentat atomike me tufë të dysfishtë, nuk kalon përmes flakës dhe kështu nuk korrekton (kompenson) humbjen e fuqisë së rrezatimit si pasojë e absorbimit ose shpërhapjes nga vetë flaka. Metodat e korrektimit të këtyre humbjeve jepen në studimin e llojeve të ndryshme të interferencave në spektroskopinë e absorbimit atomik [78].

2.13 Interferencat spektrale

Interferencat spektrale të dedektuara zakonisht janë të varura fuqishëm nga gjerësia spektrale e bandave të monokromatorit. Interferenca të tilla mund të lindin nga dy burime kryesore: (i) nga vijat e absorbancës atomike për shkak të kontaminantëve, por mbivendosja e spektrave atomik të tillë janë të rralla sepse vijat e emetimit të llambës HLC janë të ngushta dhe (ii) nga absorbimi molekular ose shpërhapja. Absorbimi molekular/shpërhapja mund të ndodhë për disa shkaqe:

1. Piklat e solventit të pa-avulluar ose trajtat molekulare do të shkaktojnë interference pozitive në AAS. Fatmirësisht interferencat spektrale nga komponentët matricore zakonisht mund të shmangen nëpërmjet optimizimit të përbërjes së flakës ose duke i shtuar standardeve trajtat e interferencës. Një matricë interference potenciale, për shkak të absorbimeve të tilla, gjendet, në përcaktimin e bariumit në përzierjet alkalino-tokësore. Gjatësia e vijës së bariumit e përdorur për analizat AAS shfaqet në qendër të një bande të gjerë absorbimi për CaOH molekular, duke shkaktuar një interferencë nga kalciumi në përcaktimin e bariumit. Efekti rezultat eliminohet duke përdorur oksid-nitrous në vend të ajrit si oksidant: temperatura e lartë dekompozon CaOH dhe eliminon bandën e absorbimit. Interferenca spektrale për shkak të shpërhapjes nga produktet e atomizimit mund të ndodhë kur mostra përmban përqëndrime të larta të elementeve që formojnë grimca oksidi të qëndrueshëm.
2. Mund të ndodhi absorbimi molekular ose drita e shpërhapur nga produktet e djegies së gazit. Në këtë rast, korrektimi arrihet me lehtësi duke realizuar matjet e absorbancës me një mostër të bardhë.

3. Në aparatet e vjetër ku burimi i rrezatimit nuk modulohet, interferencat spektrale mund të vijnë edhe nga emetimet termike të kontaminatëve dhe produktet e djegies së gazit ose nga rrezatimi aksidental/ i gabuar).

2.14 Interferencat jo spektrale.

Për interferenca të tjera përveç atyre spektrale, është vetë sinjali i analitit ai që ndikohet në mënyrë të drejtpërdrejtë: Këtu vëmendje të veçantë do t'i kushtojmë interferencave fizike, kimike dhe jonizuese.

1. *Interferencat fizike* shkaktohen nga vetitë fizike të mostrës dhe nga diferencat në vetitë fizike të mostrës dhe standartet e kalibrimit, të tilla si viskoziteti, tensioni sipërfaqësor apo densiteti i solucionit (p.sh. shtimi i acidit sulfurik e bën solucionin më viskoz dhe zvogëlon absorbancën, ndërsa shtimi i metanolit rrit sinjalin e absorbancës duke përmirësuar efikasitetin e nebulizimit dhe kështu rrit sasinë e mostrës që futet në plazëm). Këto mund të kapërcehen nga krahasimi (përshtatja e densitetit dhe viskozitetit të solucionit referues dhe mostrës, për shembull, duke përdorur të njëjtin solvent. Shpesh përdoren pompat e mostrimit për një shpejtësi të fiksuar të rrjedhjes së lëngut në mënyrë për të kapërcyer këto interferenca [77].
2. *Interferencat kimike* janë prodhuar nga formimi i përbërjeve që parandalojnë atomizimin sasior të analitit. Ka një numër të përqasjeve të ndryshme përdorimesh në FAAS, të cilat kanë qëllim të kapërcejnë interferencat kimike. Metodatat më të zakonshme për këtë janë: përzgjedhja e kushteve të përshtatshme të flakës, përshtatja e solucionëve standarte për mostrën ose përdorimi i disa substancave speciale duke e reduktuar interferencën në rrugë specifike kimike. Në disa rrethana, kalibrimi nëpërmjet metodës së shtimit të standartit na lejon kapërcimin e interferencave të tilla.

Interferencat kimike prodhohen nga formimi i përbërjeve me volatilitet të ulët, duke zvogëluar kështu shpejtësinë në të cilën atomizohet analiti. Shembulli më tipik është efekti i fosfatit në absorbancën Ca (fosfati vepron me jonet e kalciumit në flakë duke prodhuar pirofosfat kalciumi, duke dhënë kështu sinjale absorbance më të ulët se pritshmëritë). Këto interferenca mund të reduktohen duke shtuar modifikues matricorë, të tillë si “agjentë çlirues”, që do të thotë, katione të tjera që veprojnë në mënyrë preferenciale me, ose agjentë mbrojtës që formojnë trajta volatile me analitin dhe konkurojnë trajtat interferuese. Këto mund të eliminohen gjithashtu nga përdorimi i flakës me tem-

peraturë të lartë.

Një problem serioz ndodh kur analiti vepron me gazet e flakës duke formuar okside termodinamikisht të qëndrueshëm dhe hidrokside në flakë (psh alumini, titani dhe molibdeni). Disa nga këta elemente nuk i nënshtrohen një absorbimi të pranueshëm në flakën ajër-acetil. Për të kapërcyer këtë interferencë përbërja e flakës dhe zona e monitoruar e flakës duhet të përshtaten (rregullohen). Një flakë më e përdorshme për këta element është flaka oksid-acetil diazoti, e cila vepron në kushtet e reduktimit (e pasur me lëndë djegëse). Në këtë rast, mungesa e trajtave që përmbajnë oksigjen kombinohet së bashku me temperaturën e lartë të flakës, dekompozohet dhe/ose parandalon formimin e oksideve refraktar.

3. Interferencat jonizuese. Një fraksion i shënueshëm alkali dhe elementeve alkalino-tokësore si dhe disa elementeve të tjerë në flakë të nxehtë mund të jonizohet në flakë, duke çuar në zvogëlimin e sasisë së atomeve të përshtatshme për absorbancë zakonisht vërohet një zvogëlim i ndjeshmërisë dhe linearitetit.



Jonizimi zakonisht mund të dedektohet duke vërejtur që vija e kalibrimit ka një kurbaturë nga sipër në përqëndrime të larta, duke qënë se një fraksion i madh i atomeve janë jonizuar në përqëndrime të ulta. Për të kapërcyer këtë interferencë, mund të shtohet një “supresor jonizimi”, një element lehtësisht i jonizueshëm (B), për shembull kriprat e kaliumit apo ceziumit”, duke siguruar një sasi të madhe elektronesh në flakë dhe të ndalojnë jonizimin e analitit. Kështu, nëse mjedisi përmban jo vetëm M, por një numër të rëndësishëm B dhe nëse B jonizohet sipas ekuacionit:



Atëherë shkalla e jonizimit të M rritet nga ndikimi masë-veprim i elektroneve të formuara në B.

2.15 Avantazhet e spektrometrisë së emetimit atomik

Spektrometria e emetimit atomik (AES) ofron një sërë avantazhesh gjatë krahasimit me metodat e absorbimit me flakë dhe ato elektrotermike [71].

- (i) Metodatat e emetimit shpesh tregojnë besueshmëri të lartë ndaj interferencave kimike, e cila është një rezultat i drejtpërdrejtë i temperaturave të larta. Së dyti, emetimi i mirë i spek-

trave rezulton për shumicën e elementeve në një set të vetëm të kushteve të ngacmimit. Rrjedhimisht, spektrat për shumë element mund të regjistrohen njëkohësisht. Kjo veti është me rëndësi të veçantë për analizat shumë-elementëshe të mostrave shumë të vogla.

- (ii) Avantazhi kryesor i burimeve të plazmës është aftësia për përcaktimin e përqëndrimeve të ulta të elementeve që tentojnë të formojnë përbërje që kanë rezistencë të lartë ndaj dekompozimit termik, të tilla si: oksidet e borit, fosforit, volframit, uraniumit, zirkonit.
- (iii) Burimet e plazmës përcaktojnë përqëndrimet e jometaleve të tilla si bromi, klori, jodi dhe squfuri.
- (iv) Metodatat e emetimit të plazmës zakonisht kanë përqëndrime në disa rende madhësish në lidhje me metodatat e absorbimit. Flakët janë më pak të preferuara se burimet e emetimit atomik duke qënë se kushtet e ngacmimit ndryshojnë gjërësisht nga elementi në element, temperaturat e larta nevojiten për ngacmimin e disa elementeve dhe të ulta për ngacmimin e disa të tjerëve. Përfundimisht edhe zona e flakës që jep intensitetet e vijave optimale varion nga elementi në element.

Spektrat e emetimit nga burime me temperatura të larta, (plazma, harku dhe shkëndijat) zakonisht janë komplekse dhe përfshijnë qindra, madje dhe mijëra vija spektrale. Ky numër i madh i vijave, megjithëse përbën një avantazh kur kërkohet informacion cilësor, rrit probabilitetin e interferencave spektrale gjatë analizës sasiore. Si rezultat, spektroskopia e emetimit, e bazuar në plazëm, hark apo shkëndija, kërkon një aftësi të lartë zbërthyes dhe pajisje optike të sofistikuara se sa ato në metodatat e absorbimit atomik.

Përveç avantazheve, nuk ka të ngjarë që metodatat e emetimit që bazohen në burime me energji të lartë të zëvendësojnë plotësisht metodatat e absorbimit atomik. Ndërmjet avantazheve të procedurave të metodës AA janë kërkesat për aparaturë të thjeshta dhe me kosto të ulët.

Pjesa II

Pjesa eksperimentale

Kapitulli 3

Metodologjia e matjeve, analizës dhe raportimit të metaleve të rënda

Për matjen e metaleve të rënda në gjirin e Vlorës, iu referuam një procesi të përbërë prej tre fazash:

- a. Projektimi i matjeve, matjet pilot dhe kampionimi i mostrave,
- b. kryerja e analizës me teknikat FAAS dhe ICP-OES,
- c. përpunimi analitik i rezultateve të gjetura dhe konkluzionet rreth tyre.

Pasqyrimi lidhet me masën e ndërhyrjes sonë dhe me rezultatin përfundimtar në kuptimin që, nëse tentativa për të kryer një operacion nuk ka sjellë ndryshime nga trajtimet e ngjashme, atëherë këto tentativa nuk janë përfshirë në material. Disa nga procedurat rutinore të fizikës së materialeve, kimisë analitike dhe fizike për përgatitjen e mostrave si dhe ato operatoriale, i kemi përfshirë në mënyrë të detajuar (shtojca) [86, 87].

Fillimisht është aplikuar teknika e spektrometrisë atomike, është realizuar analizimi i spektreve të përfutur, duke patur parasysh evitimin e interferencave dhe kolaudimin sipas manualit [79, 80].

Në këtë pjesë, puna ka konsistuar në zbatime të drejtpërdrejta të metodikave sipas aparaturës matëse [81]. Pavarësisht ndërhyrjes së rregullt në përpunimet spektrale në fazën dalëse të pajisjes, këtu nuk e kemi pasqyruar këtë procedurë pasi përkon me teknikat standarte të operimit.

Aspekti i dytë lidhet me matjet, marrjen e mostrave duke filluar me planifikimin e stacioneve të mostrimit. Në këtë punim, kemi tentuar që, me mjetet e disponuara dhe kufizimet e buxhetit të realizojmë një kampionim sa më efikas. Kjo fazë është pasqyruar në vijimësi. Planifikimi i matjeve është bazuar në një planimetri të diktuar edhe nga gjeografia e zonës. Të dhënat e mëparëshme kërkimore në detin Adriatik, raportojnë se në distancën 500 m nga bregu, niveli i përqendrimeve sipërfaqësore të metaleve të rënda (Zn, Cu, Mn, Pb, Ni, Cd) është i ulët [82]. Sipas studimeve në vitin 2004, është pranuar se, përgjithësisht, mbetjet portuale dhe prurjet e lumenjve janë ndër shkaktarët kryesorë të pranisë së metaleve të rënda në ujërat bregdetare të Adriatikut [83].

Për të identifikuar pjesë të dinamikës së kalimit të elementeve nga toka në det, ne planifikuam

dhe grumbulluam mostrat përgjatë vijës bregdetare (në distancën 50m nga bregu).

Në teknikat matëse që specifikuam përkatësisht, FAAS dhe ICP-OES, patëm si synim realizimin e matjeve korrekte, brenda mundësive në dispozicion. Stacionet e matjeve u përcaktuan duke u bazuar në gjetjet paraprake dhe specifikat e terrenit. Në metodologjinë e këtyre matjeve rekomandohet të merren parasysh: strukturat gjeofizike, rrymat lokale, rrjedhat e përherëshme, kapacitetet industriale si dhe shkaqe të tjera, që ndikojnë në heterogjenizimin e shpërndarjes së kimikateve me përbërje metalesh të rënda. Në referencën [84] janë konsideruar këto specifika për rastin e një pellgu ndërkontinental ujëmbledhës, por parimisht detajimet e kësaj natyre janë sugjeruar në një sërë punimesh të ngjashme. Teknikat e përgjithshme të matjeve janë përshkruar në mënyrë të detajuar në fund (shtojca) [85].

3.1 Projektimi i matjes

Për matjet e ndotjeve në mjediset ujore, janë propozuar standartizime dhe protokolle gjithmonë e më të detajuara, si për punë kërkimore ashtu edhe për monitorime të mjedisit. Në këtë aspekt, një rëndësi të veçantë paraqesin protokollet mbi: specifikimin e kolonës ku do merret sasia e lëndës së parë, mënyrat e grumbullimit të mostrave, trajtimin vijues, mbrojtjen e mostrës nga deformimet, ndotjet sekondare apo humbjet e karakteristikave, ruajtja e mostrave dhe përpunimi final i tyre [85].

Matjet pilot, zënë një vend të rëndësishëm në planifikimin e matjeve dhe implementimin e protokolleve shkencore apo standarteve të fushës. Matjet e ndotësve detare, kanë specifika të ndryshme kryesisht në fazën e grumbullimit dhe të ruajtjes së mostrave ndërsa, për sa i përket planifikimit të përgjithshëm zbatohen rregulla të përgjithshme standarte. Në referencën [86] është përshkruar një sekuencë e tillë përpunimi në trajtë të përgjithshme, ndërsa në referencën [87] janë evidentuar me përparësi teknikat matëse. Trajtimi fizik si dhe mënyra faktike e pozicionimit të mostrës në një sipërfaqe të dhënë, me rreze dhe thellësi të dhënë, përshkruhet në studime të shumta [88]. Në këto raste, është respektuar formalisht një kriter i rastësisë, në kushtet e shpërndarjes normale të vlerave. Metodatat e zgjedhjes dhe marrjes së mostrave janë në zhvillim dhe perfeksionim të vazhdueshëm, sidomos në rastin e ndotësve të niveleve gjurmë [89].

Në tërësi, problemi i kontaminimit pas marrjes së mostrës, është konsideruar si më delikat, të cilit i jepet më shumë hapësirë, ndërsa ne u ndalëm edhe në fazën e parë, që përgjithësisht kalohet pa shumë komente në kërkimet e zakonshme. Matjet e përqendrimit të metaleve në mjedise ujore dhe të ngurta (dhera), si rregull janë trajtuar në një perspektivë statistikore-

faktoriale kështu, përveç anës gjeometrike dhe optimizmit të mbledhjes së provave, është marrë në konsideratë edhe pjesa historike e problemit, e cila lidhet me burimet, elementet gjeofizike, etj [90, 91]. Bazuar në këto fakte, ndërtuam një skemë matëse, e cila mbështetet në këto elemente:

- a. besueshmërinë statistikore
- b. homogjenizimin e mjaftueshëm
- c. mos-ndikimin në mostër (evitimi i kontaminimit të të dhënave), ruajtjen nga zhurmimi i informacionit, etj
- d. historikun në lidhje me natyrën dhe specifikat e elementeve burimore të ndotjes në atë mjedis
- e. aspektin gjeografik, gjeofizik si dhe atë hidrodinamik

Në lidhje me besueshmërinë statistikore, mund të marrim si vlerë përfaqësuese, madhësinë, e cila statistikisht paraqitet në trajtën:

$$\langle x \rangle \leftrightarrow \rho(x)dx \quad (3.1)$$

Kështu, vlera e njehësuar nga relacioni (3.1) do të rezultojë nga homogjenizimi në një vëllim të fiksuar që mbart “*makromostrën*”, nga ku do merret një pjesë për tu studiuar. Vëllimi i mostrës prej 500ml është vlerësuar rezultativ nga shumë protokolle zbatuese [86, 88, 89, 93]. Në mostrën ku do të kryhet matja, përqëndrimi nuk ndryshon në mënyrë të ndjeshme. Kjo përbën pjesën më delikate të planifikimit. Sipas relacionit (3.1), qeliza ku merret mostra duhet të jetë e tillë, që vlera e matur të mos ndryshojë dukshëm. Si referencë për ndryshimin, mund të merret devijimi i njehësuar në fazën e pilotimit, pra kufiri i ndotjes për fushën “*zeroja e kontaminimit*” etj. Duke konsideruar qelizën e mostrimit si cilindër rrethor me rreze të bazës r dhe thellësi h , ndryshimi i matjeve pikësore do të ketë trajtën:

$$x_i - x_j < x_p \quad (3.2)$$

ku i dhe j janë tregues të vlerave çfarëdo, kurse x_p paraqet një vlerë pragu. Kjo vlerë mund të jetë sa devijimi standart i popullatës (ndryshimi i toleruar) ose ndonjë vlerë, që kërkuesit e

vendosin vetë si limit. Këtu, vlerën e x_p e kemi përcaktuar në trajtën:

$$x_p = \begin{cases} \text{kufiri i ndotjes oqeanike} \\ \text{kufiri i gabimit të metodës matëse (SAA)} \\ \text{kufiri i gabimit të futur përgjatë trajtimeve përgatitore} \end{cases} \quad (3.3)$$

P.sh, për jonet e bakrit, vlera x_p është marrë $0.25\mu g/L$, që përputhet me nivelin e prezencës së tij në ujërat oqeanike, me ndikime të vogla antropogjenike [94]. E thënë ndryshe, si një vlerë e tillë mund të konsiderohet një numër më i vogël se $30ppm$ [94]. Për shkak të kostos së trajtimit, realizimi i matjeve pilot është bërë në një numër relativisht të vogël stacionesh, përkatësisht në stacionet St1, St6 dhe St10. Nga të dhënat e këtyre matjeve, arritëm në përfundimin se:

- nuk ka gradient të dukshëm të përqëndrimit sipas sipërfaqes. Ndryshimet në sipërfaqe të rendit $3m^2$ (rreze 1m) nuk dedektohen më të mëdha se disa $\mu g/L$ dhe ky ndryshim është larg vlerës $30\mu g/L$. Kufiri i gabimit të teknikës është shumë më i vogël se kjo vlerë. [shtojca]
- përqëndrimi ka gradient sipas thellësisë. Në matjet provë në stacionet e testuara, ne kemi gjetur se për thellësi rreth $50cm$, mund të merret një ndryshim prej rreth $30\mu g/L$. Përkatësisht këto vlera ishin: $0.0033mg/L$ në St1, $0.000173mg/L$ në St6 dhe $0.0057\mu g/L$ në St10.

Në mikromostër (vëllimi rreth pikës së matjes), identifikua se, sipas thellësisë duhet të marrim disa vlera, ndërsa në sipërfaqe jemi mjaftuar me një saktësi perimetrike prej $10cm$ rreth pikës së përcaktuar me GPS.

Në lidhje me homogjenizimin e mostrës, është konsideruar dinamika e lëvizjes së ujit të detit, pra, pjesë të ndryshme të ujit në lëvizje merren nga pika të ndryshme në zonën e matjes pikësore. Pjesa e dytë përkon me teknikën “*Grid sampling*”.

Për të bërë të mundur vlerësimin sipas relacionit (3.1), duhet të sigurohemi që:

- madhësia në studim, përkatësisht përqëndrimi i joneve të metalit në studim, është shpërndarë njëtrajtësisht në hapësirën gjeografike ku kryhet matja.
- nuk ka flukse apo fenomene transporti ose nëse ka, ato balancohen.
- nuk ka burime aktive.

Në praktikë, përdorimi i relacionit (3.1) nëpërmjet një matje pilot, është shumë i kushtueshëm.

Megjithatë, matjet, duhet të përafrohen sa më mirë me kuptimin e vlerave mesatare përfaqësuese dhe njëkohësisht duhet të realizohen në mënyrë të tillë, që deviacioni të jetë i njohur (kushti i shpërndarjeve stabël në kuptimin Levy). Ndërkohë, nëse nuk e njohim natyrën e shpërndarjes së variabilit C, por pranojmë homogjenitetin në zonë d.m.th. faktin se vlerat i përkasin së njëjtës shpërndarjeje apo ligjësie, jemi në kushtet e matjes stokastike, ku variabli ka shpërndarje të panjohur dhe variancë të njohur [91]. Në këtë rast, duhet të marrim mbi 35 mostra për konkluduar në një vlerë (mostra pikësore), ky numër është cilësuar i mjaftueshëm praktikisht [92, 95] por edhe i përshtatshëm metodikisht [96]. Në kushtet e shpërndarjeve normale, relacioni (3.4):

$$n = \frac{\frac{z^2 p(1-p)}{e^2}}{1 + \frac{z^2 p(1-p)}{e^2 N}} \propto \frac{z^2 p(1-p)}{e^2} \Big|_{N=\infty} \quad (3.4)$$

dhe me vërejtjet e parashtruara më lart, në madhësinë y -score të statistikës nëpërmjet relacionit (3.5), saktësohet kufiri, që ne pranojmë në këtë matje.

$$z = \frac{x - \langle x \rangle}{\sigma(x)} \quad (3.5)$$

Relacioni (3.4) është gabimi i pranuar nga ne, pra marzhi i gabimit. Konstatojmë se, vlerat e përfutuara në gjithë zonën e studimit nuk derivojnë nga një shpërndarje Gausiane, prandaj formula (3.4) për zgjedhjen (samplerin) nuk është e aplikueshme. Njëkohësisht nga matjet pilot në gjithë zonën konstatuam se, për disa metale ka një këputje të fortë të pranisë në ujra, pika pranë stacionit St6. Testi i shpërndarjes Gausiane është bërë me verifikimin Kolgomorv-Smirnov, Liliefor, Jaque si dhe me paraqitjen CDF (Cumulative Distribution Function).

Nga matjet pilot në të gjithë zonën gjeografike (Fig 3.1) rezulton se, madhësitë në shqyrtim nuk paraqesin shpërndarje, e aq më pak shpërndarje Gaussiane. Për këtë shkak, kemi aplikuar teknikën “*Grid Sampling*”, pasi ajo “*random sampling*” jo vetëm është e kushtueshme, por në një farë mënyre e pakuptimtë për rastin tonë. Në lidhje me teknikën “*Grid sampling*”, kemi marrë në konsideratë edhe gjeografinë e zonës duke u përpjekur të mbajmë një distancë mesatare midis stacioneve. Përcaktimi i madhësisë së qelizës është bërë në mënyrë empirike sipas ideve të trajtuara në [96], pasi optimizimi si më lart në dimensionin linear apo sipërfaqësor është i kushtueshëm në realizim dhe sjell përfitime sekondare. Përgjithësisht, i jemi referuar edhe detajeve të guidave të referencës si dhe rregullatorëve normues [97, 98].

Duke i balancuar kërkesat për cilësinë shkencore dhe koston e përpunimit dhe matjes, kemi përzgjedhur 7 stacione në tre thellësi në det dhe 7 stacione në lagunë (Figurën 3.2). Po kështu, përpunimi paraprak, identifikimi i elementeve në komponimet përkatëse me teknikat e Spektrometrisë së Absorbimit Atomik me Flakë (FAAS), si dhe teknika me ICP-OES është trajtuar

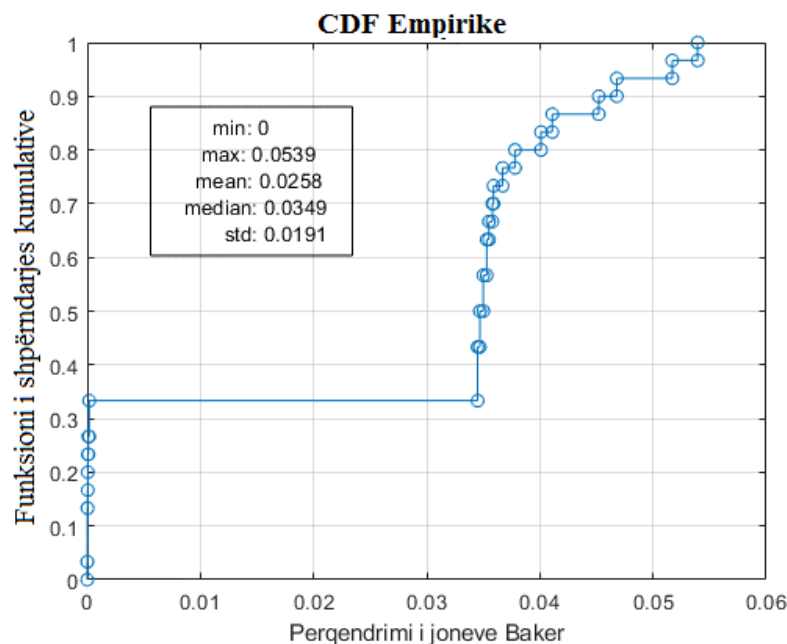


Figura 3.1: Verifikimi vizual i mungesës së normalitetit në shpërndarje.

në shtojcë. Secila nga këto etapa të procesit do të trajtohet shkurtimisht më poshtë.

Ndotja me metale të rënda është një problem i rëndësishëm për ujërat dhe një shqetësim konstant, për shkak të kapacitetit toksik që ato kanë për qëniet humane [99].

Për këtë arsye, iu referuam një zone urbane, ku kontakti njerëzor me ujërat është shumë i madh dhe, njëkohësisht, problemet mjedisore paraqesin rëndësi parësore. Nga matjet e disponuara, kemi konsideruar matjet sipërfaqësore. Matjet e thellësisë janë kryer në mënyrë sporadike, për to nuk është përpunuar një statistike e plotë dhe janë paraqitur vetëm në diskutimin cilësor. Mënyra konkrete e marrjes së mostrave është bazuar në një skemë të thjeshtë, që përdoret shpesh në këto lloj analizash [100]. Sipas kësaj skeme u realizua një verifikim i harmonizuar në sipërfaqe dhe në thellësi, duke u kufizuar vetëm në shtresat e para nësipërfaqësore, përkatësisht në kotat 10 cm, 60 cm dhe 120 cm.

Trajtimi paraprak është bërë në mënyrë specifike sipas teknikave kimike të rekomanduara, ndërsa mostrat janë grumbulluar në një masë prej 500 ml sikurse tradicionalisht aplikohen në këto tip matjesh si p.sh. [99, 101]. Në shtresën ku janë kryer matjet janë të pranishme procese intensive të përzierjes, pasi masat ujore shtjellohen dhe përzihen rregullisht. Në kohën e matjes kemi tentuar një mot të qetë dhe det të pa valëzuar duke synuar që mostrat e marra të jenë sa më përfaqësuese.

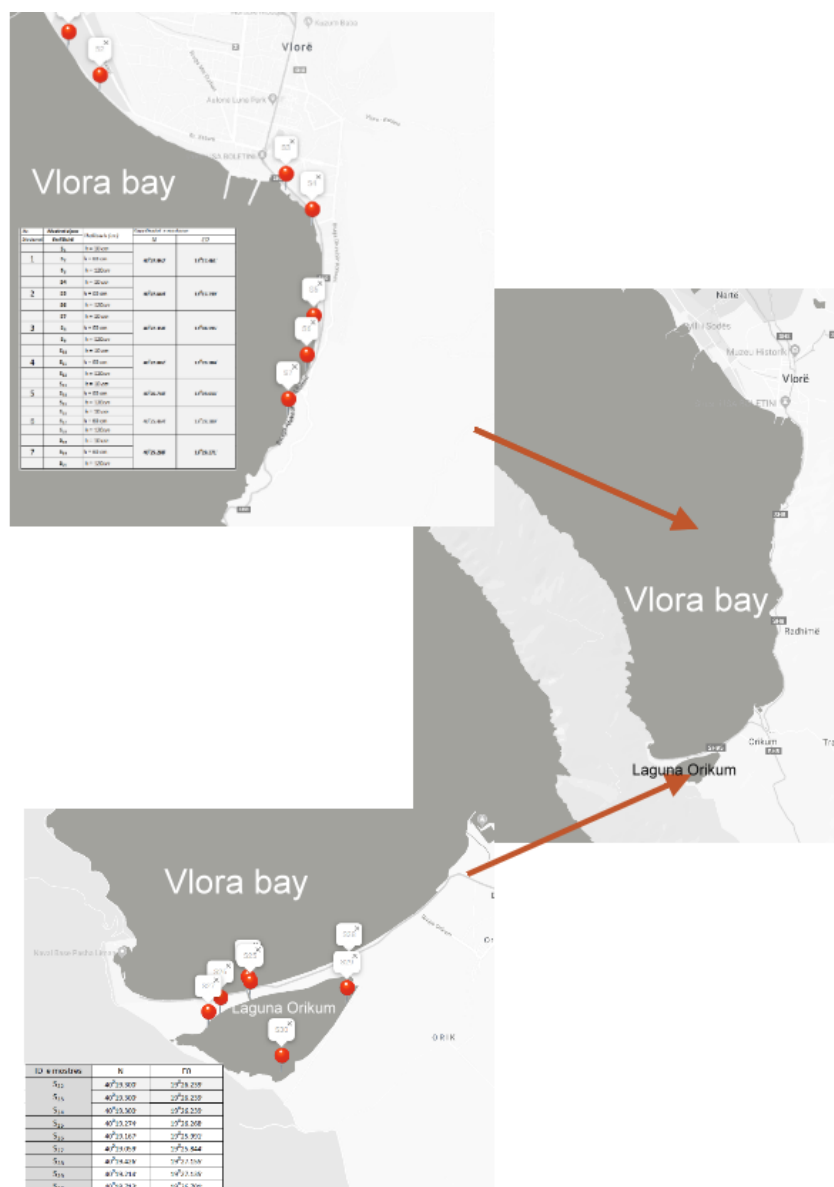


Figura 3.2: Stacionet e mostrimit në det dhe lagunë

Në stacionet e lagunës nuk është kryer matje pilot por është vazhduar me vijueshmërinë empirike të stacioneve të mëparshme që janë paraqitur në figurën 3.3.

3.2 Nivelet e gjurmimit sipas teknikave kryesore

Për të patur një efikasitet të lartë të matjeve, si dhe për të analizuar gjetjet në kuptimin e devijimit standart, kemi marrë në konsideratë disa elemente të teknikave analitike. Përkatësisht, një matje do të jetë e pranueshme, nëse gabimi i matjes është shumë larg nivelit të pragut të teknikës së aplikuar. Gabimi i matjes mund të njehësohet nëse identifikohet ndonjë shpërndarje e caktuar, p.sh. χ^2 apo shpërndarje normale. Në mungesë të identifikimit të shpërndarjes,

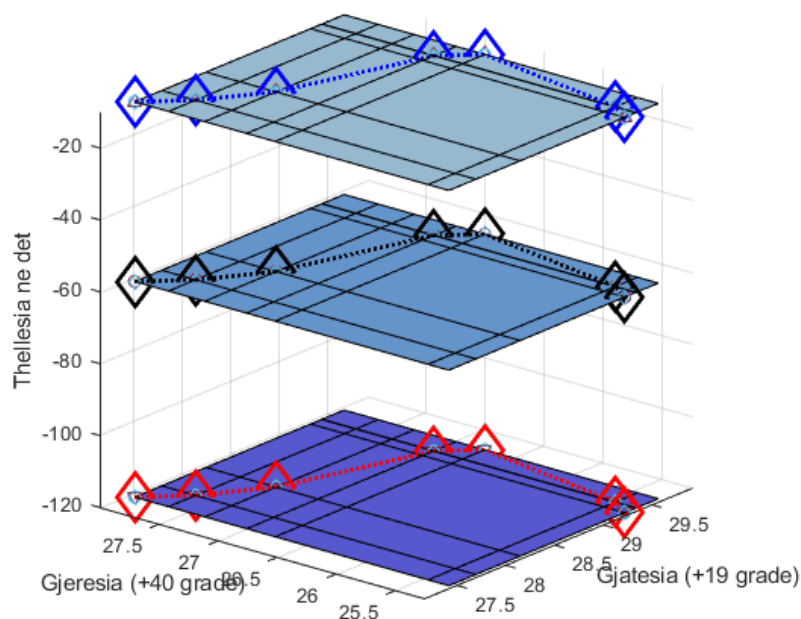


Figura 3.3: Planimetria e matjeve pilot

pragu i matjes së teknikës do të konsiderohet zeroja e aparatit d.m.th. ne do shënojmë më pak se vlera. Kështu në shënimet përfundimtare, do të kemi:

$$C_x = C_{matur} \pm \delta_{metode} \quad (3.6)$$

Nëse diferenca ndërmjet dy vlerave të matura është më e vogël se kufiri i matjes, atëherë vlerat konsiderohen të barabarta.

$$C_i - C_j \leq \delta_{metode} \rightarrow C_i = C_j \quad (3.7)$$

Përqëndrimi i joneve varet plotësisht nga tretshmëria e përbërësit bazë [102]. Po kështu, një element i rëndësishëm për për tu marrë në konsideratë është baza kimike e prezencës së joneve (Tabela 3.1). Për këtë, teknikat analitike u referohen përbërjeve kryesore. Në rastin e metaleve të rënda këto përbërje kanë kryesisht forma të standartizuara kështu, prania e një lloji joni dëshmon për praninë (e pjesshme apo të njëkohshme) të përbërjes/ve kryesore.

Në studimin e përqëndrimeve të joneve apo përbërjeve kimike nga të cilat ato burojnë, ka rëndësi pozicioni i tyre në raport me biomasën e pranishme në mjedis. Në rastet e ujërave detare kjo lidhet kryesisht me biotën. Sikurse thamë, përbërjet ku bëjnë pjesë (apo janë të lidhura) jonet e metaleve të rënda, në ujërat detare janë pjesë e rëndësishme e zinxhirit ushqimor të specieve të ndryshme. Vlerat e përqëndrimit poshtë pragut, (Figura 3.4) vërtetojnë mungesën e

Tabela 3.1: Përbërjet kryesore të metaleve. [103]

Metalet	Përbërjet kryesore
As	$HasO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^-$
Ba	Ba^{2+}
Cd	$CdCl_2$, $CdCl_3^-$, $CdCl^+$, Cd^{2+}
Co	Co^{2+} , $CoCO_3$, $CoCl^+$
Cr	CrO_4^{2-} , $NaCrO_4^-$
Cu	Cu_2^+ , $CuCO_3$, $CuOH^+$
Fe	$FE(OH)_3$
Hg	$HgCl_4^2$, $HgCl_3^-$, $HgCl_2$
Mn	Mn^{2+} , $MnCl^+$
Ni	Ni^{2+} , $NiCO_3$, $NiCl^+$
Pb	$PbCO_3$, $Pb(CO_3)_2^{2-}$, $PbCl^+$
Zn	$ZnOH^+$, Zn^{2+} , $ZnCO_3$

tyre, në një interval shtrihet zona e shëndetshme e pranisë së tyre dhe mbi prapun e lejuar kemi kontaminim [103]. Bazuar në këtë sjellje, do të referohemi kësaj terminologjie: kështu, nëse nuk jemi në zonën e kontaminimit do të përdoret termi “prania ose përqëndrimi”. Theksojmë se edhe këto nivele nuk janë absolute, por varen nga temperatura, niveli i pH, lënda e ngurtë e tretur (TDS), përcjellshmëria elektrike (EC), kripshmëria, etj [104]. Në gjykimin final, do të merret në konsideratë edhe parametri i biopërshtatshmërisë së gjallesave lidhur një komponimi të caktuar.

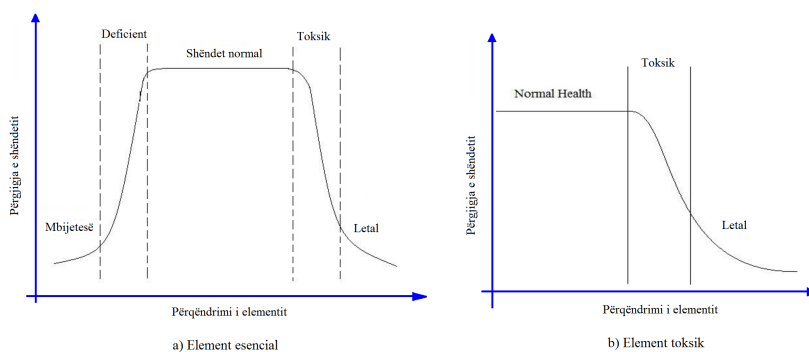


Figura 3.4: Diagramë e sjelljes së elementeve në mjediset ujore.

Së fundi, janë aplikuar dy teknikat FAAS dhe ICP-OES për të korrigjuar njërën - tjetrën në specifikat përkatëse. Në figurën 3.4 është paraqitur një skemë e thjeshtë që përbën edhe një model guide në këto matje.

3.2.1 Vështrim i përgjithshëm i hidrosistemit të gjirit të Vlorës

Efektet e dinamikës së ujërave në zonën e eksploruar, kanë rëndësi parësore në shqyrtimin tërësor të të dhënave si dhe analizën e tyre. Për gjirin e Vlorës, është identifikuar ekzistenca e rrymave detare sipërfaqësore, që qarkullojnë përgjatë gjirit [105, 106]. Ecuria e tyre dominante (identifikuar në literaturën e rrymave detare) [107] ndjek rrugën e një qarkullimi orar duke nisur nga deti i hapur përmes rrugës Karaburun - Sazan, siç tregohet në figurën 3.5 [105].

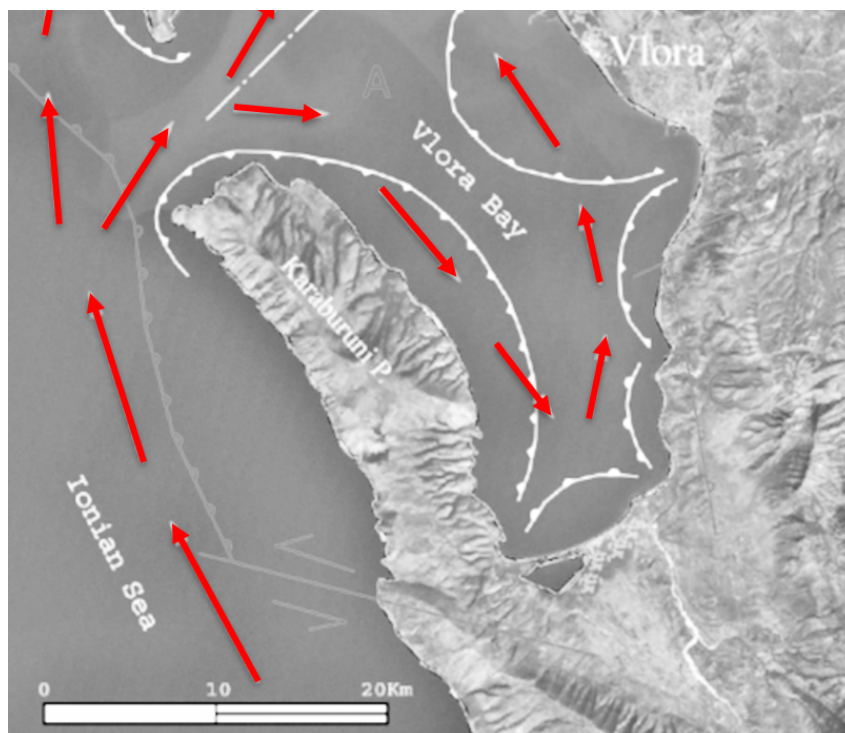


Figura 3.5: Rrymat detare në gjirin e Vlorës.

Këto rryma, ndikojnë në përqëndrimet e metaleve në stacionet e studimit, duke bërë rifreskimin e ujërave në krahun e rrjedhjes. Në veçanti, është e pritshme që rrjedhat të kontaminojnë/pastrojnë ujin në varësi të burimeve që ndeshin gjatë rrugës. *Më e rëndësishme është se, këto rryma do të sigurojnë një përqëndrim të normalizuar të metaleve të rënda në trajtë të tretur. Ndryshe duhet të sillet panorama në sedimente detare.* Një tjetër efekt për tu marrë në konsideratë është tërësia e ndikimeve antropogjene.

Është vlerësuar se parametrat fiziko-kimik të gjirit të Vlorës janë në normat e direktivave rregullatore përsa i përket florës detare [106]. Gjithashtu, theksohet se aktiviteti i vogël i portit të Vlorës ka sjellë një ndikim proporcionalisht të vogël në gjëndjen e ndotjes detare [106].

TSS (total suspended solids) në ujërat e brigjeve detare janë referuar në kufijtë [25-46] mg/L ndërsa pjesa e tretur/e tretshme (TDS-Total dissolved Solids) shkon nga 23.6 – 55.04 mg/L ,

[108], gjë që tregon se ujërat janë shumë të ngarkuar me materiale të tretshme.

3.3 Gjeometria e stacioneve në lidhje me sjellësit potencial të prurjeve

Në paragrafin e mësipërm, theksuam se rrymat dinamike ujore lëvizin përgjatë bregut sipas ciklit orar, të cilat, në studimin tonë korrespondojnë me drejtimin nga stacioni St7 në stacionin St1. Për stacionet e Lagunës (St8 - St14) nuk ka informacion për rrymat, por prezenca e tyre është e pritshme. Kjo do të ndikojë në rifreskimin e rregullt të përqëndrimeve të përbërjeve kimike dhe pjesërisht të grimcave pezull (tretjeve të ngurta) në mungesë të burimeve. Nëse ka burime, atëherë, sistemi do të arrijë një ekuilibër të ndryshëm nga mesatarja detare. Përgjithësisht, rrjedhat dinamike nuk prekin drejtpërsëdrejti bregun, pasi ato transportohen në pjesën që nuk ka kontakt me tokën. Si rrjedhojë pritet, që lëndët e tretura në mostrat e grumbulluara të raportojnë elemente autentike nëse pozicionohen larg rrjedhave. Për këtë shkak, kemi fiksuar renditjen e stacioneve përgjatë bregut dhe në distanca përafërsisht të njëjta njëri nga tjetri. Vërejmë se, stacionet St2 e St7 janë vendosur në zonën e urbanizuar, kurse St3 dhe St4 ndodhen shumë pranë portit detar. Megjithatë sipas vërejtjeve [109, 108], ndikimi i një porti të vogël nuk është i shënueshëm [110], prandaj nuk duhet të priten ndryshime të shënueshme të përqëndrimit. Rënditja e stacioneve St1, St2, ..., St7 ndjek linjën e kundërt me atë të rrymave detare të raportuara [109]. Distanca lineare sipas bregut nga stacioni në stacion është afërsisht e njëjtë rreth 2-3 km, ndërsa largësia drejtvizore është 2 - 2.2 km (matur me GPS).

Stacionet St8 - St14 i përkasin Lagunës së Orikumit. Laguna, është një mjedis ujqor gjysëm i mbyllur, ku komunikon lirisht me detin, por në kuptimin fizik, nuk është pjesë e detit. Në këtë mënyrë matjet në Lagunë do të identifikojnë situatën e një sistemi gjysëm të hapur, me prurje anësore të vogla, pa prani të burimeve të njohura të ndotjes. Përqëndrimi i metaleve në këtë zonë do të raportojë situatën endemike me shumë se atë të përgjithshme.

Në pjesën e bregut urban, përqëndrimet në stacionet St1 - St7 ndikohen nga shumë faktorë, ndër të cilët rendisim:

- a. Prurjet nga derdhjet anësore të largëta (nga lumenj si Vjosa etj) që, nëpërmjet mekanizmave të rrymave dhe difuzionit shpërhapen duke u nisur nga grykderdhja. Pritet që ujëra të tillë, duke kaluar nga zona industriale, të sjellin përbërje të metaleve që rezultojnë me rritjen e përqëndrimit të atomeve të metaleve në ujërat detare.
- b. Faktorët bazë të çdo sistemi të ngjashëm si atmosfera etj. Pritet që këta faktorë të homogenizojnë nivelin e përqëndrimit në një shkallë të gjerë.

- c. Prujt dhe derdhjet e ujërave nga mjediset urbane. Këto efekte japin një gradient të matshëm rreth disa pikave të veçanta. Nëse këto prurje janë konstante dhe sjellin rregullisht komponime të metaleve, pritet që disa stacione të shfaqen si outlier.
- d. Mbetjet dhe sedimentet e hedhura. Këto duhet të krijojnë efekte stokastike, të parregullta dhe me ndryshime përqëndrimi sipas thellësisë.
- e. Rrymat detare. Kanë efekt homogjenizues, nëse vijnë nga dalje të gjëra në det. Nëse në rrugën të tyre ndodhen burime ndotjeje, atëherë ato mund të prodhojnë gradientë.

Në lidhje me këto efekte, me mundësitë që kemi disponuar për matjet, kemi përcaktuar se një vështrim optimal do të ishte grupimi në dy kategori,

- Zona bregdetare e vijës, në thellësi të vogël, pranë zonave urbane: stacionet St1- St7
- Larg zonave urbane, me pak lidhje anësore (Laguna): stacionet St8-St14

3.4 Grumbullimi i mostrave dhe trajtimi kimik paraprak

Matjet me të dy teknikat (FAAS dhe ICP-OES) janë kryer në intervale kohore të përafërta. Për të evituar oshilimet momentale në lidhje me dinamikën hidrike jo permanente, mostrat u grumbulluan me aparatin “*Van Dorn Water Sampler*” të tipit “*Horizontal*”. Ky aparat ka mundësuar edhe saktësinë gjatë procedurës së mostrimit në tre kuotat e ndryshme të kolonës ujore, në të gjithë stacionet e mostrimit. (Figura) Grumbullimi i mostrave është kryer me një zgjedhje rastësore në një hapësirë disa m^2 dhe është përzier në aparatin e mostrimit (me një vëllim $V = 2.2l$) prej nga është ekstratuar për analizë mostra prej $500ml$. Mostrat u transportuan dhe u ruajtën në shishe plastike sterile. Përpunimi paraprak i tyre u realizua pranë laboratorit N. SH. Agrovët, Prishtinë, Kosovë, nëpërmjet metodës së mikrovalës 3015A (microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts). Analiza me teknikën FAAS u realizua në laboratorin e kimisë, Universiteti i Prishtinës, duke përdorur aparatin: AnalyticJena CONTRAA 300. Matjet e dyta, me teknikën ICP-OES u realizuan pranë laboratorit N. SH. Agrovët, Prishtinë, me aparatin: PerkinElmer - Optima 2100 DV [88].

3.4.1 Përpunimi i të dhënave

Në përpunimin e rezultateve, ka rëndësi çdo hap i procesit duke filluar nga teknika e matjes dhe përfunduar me analizën e të dhënave. Shumë autorë rekomandojnë matjen “*trekëndore*” që nënkupton matjen me disa metoda të ndryshme. Kjo konsiston më tepër në leximin e di-

mentioneve të vërteta të sistemit, se sa në procedurat “cross-validation”. Në studimin tonë, aplikua disa procedura të tilla në trajtën e pilotimit.

Nga pikëpamja analitike, matjet specifike ndjekin një rrugë të përcaktuar në programe të specializuara për analizën e të dhënave, por, si rregull kërkojnë një numër supozimesh paraprake. Për rastet me heterogjenitet të lartë dhe me numër të vogël të dhënash, sikurse janë sistemet jo fizike, janë ofruar disa udhëzues të veçantë. Në metodikat e matjeve me përmbledhje më të strukturuar [112] apo në vlerësimet kërkimore të rasteve të ngjashme statistikore, renditen elementet bazë [113]. Në thelbin e tyre qëndron cilësia e vlerës përfaqësuese të të dhënave (optimizimi i mostrës) dhe më pas rekomandohen hapat në mënyrë të përgjithshme [113]. Megjithatë, në rastet kur ka mungesa të udhëzimeve përgjithësuese [112], këto procedura iu referohen memorandumeve përkatëse [114] ose në praktikën e fushës së ngushtë [113], dhe procedurat e referuara në rubrikën e metodologjisë në referencat e konsultuara:

- I. Analiza eksploruese e të dhënave dhe analiza empirike
- II. Diskutimin e sjelljes lokale dhe evidentimi i specifikave
- III. Analiza vlerësuese dhe raportimi

3.5 Skema e paraqitjes së rezultateve

Në përcaktimin e vlerave mesatare për madhësinë në shqyrtim do të konsiderojmë këto hapa paraprake:

- Identifikimi i shpërndarjes, nëse ka të tillë
 - ★ Mesatarja, në rast se identifikohet si mesatare e gjetur nga kjo shpërndarje.
 - ★ Nëse nuk ka shpërndarje, merret mesatarja aritmetike por, nuk deklarohet si vlerë përfaqësuese.
 - ★ Bazuar në vlerat e marra, interpretojmë mesataret nëse janë thjesht aritmetike apo vlera përfaqësuese.
- Nëse nuk identifikohet ndonjë shpërndarje, apo numri i mostrave është i ulët dhe nuk rezulton heterogjenitet i lartë, vlera më e mirë përfaqësuese merret duke adaptuar një njehësim simulues.
 - ★ Identifikojmë shpërndarjen normale nga ku ka më shumë gjasa të burojë seti ynë i matjeve.
 - ★ Në këtë shpërndarje identifikojmë mesataren, devijimet dhe kufijtë e tyre.
 - ★ Selektuojmë setet apo nivelet që kanë shpërndarje të pretenduar me përfaqësuese ,pra

vlerat mesatare të përcaktuara në interval më të ngushtë dhe devijim të përcaktuar po ashtu më saktë dhe me kushtin që, raporti i tij me vlerën të jetë nën vlerën 15%.

Në këtë skemë analize, kemi synuar shmangien nga subjektiviteti dhe mos-rigoroziteti.

- ⊗ Vlera e cilësuar si aritmetike është e përcaktuar me afërsinë e gabimit të teknikës (që duke qënë standart nuk është shënuar). Kuptimi i saj është një matje direkte pikësore, me saktësinë e ofruar nga aparati matës (FAAS) + metodika, pa tagër përfaqësuese. Në atë cilësi ajo nuk përbën “përqëndrim në zonën” e shqyrtuar, por në një pikë të saj.
- ⊗ Vlera e deklaruar si statistikore, ose pa cilësues, përbën një vlerësim të përafërt të mesatares statistikore në zonën e shqyrtuar. Çështje të saktësisë dhe përpikmërisë së metodës statistikore janë diskutuar në çdo rast. Devijimi, përbën devijimin standart statistikor.
- ⊗ Vlerat e deklaruara si ‘nën një përafrimin normal’, janë ato vlera që në vështirimin tonë burojnë nga një shpërndarje normale por një gjë e tillë nuk është provuar edhe për shkak të numrit të ulët të të dhënave.

3.5.1 Kriteret e vlerësimit dhe të raportimit

Për këtë rast, fillimisht, është bërë seleksionimi i të dhënave sipas përputhjes me kërkesat statistikore përkatësisht:

- a. Gjendjet e sistemeve të jenë stacionare d.m.th. të ketë kuptim matja e një vlere të stabilizuar.
- b. Numri i vlerave të mbledhura të ketë signifikançë statistikore.

Nëse sistemi karakterizohet nga heterogjeniteti i lartë, atëherë diskutimi është vijuar me raportet aritmetike dhe fotografike. Nëse sistemi nuk duket i stabilizuar, gjë që vlerësohet me një shpërndarje stabël, është kërkuar të testohet nëse sistemi si i tërë është homogjen d.m.th., vlerat e matura të rrjedhin nga një shpërndarje normale. Nëse kjo është provuar p.sh. me testet standart Lillefor ose Jacque-Bera, është njehësuar vlera përfaqësuese dhe deviacioni dhe këto konkludohen në raportim. Vetëm në këtë rast raportohet vlera përfaqësuese dhe ka kuptimin e dhënë nga rregullat e statistikës. Nëse numri i të dhënave nuk është i mjaftueshëm për të konkluduar, është tentuar të identifikohet shpërndarja e mundshme nga ku rrjedhin të dhënat e përfutuara. Kjo procedurë është ndjekur sipas skemës së orientuar nga të dhënat. Pas analizës eksploruese, është paraqitur madhësia e matur, devianca e supozuar dhe koeficienti i kuotuar i deviacionit (devijimi

relativ), për të selektuar grupe të caktuara stacionesh që kanë karakteristika të përbashkëta.

3.5.2 Evidenca e blloqeve dhe e grupeve

Në analizën eksploruese, ose siç quhet vëzhgimi cilësor i ecurive, kemi gjykuar duke u bazuar në paragrafin e mësipërm, se cili “*nën sistem*” mund të trajtohet në mënyrë statistikore (d.m.th. përmblyllëse analitike). Për këtë kemi kërkuar në veçanti që grupet e stacioneve të kenë:

- lidhje të vazhdueshmërisë gjeografike pra, të ndjekin serinë e emërtesës St1 - St7 pa hequr stacione që japin anomali të lartë (nuk kemi diskutuar për cilësimin outlier).
- të kenë aktivitete të njëjta antropogjenike, këtu i jemi referuar afërsisë së përbashkët me portin, etj. Nëse dy stacionet kanë vlera të përafërta, por nuk kanë lidhje të afërt me një shkak të tipit burim, ato nuk përbëjnë nënsisteme, kështu që nuk janë trajtuar më vete.
- të kenë kuptim të njëjtë nga pikëpamja gjeofizike, p.sh. janë në të njëjtin kah në lidhje me rrjedhjen e rrymave detare.

Kjo procedurë na ka mundësuar konkludimin për vlerësimet lokale, duke u nisur nga vlerësimet pikësore, edhe pse një vlerësim për gjithë sistemin e konsideruar (gjiri i Vlorës, të gjithë stacionet) mund të mos jetë i mundur.

Në vështrimin e përgjithshëm rezulton se, pjesa urbane e gjirit të Vlorës ka një numër kontaktesh me burime të mundshme. Përkatësisht, dallohen specifikat gjeofizike dhe antropogjenike. Ne iu referuam në këtë ndarje, matjeve pilot në thellësinë 60 cm, ku evidentuam qartë dy blloqe të dallueshme përqëndrimesh (Figura 3.6).

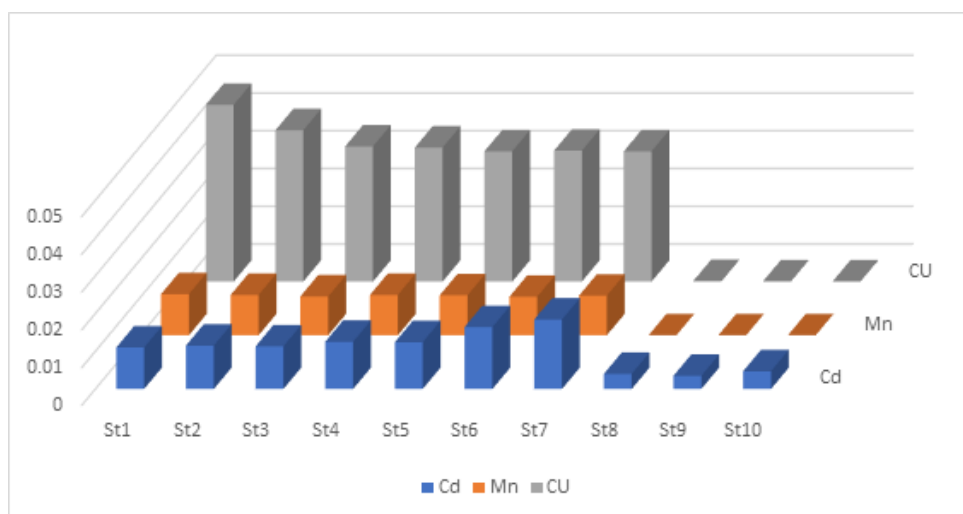


Figura 3.6: Përqëndrimet e joneve Cu, Mn dhe Cd në matje pilot, thellësia 60 cm

Për serinë e metaleve që kanë përqëndrim më të lartë si Cu, Mn, dhe Cd ka rezultuar e stacioneve të bllokut St8 - St14, ku përqëndrimi është dukshëm më i ulët. Në mënyrë të ngjashme për disa metale të tjera sikurse (do shohim në vijim), rezulton se përqëndrimi i atyre metaleve është më i madh se në pjesën tjetër.

3.5.2.1 Specifikat burimore gjeofizike të vijës bregdetare urbane dhe lagunës.

Ky bllok, përbëhet nga disa stacione pikësore me distancë nga njëri-tjetri rreth 2.3 km duke filluar nga stacioni në verior (St1) pranë pyllit të Nartës, deri në zonën e ujit të ftohtë (St7). Porti i peshkimit pritët të jetë burim sjelljesh lënde shtesë në ujë, i cili i bashkëngjitet procesit industrial të tij.

Stacionet e tjera janë nën ndikimin e derdhjeve të lehta, përfshirë këtu dhe ato ilegale por, gjithësesi nuk kanë lidhje të drejtpërdrejtë me elemente industrial, që rezultojnë ndotës shumë agresiv. Stacionet St4 dhe St5 janë shumë pranë portit të Vlorës. Edhe në këto vende, pritët që efekti i jashtëm (antropogjenik) për sistemin të jetë më i rëndësishëm.

Në zonën e mbyllur të Lagunës, ujërat bregdetare natyrisht komunikojnë por, homogjenizimi kërkon më shumë kohë. Për pasojë, gjetjet në këtë zonë janë më endemike se ato të stacioneve bregdetare në gjirin e Vlorës. Ndarjen më vete në këto zona e kemi mbështetur në faktin se, përveç ndotjes atmosferike, që është e homogjenizuar deri në një shkallë, përfshihen edhe gjithë elementet e tjera si rrjedhat sipërfaqësore dhe ato të brendshme.

3.5.2.2 Kërkimi për outlier dhe trajtimi i tyre. Burime pikësore “të heshtura” dhe aktive

Seria fillestare e gjetjeve është exploruar lidhur me praninë e rasteve të veçanta ose outliers. Në përcaktimin e kësaj sjellje, kemi evidentuar kushtet statistikore të këtyre përjashtimeve dhe jemi ndalur në komente dhe diskutime.

Nëse një mostër është identifikuar si outlier, ajo është hequr nga llogaritjet statistikore. Identifikimi i outlier-ve është kryer me teknikën z-score [115] dhe më pas nëpërmjet kuartileve, pasi *dbscan*, në këtë rast nuk mund të aplikohet. Në kuptimin statistikor, disa nga vlerat janë të tipit outlier, sikurse shihet edhe në tabelën 3.2, nëpërmjet njehësimit empirik bazuar në kuartile (pa supozuar se përqëndrimet i përkasin ndonjë ndonjë shpërndarje). Në pikat ku identifikohen outlier, duhet supozuar ekzistenca e një burimi lokal, me kushtin, që të jenë kryer matje të plota dhe të mjaftueshme. Në tabelën e mësipërme rezulton se, asnjëra nga seritë e bakrit, kadmiut dhe manganit nuk përmbajnë outlier. Kjo do thotë se, në këto seri nuk mund të ekzistojnë

Tabela 3.2: Evidenca nëpërmjet outlier-ve për përqëndrimet e metaleve në det (teknika FAAS).

Stacioni	Thellësia	Cu	Zn	Ni	Fe	Cr	Pb	Cd	Mn
St1	30 cm	0	1	1	0	0	0	0	0
St1	60 cm	0	0	0	0	0	0	0	0
St1	120 cm	0	1	0	0	1	0	0	0
St2	30 cm	0	1	0	0	0	0	0	0
St2	60 cm	0	0	0	0	1	0	0	0
St2	120 cm	0	0	0	0	0	0	0	0
St3	30 cm	0	0	0	0	0	0	0	0
St3	60 cm	0	0	0	0	0	0	0	0
St3	120 cm	0	0	0	0	0	0	0	0
St4	30 cm	0	0	0	0	0	0	0	0
St4	60 cm	0	0	0	0	0	0	0	0
St4	120 cm	0	0	0	0	1	0	0	0
St5	30 cm	0	0	0	0	0	0	0	0
St5	60 cm	0	0	0	0	0	0	0	0
St5	120 cm	0	0	1	0	0	0	0	0
St6	30 cm	0	0	1	0	0	0	0	0
St6	60 cm	0	0	1	0	0	0	0	0
St6	120 cm	0	0	1	0	0	0	0	0
St7	30 cm	0	0	0	0	0	0	0	0
St7	60 cm	0	0	0	0	0	0	0	0
St7	120 cm	0	0	0	0	0	0	0	0
St8	30 cm	0	0	0	0	0	0	0	0
St8	60 cm	0	0	0	0	0	0	0	0
St8	120 cm	0	0	0	1	0	0	0	0
St9	30 cm	0	0	0	1	0	0	0	0
St9	60 cm	0	0	0	1	0	0	0	0
St9	120 cm	0	0	0	1	0	0	0	0
St10	30 cm	0	0	0	1	0	0	0	0
St10	60 cm	0	0	0	1	0	0	0	0
St10	120 cm	0	0	0	1	0	0	0	0

burime dhe se procesi i formësimit të pranisë së metaleve korresponduese duhet të derivojë nga një shpërndarje. Për secilin nga metalet Fe, Ni, Cr dhe Zn verifikohen outlier, por kjo lidhet më

shumë me faktin se matjet janë të rralla dhe si rrjedhojë metoda e përcaktimit të momenteve ku bazohet teknika e outlierve, nuk ka shumë efekt. Por ka rëndësi edhe fakti se nëse janë të tilla, atëherë burimet e mundshme ose shkaqet e pranisë së përqëndrimit duhet të lidhen me:

- hekurin, për stacionet St9 dhe St10 në lagunë,
- nikelin për stacionin St6,
- zinkun, e papërcaktuar

Sikurse theksuam, me identifikimin e outlier-eve, ne fillojmë procesin e analizës së një burimi pikësor. Në këtë rast, nuk është shfrytëzuar ndonjë rregull apo procedurë e gatshme, por kemi ngritur një analizë empirike faktoriale për të konkluduar ekzistencën e burimeve dhe intensitetin e aktivitetit të tyre apo edhe gjëndjen e burimeve të heshtur dhe të degraduar. Kjo përbën pjesën cilësore të punimit, ndërsa konkludimi i plotë do kërkojë shumë më shumë të dhëna.

3.6 Specifika të gjetjeve të metaleve të rënda në ujërat e gjirit të Vlorës dhe Lagunës.

Për një trajtim rigoroz të serisë së vlerave të matjeve, kemi ndjekur protokollin e propozuar për analizën eksploruese (I) dhe më pas kemi vijuar me diskutimin e specifikave (I). Vetëm pasi u ezauruan këto faza u kalua në vlerësimin final (që sikurse theksuam) është ose statistikor ose është thjeshtë aritmetik dhe pikësor, në varësi të kushteve që plotësohen.

3.6.1 Një vështrim krahasues në lidhje me dy teknikat e matjes.

Në fillim të analizës, gjetjet i kemi trajtuar në mënyrë të krahasuar. I paraqitëm seritë në të gjithë zinxhirin (14 stacione dhe 2, 3 kuota), pa i grupuar sipas karakteristikës gjeografike “bregu i hapur” dhe “Lagunë”.

Kjo është bërë për të mundësuar nxjerrjen e shkallëzuar hap pas hapi të karakteristikave si dhe rishikimin e cilësisë së matjes, në rastet kur janë verejtur vlera në limitin e saktësisë së matjes (referuar në pbb). Në matjet pikësore të paraqitura në tabelën 3.3, jepet seria e vlerave të gjetura si output i aparatit pra është shënuar vlera faktike, pa realizuar rregullimin e nivelit të poshtëm të matjes. Më pas, kjo vlerë është quajtur nën kufi dhe si e tillë nuk është përfshirë në llogaritjet raportuese.

Shënimi me “*” është për të theksuar faktin se, vlera është output i aparatit, pa korrektimin e zeros. Si rregull, ne i raportojmë në kuptimin statistikor si vlera nën shifrën e dhënë në tabelë. Në një numër stacionesh dhe pikash, vlerat e gjetura janë të konsiderueshme mbi pragu e

saktësisë së metodës dhe janë paraqitur në njësinë mg/L .

Tabela 3.3: Vlerat kufitare të poshtme në serinë e pikave matëse 1- 24

Metalet\Pika	St1	St2	St3	St4	St5	St6	St7	St8
As	2ppb*	2ppb*	2ppb*	2ppb*	2ppb*	2ppb*	2ppb*	2ppb*
Cd	0.1ppb*	0.1ppb*	0.1ppb*	0.1ppb*	0.1ppb*	0.1ppb*	0.1ppb*	0.1ppb*
Co	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*
Cr	0.056	0.053	0.054	0.058	0.055	0.057	0.055	0.056
Cu	0.004	0.004	0.009	0.01	0.009	0.011	0.011	0.01
Fe	0.197	0.189	0.052	0.848	0.239	0.198	0.206	0.112
Hg	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*
Mn	0.043	0.044	0.039	0.04	0.059	0.041	0.04	0.04
Ni	0.02	0.021	0.016	0.024	0.017	0.02	0.021	0.018
Pb	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*
Zn	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*
Metalet\Pika	St9	St10	St11	St12	St13	St14	St15	St16
As	2ppb*	2ppb*	2ppb*	2ppb*	2ppb*	2ppb*	2ppb*	2ppb*
Cd	0.1ppb*	0.1ppb*	0.1ppb*	0.1ppb*	0.1ppb*	0.1ppb*	0.1ppb*	0.1ppb*
Co	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*
Cr	0.054	0.057	0.05	0.073	0.048	0.054	0.047	0.053
Cu	0.011	0.01	0.012	0.4ppb*	0.011	0.011	0.011	0.011
Fe	0.05	0.442	0.199	0.996	0.087	0.021	0.1ppb*	0.018
Hg	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*
Mn	0.041	0.062	0.043	0.054	0.043	0.043	0.044	0.043
Ni	0.008	0.032	0.017	0.021	0.015	0.022	0.013	0.007
Pb	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*
Zn	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*
Metalet\Pika	St17	St18	St19	St20	St21	St22	St23	St24
As	2ppb*	2ppb*	2ppb*	2ppb*	2ppb*	2ppb*	2ppb*	2ppb*
Cd	0.1ppb*	0.1ppb*	0.1ppb*	0.1ppb*	0.1ppb*	0.1ppb*	0.1ppb*	0.1ppb*
Co	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*
Cr	0.049	0.05	0.053	0.048	0.047	0.047	0.053	0.049
Cu	0.012	0.012	0.012	0.013	0.012	0.012	0.011	0.012
Fe	0.1ppb*	0.1ppb*	0.141	0.1ppb*	0.062	0.053	1.491	0.116
Hg	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*
Mn	0.044	0.043	0.046	0.041	0.09	0.04	0.04	0.043
Ni	0.013	0.009	0.007	0.015	0.013	0.017	0.026	0.018
Pb	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*	1ppb*
Zn	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*	0.2ppb*

3.6.2 Specifika gjeo-hidrologjike të Lagunës

Nga pikëpamja gjeografike dhe hidro-morfologjike ka një dallim substancial midis bregut të hapur të detit në gjirin e Vlorës dhe ujërave të lagunës. Vërejmë se Laguna e Orikut në vetvete sillet si një pikë e serisë sonë, pasi përmasa e saj është rreth 2.3 km në diametrin më të madh dhe rreth kësaj vlere është edhe distanca midis dy stacioneve.



Figura 3.7: Stacionet e mostrimit në lagunën e Orikut

Ujërat e kësaj njësie, nuk kanë rrymat karakteristike që diskutuam në rastin e gjirit dhe kështu, pritet që homogjenizimi për shkak të tyre, si dhe efekteve të prurjeve endemike të rrymave, të jetë mjaft i vogël. Hyrja për në pellgun e lagunës është e ngushtë. Duke iu rikthyer gjetjeve të mësipërme, në lidhje me jo-vijueshmërinë e vlerave të disa metaleve të analizuara, këtë pikë, do ta konsiderojmë të ndarë, si një outlier i veçantë në serinë e stacioneve, të shqyrtuara. Në një farë mase, përqëndrimi i metaleve u mesatarizua në gjithë lagunën dhe ne raportuam edhe tërësinë e efekteve të njëkahshme, d.m.th., të prurjeve metalore nga ujërat sipërfaqësore, nëntokësore si dhe burimet e tjera, për rastet kur ndikimi i faktorëve antropogjenik është i ulët.

3.6.3 Analiza cilësore parapake për matjen në thellësinë 60 cm

Për të analizuar në fazën e pilotimit, kemi përzgjedhur fillimisht disa stacione pikësore të vijës bregdetare. Jemi kujdesur që secili prej tyre të jetë në kushte të përafërta fiziko-kimike të jashtme të lidhura me rrjedhat, turbulencat e ujërave etj.

Bazuar në këtë vështrim, edhe matjet në zonën e Lagunës janë konsideruar si pjesë e zinxhirit

të matjeve. Stacionet janë vendosur përgjatë vijës bregdetare, në pozicione pothuajse të barazlanguara, ndërsa ato të Lagunës janë disi më të spostuara përgjatë perimetrit të saj. Fillimisht, kemi organizuar një testim pilot mbi gjëndjen për secilin nga jonet e metaleve të analizuara. Nëse është vërejtur një trend apo specifikë, matjet janë përsëritur dhe njëkohësisht është tentuar të verifikohet ndonjë rregullsi që i nënrenditet trendit. Në këtë testim:

- a. kemi zgjedhur një thellësi fikse dhe për këtë është aplikuar vetëm njëra nga teknikat matëse të përdorura në studim, FAAS.
- b. kemi verifikuar një numër të kufizuar elementesh, përkatësisht Cu, Mn dhe Cd.

Këtu, kemi patur parasysh se zonat portuale bregdetare, kanë një nivel relativisht të lartë të pranisë së metaleve të rënda të këtij grupi, prandaj në rastin e matjes pilot jemi kufizuar vetëm në këto elemente. Ky efekt lidhet me burimet e aktiviteteve antropogjenike ku hyjnë: mbetjet urbane, prurjet nga ujërat jonatyrare, derdhjet industriale dhe agrikulturale etj [87]. Arsye tjetër që ne u referohemi pikërisht grupit Cd, Cu, Mn (në testimin pilot) lidhet me rëndësinë e tyre në ekosistem. Përbërjet e bakrit janë raportuar si interferuese në botën bimore, prandaj edhe nivelet e moderuara duhet të trajtohen me rigorozitet [87]. Dy elementet e tjerë nuk i kemi veçuar gjatë testimit pilot, për shkak se kanë rezultuar me përqindje të afërt. Fillimisht kemi matur në dy stacione provë, që ndodhen në të dy anët e portit të Vlorës dhe pastaj vijua me stacione të tjera provë.

3.6.4 Verifikimi cilësor për përqëndrimet e metaleve të rënda në det.

Disa metale rezultojnë me përqëndrim më të lartë, e cila dallon nga një grup tjetër. Përgjithësisht kjo gjetje përkon dhe me mesataret oqeanike dhe detare që ndryshojnë dukshëm nga një grup në një tjetër [116] si dhe nga raportimet për detin Adriatik [117]. Në këtë paragraf kemi identifikuar si përqëndrime të larta marrëdhëniet relative ndërmjet përqëndrimeve të identifikuara dhe jo krahasimin e tyre me vlerat kufi apo nivelet e ndotjeve sipas standarteve përkatëse. Nga matjet e grupit provë verifikuam cilësisht se:

1. Disa nga metalet e rënda si Cu, Cd, Mn, kanë një përqëndrim të përafërt në dy anët e portit të Vlorës.
2. Metale të ndryshme kanë një renditje numerike të ndryshme të ecurisë së përqëndrimit (edhe gjeografisë) të stacioneve St1 - St14.
3. Vërehet një dallim i dukshëm midis vijës së bregut të Vlorës (zona urbane) dhe vijës së

lagunës së Orikumit.

Bazuar në këto tregues, planifikimi u bë për dy grupe, përkatësisht grupimi i stacioneve në zonën urbane dhe ato larg zonave urbane, për të evidentuar rregullsitë e mundshme. Kjo ka shërbyer si shtysë për planifikimin e matjeve në 3 nivele thellësie. Në këto rrethana, është tentuar ri-matje dhe kolaudim i metodologjisë matëse në sensin e planimetrisë lineare (bregut) dhe homogjenizimi vertikal (thellësisë). Po kështu, raportohet një prirje e kripërave për sedimente, ndaj kemi synuar matje të distancuara nga ndikimi i sedimenteve fundore.

Në varësi nga:

- cilësitë e ndotësit
- komponimet kimike
- tretshmëria në ujë
- impakti në biotë

është tentuar korrigjimi i matjeve dhe niveli i tolerancës. Nëse kemi gjetur devijime mbi vlerën kufi të ndotjes, analiza është vijuar në nivel sasior (llogaritës); në të kundërt, është bërë raportim. Po kështu, vlerat e marra nën gabimin e metodës janë homogjenizuar në zero (shënuar 0.000). Në vijim, i jemi referuar ndotjes jonike pasi matja e përmbajtjes së grimcave nuk është realizuar. Nga matja provë, në thellësi 60 cm, konstatuam se shpërndarja e përqëndrimit të joneve është e çrregullt në tërësi. Disa nga jonet e: bakrit (Cu), manganit (Mn) dhe kadmiumit (Cd) kanë përqëndrime të konsiderueshme në stacionet St1 - St7 dhe të ulët në stacionet St8 - St14. Jonet e tjera paraqiten me përqëndrime shumë më të ulta dhe në disa raste nën nivelin e kufirit të dedektimit të teknikës FAAS.

Nga matjet pilot konstatohen nivele të ndryshme të pranishme të përbashkët të ndotjes. Në grupin e metaleve Ni, Fe, Cr, Pb, ecuria e përqëndrimeve mbetet me karakteristika të grupit të përqëndrimeve të larta, me përjashtim të hekurit, që është gjetur me vlera të larta në Lagunë. Bazuar në këto konstatime, është tentuar në një evidentim të sjelljes së përgjithshme, për të ngritur një bazë diskutimi për trajtimin analitik të përqëndrimeve (në kapitullin vijues).

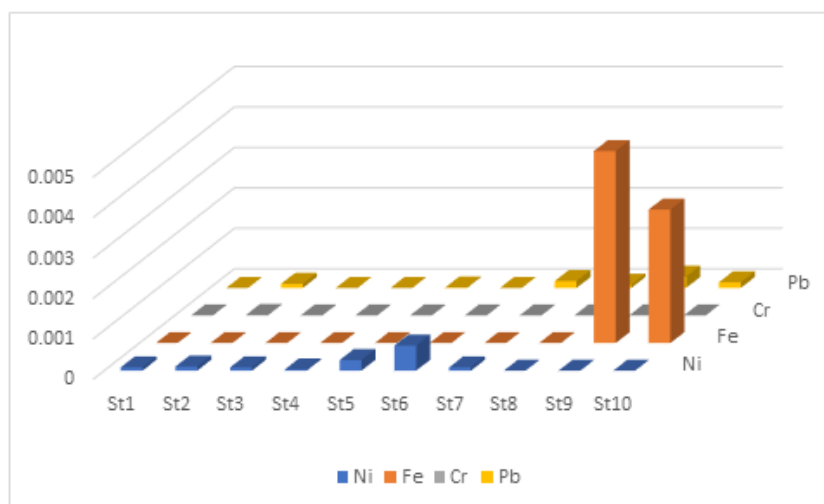


Figura 3.8: Përqëndrimet në thellësinë 60cm për elementet: Ni, Fe, Cr, Pb

3.6.5 Evidencë për sjelljen përgjithshme të joneve të metaleve të rënda në mostrat e shqyrtuara

Në përgjithësi, studimi i përqëndrimeve të joneve të metaleve të rënda në tretësirat ujore detare, është një problem kompleks. Për një evidencë më përgjithësuese, jemi referuar disa vlerësimeve të fushës dhe gjetjeve analoge në sisteme shumë më të gjera dhe me shtrirje më të madhe. Theksojmë se, në kuptimin e studimeve të kësaj natyre, sistemi ynë është një mjedis apo mikrosistem, pra përbën një sistem faktik. Po kështu, trajtimi si një sistem “tipik” nga pikëpamja fizike, do konsistonte në një rrjet të dendur matjesh, pra numër të madh stacionesh. Në vijim do të përdorim termin “*metale të rënda*” për të gjithë serinë e joneve të matura në këtë punim. Këtu, duhen konsideruar një sërë faktorësh ndikues [87, 118], ku veçojmë rrjedhat detare [106, 108] për rastin e sistemit tonë, si dhe ato me natyrë antropogjenike. Sipas studimeve të shumta theksohet se, niveli i metaleve të rënda në ujërat bregdetare, është i lartë për shkak të aktivitetit industrial dhe efekteve të tjera antropogjenike. Në hapësirat oqeanike, me kalimin e kohës, niveli i metaleve të rënda është stabilizuar dhe, për më tepër, ritmi i prodhimit të tyre është balancuar nga aftësia absorbuese e masës së madhe ujore [119]. Një ndikim të konsiderueshëm japin edhe organizmat e gjallë si: algat, bakteret etj [120], për shkak të aftësisë të lartë absorbuese, e cila e kalon nivelin e përqëndrimit të hasur në shumicën e matjeve pilot. Praktikisht, disa specie të veçanta algash mund të lidhet me bakrin deri në 100mg/L [120].

3.6.6 Prania e përbërjeve të metaleve në ujin bregdetit detit të Vlorës

Fillimisht konsiderojmë metalet si lëndë të huaja në ujin e detit, pavarësisht llojit të elementit. Në figurën 3.8, vihet re se nuk ka një shpërndarje simetrike të përmbajtjes së lëndëve të tjera në ujë. Në këtë kuadër, nuk mund të raportohet në këto parametra niveli i metaleve në ujë pasi, shpërndarjet e gjetura nuk janë stacionare. Në përafrimet me dy shpërndarje, një empirike Gausiane dhe një tjetër q-gausiane, rezulton se, q-Gaussiani ka përputhje më të mirë (edhe pse në vetvete jo mirë) me ecurinë e ngjarjeve “*përqëndrimi i metaleve të rënda është*”. Në figurën 3.9 vijat e lëmuara më të përafruara paraqesin largesa të mëdha euklidiane nga pikat e gjetura në mostra. Nga optimizimi i histogramës rezulton se, përqëndrimi total i ndotësve metalik në mostrat provë është i ndarë në 2 grupe përkatësisht $0 - 0.02\text{mg/L}$ dhe $0.03 - 0.06\text{mg/L}$, sipas:

1. nga kufiri i matjes - 0.01mg/L , gjetur me frekuencë maksimale
2. $0.01 - 0.02\text{mg/L}$, gjetur me frekuencë të lartë
3. $0.02 - 0.03\text{mg/L}$, gjetur sporadike ose nuk janë të pranishëm
4. $0.03 - 0.04\text{mg/L}$, gjetur me frekuencë të ulët
5. $0.04 - 0.05\text{mg/L}$, gjetur rrallë
6. $0.05 - 0.06\text{mg/L}$, gjetur në shumë pak raste

Në një vështrim të përgjithshëm shihet se, është e mundur të flasim për prezencë të grupuar të metaleve në ujë dhe përkatësisht në dy breza kryesorë. Është e qartë se, diskutimi më i detajuar do të bazohet në sjelljen dhe specifikat e çdo elementi. Këtu vërejmë se përqëndrimi deri në 0.02mg/L është një specifik e përbashkët e një grupi metalesh dhe përbën një ngjarje me denduri të madhe. Ndërkohë kemi një grup tjetër në kufijtë $0.04 - 0.06\text{mg/L}$, që paraqet ngjarje me denduri më të ulët. Për këtë, mund të referojmë si nivelin mesatar të përqëndrimit të metaleve intervalin $0.02 - 0.025\text{mg/L}$, sepse është shpërndarë minimalisht në 7 elemente.

Gjithashtu, nga kjo analizë ne konstatojmë se, duke u nisur nga përcaktimi i prezencës dhe përqëndrimit të ndotësve, shpërndarja do të përmirësohet duke rritur numrin e matjeve. Konkretisht, kemi matur në dy thellësi të tjera, 10 cm dhe 120 cm të bazuar në një argument të përgjithshëm edhe pse faktikisht nuk kemi ndjekur ndonjë skemë optimizuese. Kështu, kemi realizuar matjet në sistemin e stacioneve lineare të përcaktuara empirikisht pasi, nuk kemi konstatuar rregullsi në mënyrë që të investohemi në teknikën “*grid sampling*” me karakteristikat e ndotjes.

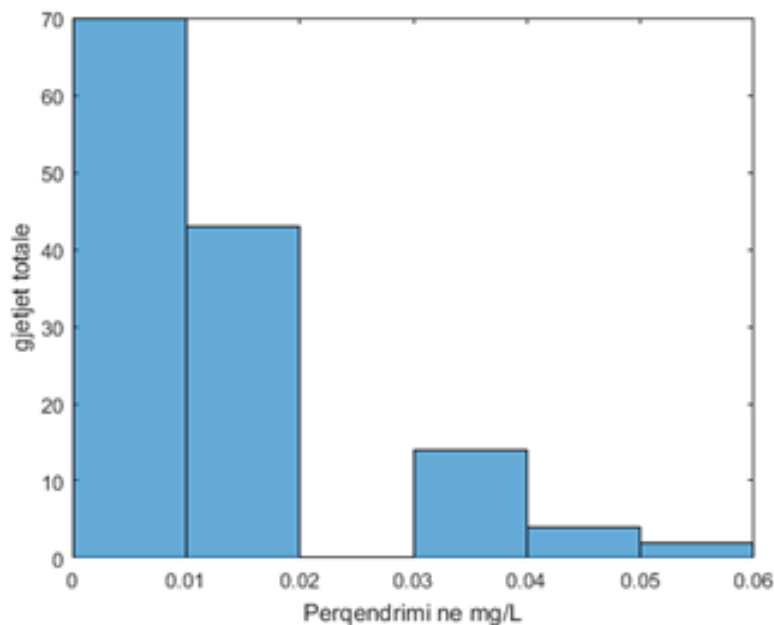


Figura 3.9: Histograma e prezencës së përpërjeve të metaleve të rënda në det.

3.6.7 Diskutimi statistikor i rezultateve të matjeve të drejtpërdrejta

Në analizën e sjelljes së njëkohshme të përqëndrimeve, kemi shqyrtuar nëse vlerat derivojnë nga një shpërndarje e njëjtë (edhe pse nuk është normale). Nëse rezulton se vlerat e matura derivojnë nga e njëjta shpërndarje, pavarësisht se identifikimi i saj me numrin e pikave është i pamundur, e konsiderojmë si shprehje të një rregullsie. Ekzistenca e rregullsisë, do ndihmonte në përcaktimin e natyrës së zgjedhjes pra, përcaktimit të përmasave të “*grid-sampling*”, pasi si rregull “*random sampling*” në këto popullata është e pa-aplikueshme.

Në këtë rast rezulton se:

- (i) Vlerat e përftuara për madhësitë e matura në secilin nga rastet (metalet) nuk rezultojnë nga shpërndarje normale.
- (ii) Madhësitë e matura nuk burojnë nga e njëjta shpërndarje.
- (iii) Duke i përmbledhur gjetjet e vrojtimit pilot konkludojmë se sistemi në monitorim është heterogjen.

3.6.8 Përmbledhje për stacionet pas pilotimit dhe matjeve testuese

Konkluzionet e mësipërme, treguan se strategjia jonë, për të nisur matjet nga dy anët e portit na dhanë një vlerësim për gjeografinë e përqëndrimeve të metaleve. Stacionet janë vijuar

Tabela 3.4: Testi Kolgormomv-Smirnonv për dy variablat: devijimet nga mesatarja e tyre

	Cu	Zn	Fe	Cr	Pb	Cd	Mn
Cu	1	1	0	0	0	1	1
Zn	1	1	1	1	1	1	1
Fe	0	1	1	0	0	1	1
Cr	0	1	0	1	0	1	1
Pb	0	1	0	0	1	1	1
Cd	1	1	1	1	1	1	1
Mn	1	1	1	1	1	1	1

simetrikisht në lidhje me portin. Për shkak të kushteve tona (mundësive dhe mjeteve në dispozicion), kemi kërkuar një optimizim prej 7 stacionesh me 3 kuota, që të mund të diskutojmë cilësisht për statistikë, d.m.th. për vlera përfaqësuese. Këto vlera, janë dhënë pa marzhin e gabimit të matjes, që është fiksuar në tabelat e mësipërme në rendin $0.1 - 2\mu g/mL$.

Për stacionet e bregdetit urban (ku është verifikuar një farë trendi), për disa elemente kemi caktuar një distancë të vogël rreth 2 km njëri nga tjetri në linjë gjeodezike, për të evidentuar ndryshimet eventuale në distanca të shkurtra. Trajtimi ynë ka karakter lokal, prandaj, jemi kufizuar vetëm në pjesën e kontaktit me aktivitetin e dendur urban, (stacionet St2 - St5) dhe dy skajet më pak të ndikuara (përkatësisht stacionet St1 dhe St6 - St7).

Në zonën jo urbane kemi konstatuar se ndryshimet e përqëndrimit janë heterogjene dhe të vogla prandaj jemi kufizuar (jo metodikisht) vetëm në 3 prej tyre, për shkak të kufizimit të mundësive. Megjithatë, në trajtimin empirik, ekziston një dallim që konkludohet në vijim edhe nga diskutimi sasior, i cili për secilin grup në veçanti, është raportuar si evidencë dhe është shfrytëzuar për të trajtuar cilësisht hipotezat shtesë lidhur me burimet, dinamikën etj.

Pjesa tjetër, që i korrespondon lagunës, konsiston në një mjedis jo shumë i madh gjeografikisht, me specifika lokale por, mund të diskutohet si lokacion heterogjen. Në këtë rast, u ndalëm për të analizuar efektet dytësore, që mund të paraqitet si pikë e serisë, por e dalluar nga të tjerat edhe nga specifikat morfologjike dhe hidrologjike.

Mbështetur në këto gjetje paraprake, analizuam të dhënat në dy nivele: në atë përfaqësues,

ku u mbështetëm në statistikat përkatëse dhe në vlerësime lokale pikësore, kur statistika nuk disponon të dhëna të mjaftueshme, ose kur heterogjeniteti i përqëndrimit ishte i lartë.

Për këtë, analiza strikte sasiore e të dhënave, pas filtrimit të vlerave në referencë të kufirit të teknikës së përdorur, është realizuar në disa raste dhe jo për të gjithë zonën. Në raportimin e vlerave përfaqësuese është treguar veçanërisht kujdes kur mesatarja e gjetur apo dhe varianca e vlerave është pranë kufirit të matjes, (për shkak të cilësisë së aparaturës) relativisht e ulët, në disa pjesë për miliardë. Po kështu, kur varianca është e lartë apo ka indeks në tërësi të madh, kemi paraqitur vizualisht këto madhësi në boxplotet korresponduese. Për shkak se në asnjë rast përafrimi i mesatares statistikore nuk plotësohet dhe shpërndarjet e vlerave janë rregullisht larg normales, kemi përafruar edhe vlerat e pritura, mesataret aritmetikore dhe shpërndarjet reale për krahasim. Në këtë pikë, ne bëjmë vërejtjen e rëndësishme që, për vlerësime sasiore të besueshme është e domosdoshme një “*grid i imët*” me më shumë matje, i cili përkon me një kosto të lartë, që nuk mund të përballohet në kuadër të kërkimit individual.

Kapitulli 4

Analiza e metaleve të rënda në ujërat bregdetare dhe Lagunë

4.1 Hyrje

Një rëndësi e veçantë për matjen e përqendrimit të metaleve të rënda i kushtuam edhe mënyrës së marrjes së mostrave, përpunimit dhe ruajtjes së tyre për analiza të mëtejshme.

Kështu, mostrat pas trajtimit paraprak, u ruajtën sipas udhëzimeve referuar standartit ISO [124]. Sipas praktikës së matjeve, trajtimi i përqendrimeve të metaleve bëhet në fazën e tretur (*dissolved phase DP*) dhe në trajtë grimcore (*suspended particle materiales - SPM*) [121]. Matjet me teknikën FAAS identifikojnë pikërisht jonet e tretura në masën ujore (DP) ndërsa me teknikën ICP-OES identifikojnë grimcat materiale të mbetura pezull.

Për efekt studimi, duke përdorur si kriter nivelin e përqendrimeve të metaleve të rënda në mostrat e shqyrtuara, i klasifikuam në dy grupe:

- a) me përqëndrime absolute të larta
- b) dhe përqëndrime absolute të ulta.

Duke u nisur nga përqëndrimet e mostrave, edhe metalet e verifikuar në këtë punim mund ti klasifikojmë gjithashtu në dy grupe, përkatësisht:

- a. Metale të pranishme në gjithë zonën e studimit.
- b. Metale të pranishme vetëm në disa stacione dhe në përqëndrime të vogla.

Edhe përqëndrimet e joneve të metaleve i ndamë në dy grupe, përkatësisht me përqëndrime $0.3 - 0.6 \text{ mg/L}$ dhe ato në kufij të matjes (*zeroja laboratorike*) -0.2 mg/L . Siç trajtuam në kapitullin 3, komponentët e bakrit (Cu^{++}), të manganit (Mn^{++}) dhe kadmiumit (Cd^{+}) janë me përqëndrime më të larta se $10 - 20 \mu\text{g/L}$. Nisur nga ky fakt, për të parë nivelin e pranisë relative të gjurmëve të këtyre metaleve, realizuam një ponderim mbi nivelin e pranuar si mesatar.

Studimet mbi ujërat e bregdetit Adriatikut verior kanë identifikuar nivele të larta të përqëndrimit të metaleve të rënda [121]. Në bregdetin e Adriatikut përqëndrimi i joneve bakër është evidentuar në nivele përqëndrimi $0.23 - 1.16 \mu\text{g/L}$, ndërsa niveli i përqëndrimit oqeanik është rreth $0.045 \mu\text{g/L}$ [94].

Ndarja në grupe për analizë, me emërtimet përkatësisht, “*përqëndrime të larta*” dhe “*përqëndrime të ulta*” ka karakter metodik dhe jo substancial. Kështu, në rastin e përqëndrimeve të ulta, disa stacione të që kanë dhënë vlera të luhatshme rreth kufirit të matjes, i kemi shënuar me 0 ose ‘na’. Në këtë raste (pa hyrë në diskutimin e shkaqeve) diskutimi sasior, njehësimet dhe mesatarizimet janë të pasakta, po kështu edhe verifikimi i ndonjë lidhjeje të mundshme etj.

Si përfundim, trajtimi i rasteve me përqëndrime të ulta, që korrespondon grupit (b), është bërë në mënyrë të përmblendhur dhe raportues, pasi nuk ka mundësi për analiza të mëtejshme. *Ndërkohë* për trajtimin e metaleve të grupit (a) (*vlerave të larta të përqëndrimeve*), kemi tentuar në një diskutim sasior dhe më të plotë. Në kapitullin vijues (për këto raste), është bërë edhe kërkimi i lidhjeve të mundshme midis vlerave, me faktorët gjeofizike etj. Po kështu, në kuptimin e pasaktësisë në matje (në rastin e përqëndrimeve të larta), kemi tentuar në: përafrimet me shpërndarjen më të afërt Gausiane, identifikimin e shpërndarjes faktike, verifikimin e homogjenitetit /heterogjenitetit, stacionaritetit /jo-stacionaritetit të gjendjeve etj.

4.2 Shpërndarja e pranisë së metaleve të rënda në ujin e bregut të Vlorës

Me interes të veçantë është edhe trajtimi i natyrës së shpërndarjes së madhësive të matura në stacionet e testuara. Për këtë, kemi verifikuar nëse vlerat e përfutuara burojnë nga e njëjta shpërndarje dhe në vijim ne mund të gjykojmë nëse kanë ose jo natyrë të përbashkët. Po kështu, testuam nëse në matjet tona ka ndonjë outlier. Përkatësisht, nëse vërehet një sjellje “*jo-normale*” apo një nivel i lartë i përqëndrimit të metaleve, fillimisht është dyshuar: për ndonjë problematikë gjatë procesit të matjes, për interferenca spektrale apo probleme të tjera të lidhura me metodikën e matjes. Meqënëse efekti i këtyre nuk është saktësuar, ose nuk është i pranishëm, atëherë, vijua me diskutimin mbi ekzistencën e burimeve. Të dhënat janë analizuar dhe filtruar, me synimin për të kërkuar me shumë fakte për prezencën e burimeve.

4.2.1 Jonet bakër në trajtë të tretur në mjediset ujore

Jonet e bakrit i përkasin klasës B (“*nitrogen/sulfur-seeking ions*”). Bakri, hyn në kategorinë e elementeve të domsodoshëm për ciklet jetësore të bimëve së bashku me: Al, B, Br, Ca, Cl, Co, F, i, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Rb, Si, Ti, V, Zn [122]. Në këtë mënyrë, prania tij në ujërat detare është e domsodoshme për ekzistencën e bio-organizmave e sidomos bimëve, ndërsa përqëndrimi i lartë rrit aciditetin dhe ndikon në lidhje kimike të padëshiruara duke gjeneruar efekte toksike [124].

Burimet e ndotjes me bakër kanë natyrë hidro-termale, sedimentare, antropogjenike dhe at-

mosferike [94]. Densiteti mesatar i përqëndrimit të joneve bakër në mjedis të hapura ujore (oqeanet) është $0.25\mu\text{g}/\text{L}$ [54]. Ndërkohë, kontaminimi mund të jetë shkaktuar edhe nga substancat e patretura. Në këtë rast është raportuar se $0.25\mu\text{g}/\text{L}$ jone Cu^{++} të tretur u korrespondojnë $1.5\mu\text{g}/\text{L}$ në ujë [94]. Masa e bakrit të tretur në ujë, është marrë pas procesit të filtrimit të ujit me filtra qelqi me diameter $0.45\mu\text{m}$, ku pjesa e mbetur përmban jone bakri [54]. Njëkohësisht, joni Cu^{++} është përgjegjës për acidifikimin oqeanik (*OA-Ocean Acidification*) me një sërë efektsh në zinxhirin e riprodhimit të gjallesave [125]. Në këtë kontekst, për studimin e këtij elementi ka rëndësi përpunimi i imtësishëm, prandaj u përdorën matjet e drejtpërdrejta nëpërmjet spektrometrisë së absorbimit atomik me një trajtim paraprak të mostrës.

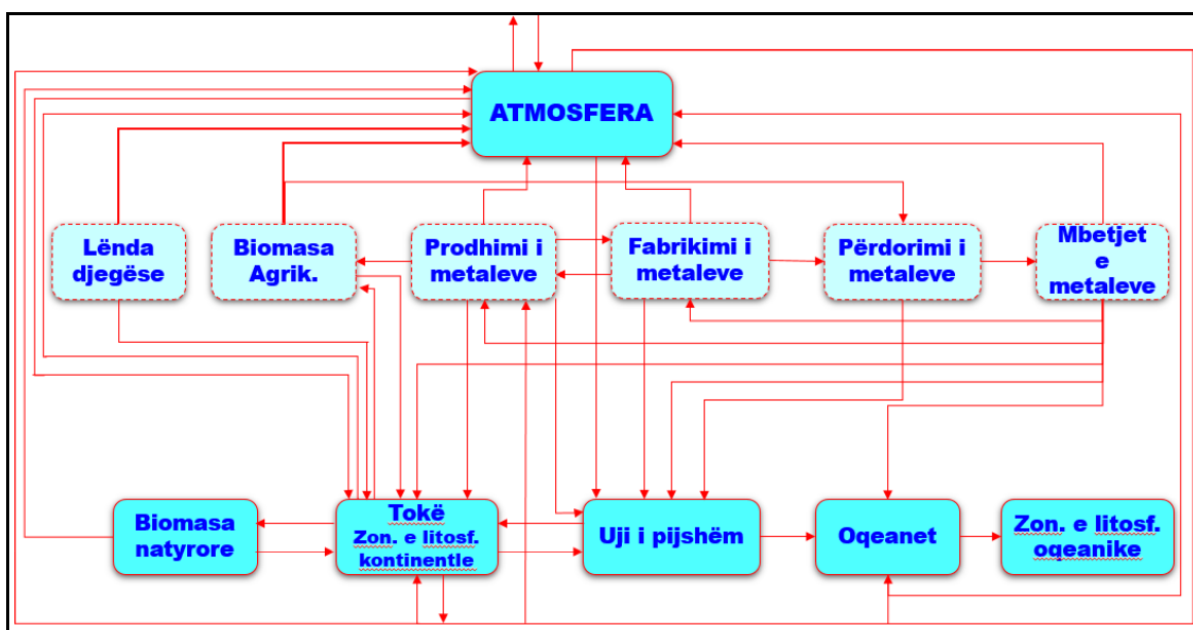


Figura 4.1: Skema e ciklit të qarkullimit të bakrit dhe kontakti me detin.

Burimet e bakrit në ekosistem janë: atmosfera, derdhjet ujore, aktivitete antropogjenike, etj. (Fig. 4.1). Në këto kushte, paraqitja e një modeli shtresor të këtij elementi është e vështirë, kështu ne iu referuam një analizë përshkruese dhe eksploruese në zonën e studimit. Nga analiza e rezultateve u konstatua se, në disa prej stacioneve niveli i përqëndrimit të jonit bakër Cu^{++} është i ulët. Për këtë, tentuam për një rivlerësim me një teknikën tjetër, atë me plazmë të induktuar ICP-OES, duke qenë se niveli i dedektimit të saj është i rendit ppb. Kujtojmë se, bakri i tretur ose i lirë në trajtat: Cu^{2+} (*hydrated*), $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ dhe $\text{Cu}(\text{OH})_2$, është thelbësisht i varur nga pH i mjedisit [123]. Këto trajta mund të rezultojnë në lidhje komplekse apo materiale inerte inorganike, të cilat e ndërlikojnë identifikimin e saktë të joneve Cu^{++} në mjedis. Reduktimi deri në nivelin jonik, veçanërisht në rastin e gjurmëve, paraqet vështirësi, që kërkon rishikim të

metodologjisë së vlerësimit.

4.2.1.1 Marrja e vlerave dhe diskutimi paraprak. Dallimet midis bregut të hapur dhe ujërave të mbyllura Breg - Lagunë

Zona e kampionimit u paracaktua përgjatë vijës bregdetare në largësi 50m nga bregu dhe në thellësi mbi disa metra. Gjatë procesit të marrjes së mostrave vlerësua edhe disa parametra fiziko-kimike të sistemit ujqor si: temperatura, pH, kripshmëria, turbiditeti, TDS, TSS, etj. Vlerat mesatare të tyre janë paraqitur në tabelën 4.1.

Tabela 4.1: Parametra fiziko-kimikë të ujërave të gjirit të Vlorës dhe të lagunës së Orikumit

Parametrat fiziko kimikë të gjirit të Vlorës								
Stacionet	pH	Pot. redoks (mV)	Temp. (°C)	Përcjell. (mS/cm)	TDS (mg/L)	Kripsh. (‰)	TSS (mg/L)	DO (mg/L)
St1	8.23	-65.3	9.4	56.3	25.2	40.5	110.4	9.26
St3	8.09	-61.3	8.9	51.4	27.3	41.3	100.5	9.32
St4	8.28	-66.4	9.1	52.8	25.4	39.6	102.7	10.2
St6	7.98	-58.7	9.3	54.5	23.9	38.5	109.8	8.98
St7	8.26	-65.2	8.9	56.8	22.8	39.2	102.3	10.6

Parametrat fiziko kimikë të Lagunës së Orikumit								
Stacionet	pH	Pot. redoks (mV)	Temp. (°C)	Përcjell. (mS/cm)	TDS (mg/L)	Kripsh. (‰)	TSS (mg/L)	DO (mg/L)
St10	8.15	-59.8	8.9	24.8	12.35	17.9	42.9	9.8
St11	8.02	-61.7	8.3	31.3	19.22	19.1	42.7	9.5
St12	8.11	-60.4	8.7	30.8	17.43	16.9	33.5	8.7
St13	7.85	-37.2	8.5	22.6	12.16	15.1	21.6	8.1
St14	8.07	-61.3	9.1	29.6	15.33	18.4	34.8	9.2

Për analogji përzgjedhëm një vëllim prej 500mL nga një masë e homogjenizuar prej 2.2L. Marrja e mostrës u realizua me aparatën Van Dorn (Horizontal Water Sampler) (Shtojca A). Të dhënat për vendndodhjen e pikave të mostrimit, nivelin e përqendrimit të joneve bakër të njehësuar me teknikën FAAS, janë paraqitur në tabelën 4.2.

Për të evituar ndikimin nga sedimentet aplikuam matjet përgjatë një kolone ujore në tre thellësi: 10cm, 60cm, 120cm. Nëse diferenca e përqendrimeve është e dukshme, stacioni është shënuar për studim të mëtejshëm, në të kundërt kemi vijuar me matjet rutinë duke njehsuar

Tabela 4.2: Vlerat e përqëndrimit të bakrit në det dhe Lagunë (teknika FAAS)

Koordinatat gjeografike		Stacionet e mostrimit	Thellësia	rez_AA (mg/L)	rez_ (mg)	rez (mg/kg)	rez (mg/kg) pas hollimit
Deti							
40°27.952'	19°27.461'	Stacioni 1	10	0.0517	0.02585	25.850	25.85
		Stacioni 1	60	0.0468	0.0234	23.400	23.40
		Stacioni 1	120	0.0452	0.0226	22.600	22.60
40°27.664'	19°27.739'	Stacioni 2	10	0.0411	0.02055	20.550	20.55
		Stacioni 2	60	0.0401	0.02005	20.050	20.05
		Stacioni 2	120	0.0378	0.0189	18.900	18.90
40°27.358'	19°28.195'	Stacioni 3	10	0.0367	0.01835	18.350	18.35
		Stacioni 3	60	0.0358	0.0179	17.900	17.90
		Stacioni 3	120	0.0359	0.01795	17.950	17.95
40°27.002'	19°29.384'	Stacioni 4	10	0.0353	0.01765	17.650	17.65
		Stacioni 4	60	0.0355	0.01775	17.750	17.75
		Stacioni 4	120	0.0353	0.01765	17.650	17.65
40°26.760'	19°29.616'	Stacioni 5	10	0.035	0.0175	17.500	17.50
		Stacioni 5	60	0.0345	0.01725	17.250	17.25
		Stacioni 5	120	0.0345	0.01725	17.250	17.25
40°25.464'	19°29.389'	Stacioni 6	10	0.035	0.0175	17.500	17.50
		Stacioni 6	60	0.0347	0.01735	17.350	17.35
		Stacioni 6	120	0.0347	0.01735	17.350	17.35
40°25.288'	19°29.271'	Stacioni 7	10	0.05394	0.02697	26.970	26.97
		Stacioni 7	60	0.0345	0.01725	17.250	17.25
		Stacioni 7	120	0.00005	0.000025	0.025	0.03
Laguna							
40°19.300'	19°26.239'	Stacioni 8	10	0.00002	0.00001	0.010	0.01
		Stacioni 8	60	0.00018	0.00009	0.090	0.09
		Stacioni 8	120	0.00018	0.00009	0.090	0.09
40°19.274'	19°26.268'	Stacioni 9	10	0.0001	0.00005	0.050	0.05
		Stacioni 9	60	0.00006	0.00003	0.030	0.03
		Stacioni 9	120	0	0	0.000	0.00
40°19.167'	19°25.991'	Stacioni 10	10	0.00002	0.00001	0.010	0.01
		Stacioni 10	60	0.00004	0.00002	0.020	0.02
		Stacioni 10	120	0.00002	0.00001	0.010	0.01

madhësinë:

$$C_{mes} = \frac{C_{10} + C_{60} + C_{120}}{3} \quad (4.1)$$

ku: C_{10} , C_{60} dhe C_{120} janë përqëndrimet në thellësitë 10cm, 60cm dhe 120cm.

Ndërkohë, secila vlerë është raportuar në lidhje me një vëllim prej 500ml, dhe homogjenizimi i saj e mbulon dhe zgjedhjen në vetvete. Njihësuaam përqëndrimin e joneve bakër (njësia $\mu g/L$), nën hipotezën paraprake, se vlerat janë të shpërndara në mënyrë të njëjtë në të gjithë vijën e bregut urban, me relacionin:

$$C_h = \sum C_h(i) \quad (4.2)$$

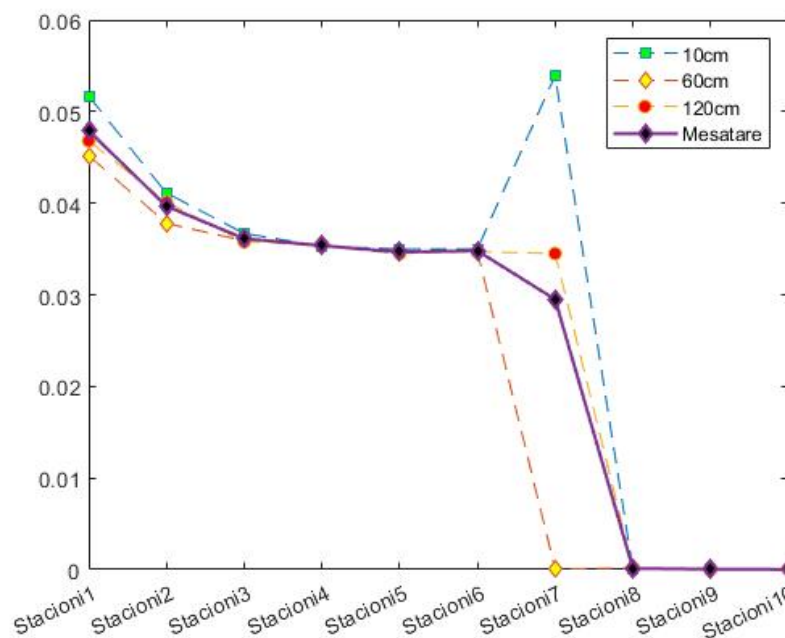


Figura 4.2: Vlerat dhe mesatarja e përqëndrimit të bakrit sipas stacioneve (teknika FAAS).

Vërejmë se përgjatë bregut të detit deri në stacionin St7, përqëndrimet në të gjithë kolonën ujore janë të përafërta, (Fig. 4.2) duke filluar nga një vlerë e lartë në stacionin e parë (St1). Në zonat e stacioneve St4, St5 dhe St6 konstatohet se, përqëndrimi është i përafërt në të tre thellësitë. Në stacionin St7 konstatohet një ndryshim i dukshëm dhe në tre stacionet e tjera përqëndrimi i gjetur. Matjet tregojnë se kemi të bëjmë me dy nënstacione të ndryshme. Për më tepër edhe stacioni St7 përbën një anomali, pasi përfshirja e tij rrit dukshëm deviancën dhe në këtë pikë koeficienti i devijimit është shumë i lartë (Fig. 4.3). Në shqyrtimin paraprak, kemi konsideruar se shtresat e ujit të detit janë të përziera dhe si rregull ka prirje për një homogjenizim

të shpejtë. Megjithatë, në rastin kur deti është i qetë, kjo përzierje nuk është e madhe dhe mund të operojmë në thellësi të ndryshme.

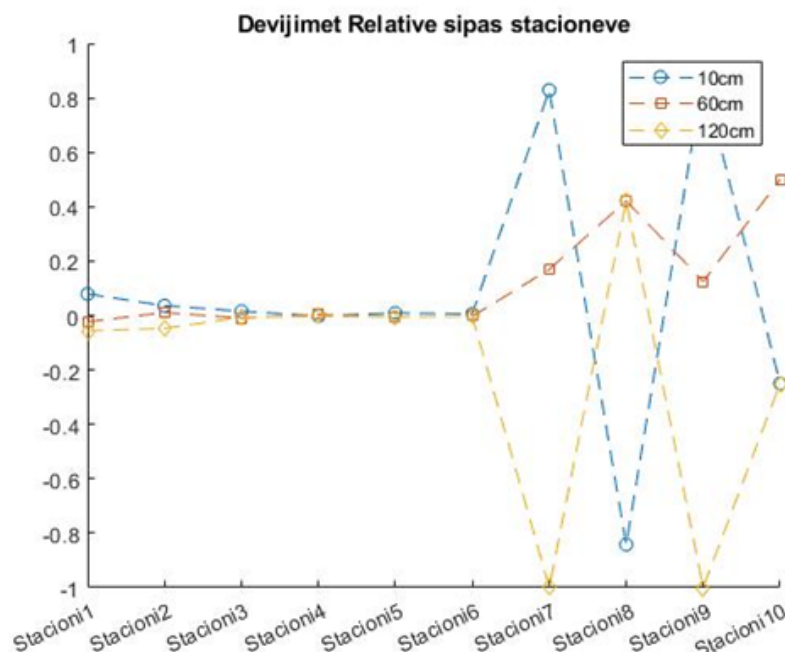


Figura 4.3: Evidencë e blloqeve nëpërmjet variancës së koutuar (teknika FAAS).

Duke supozuar se vlerat e marra në secilën thellësi kanë një devijim nga një vlerë mesatare, kemi verifikuar sjelljen e devijimit nga kjo vlerë (Fig. 4.3). Rezulton se në stacionet St7 - St10 devijimi relativ është shumë i madh, disa rinde mbi vlerën e matur. Për pasojë, këto matje janë konsideruar “si të pavlefshme” për t’i përpunuar. Njehësimi do të ndalet në të majtë të stacionit St7 të figurës 4.3.

Paraprakisht mund të konkudojmë se sistemi nuk është i stabilizuar, ka heterogjenitet dhe, përgjithësisht, një metodë zgjedhjeje që të rrisë supozimin e ndotjes mesatare, vlera mesatarë është $25.824\mu g/L$, me devijim standard $9.575\mu g/L$, d.m.th. devijim relativ në matjen pilot është 0.37 ose 37%. Në këtë mënyrë konsiderimi i vlerave të gjetura si vlera rasti rreth një vlere të caktuar është statistikisht i pavlefshëm. Për këto shkaqe, në matjet e kryera është synuar gjetja e shtresës më të qëndrueshme për të karakterizuar masën ujore dhe, njëkohësisht, konstatuam se referuar vlerave të matura në terren, ndotja me bakër është karakteristike, më e homogjenizuar në tre thellesitë, d.m.th. në tërësi në të dy grupimet e stacioneve.

- i. Stacionet St1-St6 që karakterizohen nga përqëndrim i lartë dhe me një mesatarizim të pranueshëm sipas kolonës së thellësisë.
- ii. Stacionet St7-St10 karakterizohen nga një heterogjenitet i lartë dhe mesatarizim i pavlef-

shëm sipas thellësisë.

- iii. Stacionet St8-St10 kanë ngjashmëri gjeografike, prandaj veçojmë stacionin St7 si outlier.
- iv. Sistemi në tërësi sillet si heterogjen dhe duhen referuar matjet pikësore.
- v. Matjet globale dhe vlera përfaqësuese në një farë mase, mund të vlejnjë vetëm për grupe stacionesh.

Përpara se të konkudojmë në rezultate përfaqësuese, duhet të kërkojmë që matjet të kenë një vlerë përfaqësuese. Për këtë, kemi analizuar fillimisht matjet në tërësi, pastaj të ndara në grupe dhe thellësitë e fiksuara. Kemi aplikuar testin e devijimeve të diferencës nga një vlerë mesatare dhe kërkuam që kjo diferencë, në një significancë të caktuar të jetë normale me mesatare dhe variancë të panjohur. Numri i vogël i matjeve influencon mbi testet, prandaj këtu kemi përdorur testin Jaque-Bera, që bazohet në momentet e treta d.m.th., mat largësinë e momenteve të trajtua ndaj atyre të hipotetizuara që burojnë nga normaliteti. Ideja është që, nëse mesatarja luan rolin e vlerës përfaqësuese d.m.th. është pranë mesatares statistikore, atëherë pritet, që devijimet të kenë një shpërndarje normale. Kështu në rastin e bakrit, na rezultoi se hipoteza zero (H_0) nuk refuzohet por, ndërkohë që p-vlera (*p-value*) është gjetur e vogël.

4.2.1.2 Kampionimi sipas shtresës për bakrin

Në një vështrim të thjeshtë, matjet e kryera mund të konsiderohen si elemente të zgjedhjes “*sampling*”. Që kjo të jetë e vlefshme duhet që të mos evidentohet një gradient apo një lidhje ndërmjet përqëndrimit të kuotave. Diskutimi i gradientit mund të mos na krijojë idenë, pasi kemi relativisht pak pika, prandaj tentuam edhe në kërkimin e disa lidhje empirike, të cilat më hollësisht do të trajtohen në kapitullin 5.

Nëse verifikohet një lidhje (Fig. 4.4), që i përshtatet gjithë setit të stacioneve, atëherë pikat sipas kuotave kanë cilësi të ndryshme dhe ne nuk mund të konsiderojmë shtresën [0,120cm] si një “*entitet*” më vete, pasi nuk egziston një objekt i tillë homogjen. Vërejmë se stacioni St7 përbën një anomali dhe nuk mund ta trajtojmë në mënyrë të veçantë. Ndërsa në tërësi, nuk verifikohet ndonjë gradient në lidhje me ndryshimet e përqëndrimeve sipas kuotave nga stacioni në stacion. Kjo na jep mundësinë e diskutimit të shtresës në tërësi edhe pse nuk ka evidencë të përafërimit me një shpërndarje normale.

Për rastin e bakrit, mund të shfrytëzohen të gjitha matjet për një deklaram të përafërt statistikor, pavarësisht se numri i të dhënave është i kufizuar në kuptimin statistikor. Studimi në kuota mund të funksionojë për të gjetur nuancat por, në tërësi nuk ka dallim konstant midis pikave,

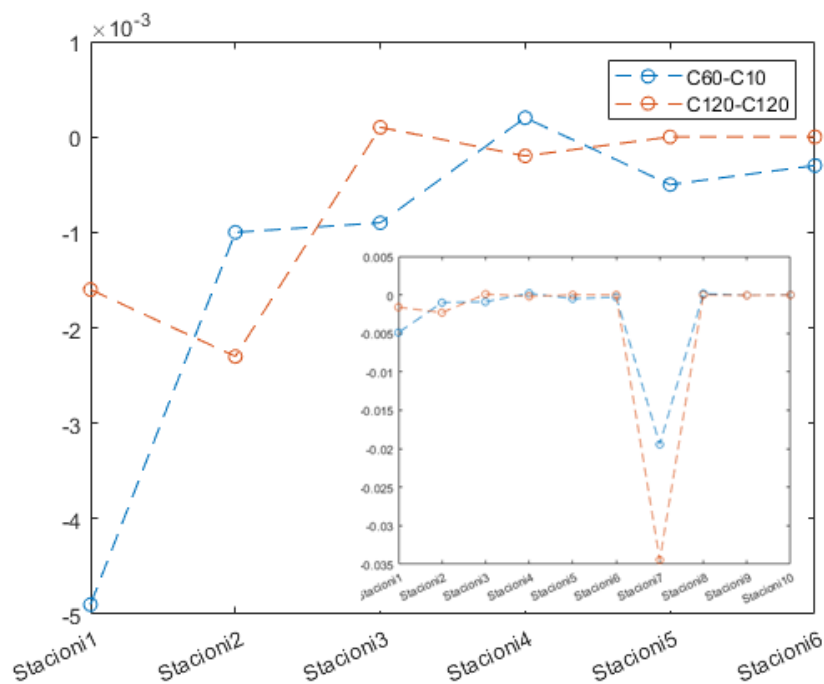


Figura 4.4: Ecuria e gradientit sipas thellësisë për bakrin në stacionet St1 - St6. (teknika FAAS)

ndaj i konsiderojmë si proces kampionimi.

Ecuria e gradientit sipas thellësisë (trajta homologe e figurës 4.4) gjenden për metalet me përqëndrim të lartë si Mn, Cd, Pb (Fig. 4.5) etj.

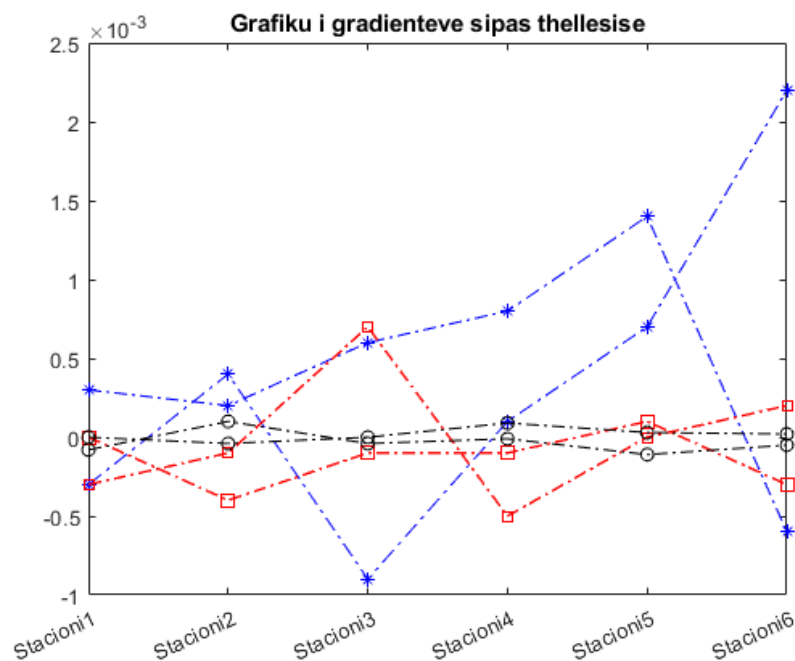


Figura 4.5: Grafiku i gradientëve sipas thellësisë: Me asterik (blu) - Cd, me rreth - Pb, me katror - Mn

Nga vëzhgimet e figurës 4.5, konstatohet se ecuria vizuale e gradientëve sipas thellësisë për secilin çift ndryshojnë, por nuk evidentohet ndonjë sjellje specifike dhe në një farë përafrimi mund të çmohet se janë dëshmuar të mungesës së një varësie të dukshme. Verifikimi sasior është i pavlefshëm, pasi numri i pikave është i vogël. Për këto raste, në këtë paragraf thellësitë e ndryshme do të konsiderohen si elemente të kampionimit dhe do të adaptojmë idenë e *matjes në “shtresë”*.

Ecuria e simuluar në përafrimin e lëmuar kubik për rastin e Mn ka formën e dhënë në figurën 4.6. Nga figura 4.6 rezulton se, ka një trend të mesatarizuar zbritës nga stacioni St1 drejt stacionit St6 (d.m.th. nga veriu në jug) por nuk ka ndonjë rregullsi të dallueshme në thellësi. Simulimi në figurën 4.6 është bërë për çdo cm thellësi (në fakt një mbi-copëzim pasi nuk pritet ndryshim në çdo cm) dhe në një distancë hipotetike rreth $50m$ ndërmjet stacioneve fqinje. Manganin ka një brez rreth stacionit St2 dhe St3 ku vërehet një “*luginë*” sipas të gjithë kuotave, ndërsa në Stacionin St1, kemi një maksimum në sipërfaqe (Fig. 4.6).

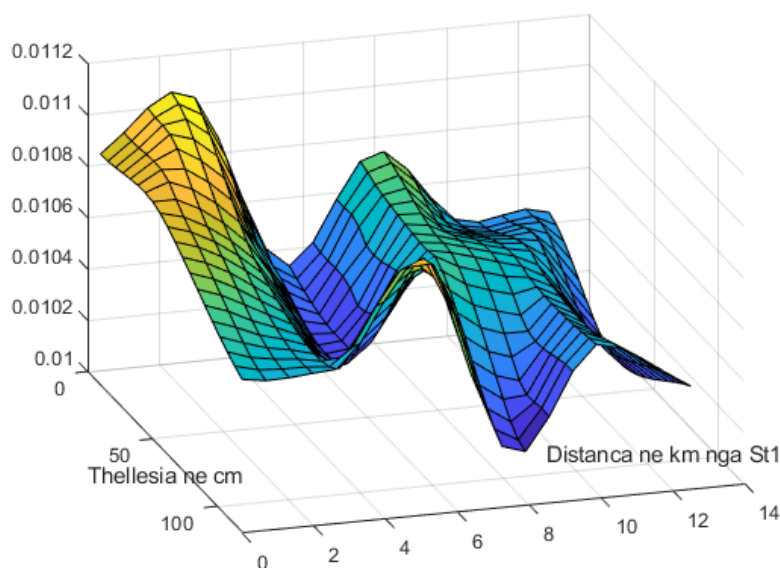


Figura 4.6: Sjellje e përafruar sipas vlerave të matura për Manganin (Mn) (teknika - FAAS)

Sjelljet e përqendrimeve të elementeve të tjera kanë specifika të ndryshme dhe janë vlerësuar individualisht.

Duke eksploruar të gjitha rastet, për efekte llogaritëse, arrijmë në konkluzionin se me të dhënat e disponuara nuk mund të bëhet një klasifikim për të gjithë përqëndrimet e matura të metaleve; për disa prej tyre, psh për manganin (Fig. 4.6) mund të aplikojmë përafrimin e shtresës me trashësi rreth $1.2m$, e cila identifikohet me brezin e bregut ose me shtresën sipërfaqësore të

ujit në gjirin e Vlorës. Ndërkohë, një përafrim i tillë për gjithë sistemin është jo korrekt pasi vihet re një trend, dhe në disa raste ka gradient uniformë.

4.2.2 Vlerësime sasiore për elementin bakër në ujin e bregdetit urban të gjirit të Vlorës.

Stacionet St1 - St7 shtrihen përgjatë bregut urban të gjirit, me kontakte me hedhjet dhe derdhjet e kontrolluara dhe të pakontrolluara urbane si dhe në prani të aktiviteteve të tjera. Stacionet St1 dhe St2 janë pranë ish zonës industriale dhe portit të peshkimit; stacionet St3, St4 ndodhen pranë portit të Vlorës, pra në zonën e kontaktit maksimal të burimeve antropogjenike; stacionet St5, St6, St7 shtrihen përgjatë vijës me kontakt të konsiderueshëm urban. Në këtë pjesë, do t'i referohemi të dhënave të përgjithshme për të parë se në çfarë zone gjendet niveli i përqëndrimit të joneve Cu^{++} .

Është analizuar niveli i grimcave të mbetura pezull në disa gjallesa, në brigjet lindore të Adriatikut [109] po ashtu është studjuar edhe niveli i përqëndrimit të joneve dhe grimcave në sedimente [126, 127]. Matjet në gjallesa kanë rëndësi të madhe pasi ato janë të lëvizshme dhe raportojnë nivelin mesatar në ujrat detare ku ato lëvizin apo janë endemike. Kështu, niveli mesatar i suspensionit të Cu^{++} në një grup gjallesash është llogaritur $2.2 - 9.8 \mu g/g$ lëndë të thatë, por nuk raportohet pjesa që korrespondon me metalin e tretur (jonik). Përmbajtja e Cu në disa alga për periudhën 1979 – 1980 është raportuar deri $58 \mu g/g$ të lëndës së thatë [54, 59]. Tek midhjet, që kanë lëvizshmëri të ulët, është gjetur se në veri të Adriatikut dhe zona ku ndikimi industrial është i vogël, përqëndrimi i gjurmëve të bakrit në to është $0.7 - 1.20 \mu g/g$ [128]. Nga matjet e drejtpërdrejta (marrë nga uji i detit në veri të Adriatikut) është konkluduar se përqëndrimi i gjurmëve të metaleve të rënda ndryshon dukshëm, sipas zonës dhe thellësisë [129]. Për rastin e kufizimit në bregun verior është raportuar se përqëndrimi shtrihet në intervalin $1 - 66 \mu g/kg$ [104].

4.2.2.1 Koeficienti lokal i deviancës

Për secilën thellësi kemi njehësuar koeficientin e kuotuar të variancës sipas relacionit:

$$k_v = \frac{\sigma(C)}{C_{mes}} \times 100 \quad (4.3)$$

Ky koeficient tregon zonat ku varianca është e shënueshme dhe atje ku është e pranueshme për të kryer llogaritjet. Cilësinë e deviancës së vlerës për secilin stacion e kemi analizuar duke parë

madhësinë e ngjashme me koeficientin e variancës:

$$k_{i,v} = \frac{\Delta C}{C_{mes}} \quad (4.4)$$

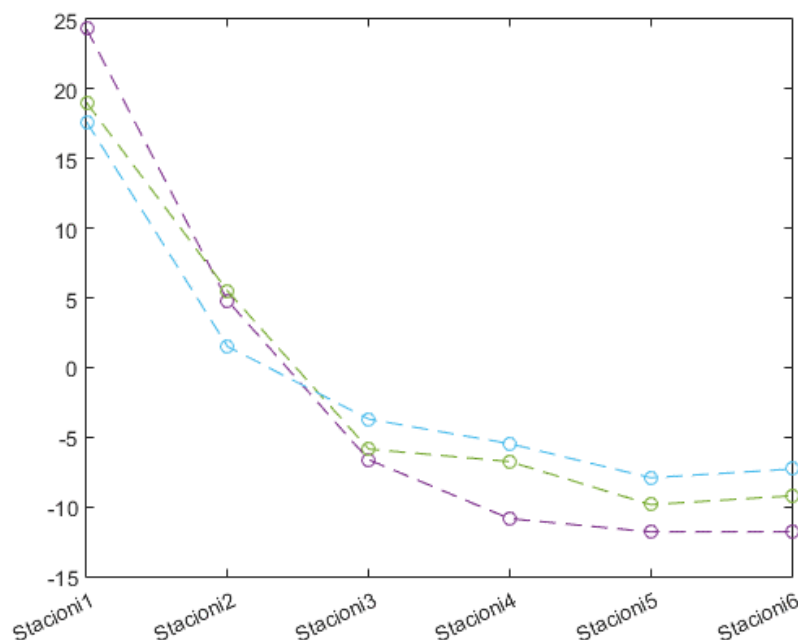


Figura 4.7: Koeficienti i devijimit lokal nga mesatarja ($\times 100$)

Për stacionet e bllokut të parë St1 - St6, në të tre kuotat e thellësisë (10cm, 60cm dhe 120cm) koeficienti i devijimit është i madh. Në disa prej tyre është i stabilizuar, por përsëri është mbi 15%, që mund të merret si kufi i pranueshëm i devijimit, me mendimin se numri i matjeve është relativisht i ulët. Vlera e këtij koeficienti i referohet koeficientit të kuotuar (relativ) të variancës, që në matjet pranuar merret nën 15%. Bazuar në këto fakte, për setin (St1 - St6) me referencë gjithë stacionet (St1 - St14), në asnjë nga thellësitë nuk mund të raportojmë vlera mesatare. Duke iu referuar bllokut të parë, devijimi është në kufijtë e 15%, me përjashtim të stacionit të parë. Në këtë zonë mund të llogarisim mesataret dhe t'i raportojmë ato. Kështu mbërritëm në mënyrë empirike, por me besueshmëri statistikore, në evidentimin e një seti ku mund të bëjmë raportime dhe të paraqesim vlerat e llogaritura si vlera përfaqësuese.

Më konkretisht:

1. Përqëndrimi mesatar aritmetik i joneve Cu^{++} , llogaritur për stacionet St1 - St6, përkatësisht në koordinatat gjeografike 40°27.664', 19°27.739' deri në 40°25.288', 19°29.271', është sipas Tabelës 4.3:

Tabela 4.3: Rezultatet për bllokun e parë: Stacionet St1 - St6

Fillim i Bllokut	Fund i Bllokut		
40°27.664'	40°25.288'	19°27.739'	19°29.271'
Kuota (cm)	10	60	120
Mesatare	0.0391	0.0379	0.0372
Devijimi	0.0082	0.0046	0.0145
Devijim 6 stacione	0.0066	0.0048	0.0041

2. Në Bllokun e parë të stacioneve verifikohet një përqëndrim jonik i përafërt me mesataren oqeanike prej $0.045 \mu g/L$.
3. Ecuria e përmbajtjes së joneve bakër në vijën bregdetare me shtrirje gjeografike [(40°27.664', 19°27.739'), (40°25.288', 19°29.27')] janë paraqitur në figurën 4.8.

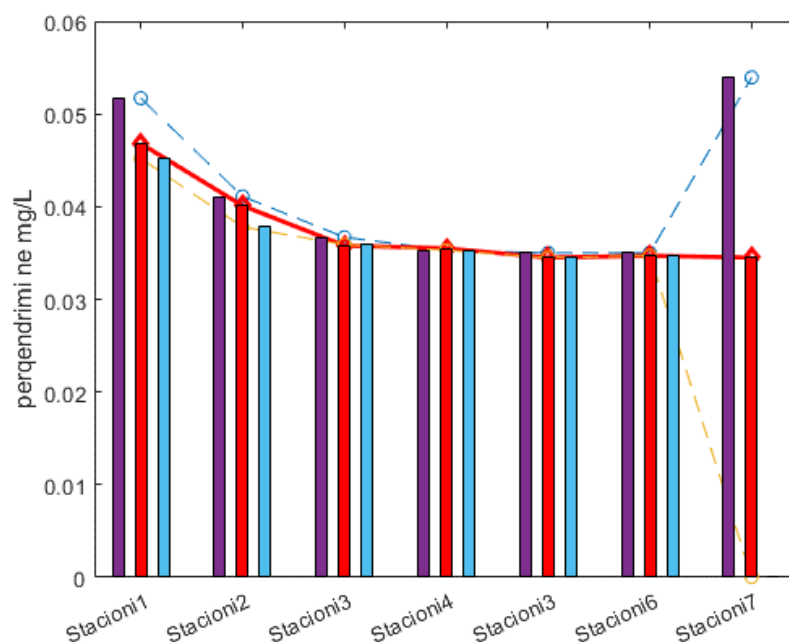


Figura 4.8: Zona e stacionaritit të vlerave, kuota 60 cm.

Nën hipotezën e shpërndarjes normale rezultojnë të dhëna tabelore si në Tabelën 4.4

4.2.2.2 Analiza e vlerësimit të përqëndrimit të bakrit në bregun urban të gjirit

Bazuar në këto të dhëna mund të pranojmë se në bllokun I, vlerat e përqëndrimeve, me përafërsi, mund të supozohen si përfaqësuese dhe si të tilla të raportueshme. Ato, sikurse po-huam, nuk burojnë nga një shpërndarje normale d.m.th devijimet nuk provohet se kanë natyrë

stokastike, por nëse pranojmë, në nivel vetëm cilësor, pasi me 40 vlera në total dhe nga 6 për rast në mënyrë sasiore, kjo është e pamundur; një proces matje i përsëritur do duhej të kontrollohej nga shpërndarjet e paraqitura në figurën 4.9. Këto shpërndarje janë simuluar, bazuar në maksimumin e gjasës më të mirë që vlerat e marra nga matjet e paraqitura të burojnë nga një shpërndarje Gausiane.

Tabela 4.4: Vlerësime statistikore për bakrin në det (teknika FAAS)

Thellësia	Njësia	Njësia (mg/L)	Kufiri i Poshtëm	Kufiri i Sipërm
10cm	Mesatarja	0.0379	0.0328448,	0.0429552
	Devijimi	0.00481705	0.00300684,	0.0118144
60cm	Mesatarja	0.0379	0.0328448,	0.0429552
	Devijimi	0.00481705	0.00300684,	0.0118144
120cm	Mesatarja	0.0372333	0.0329526,	0.041514
	Devijimi	0.00407905	0.00254618,	0.0100043

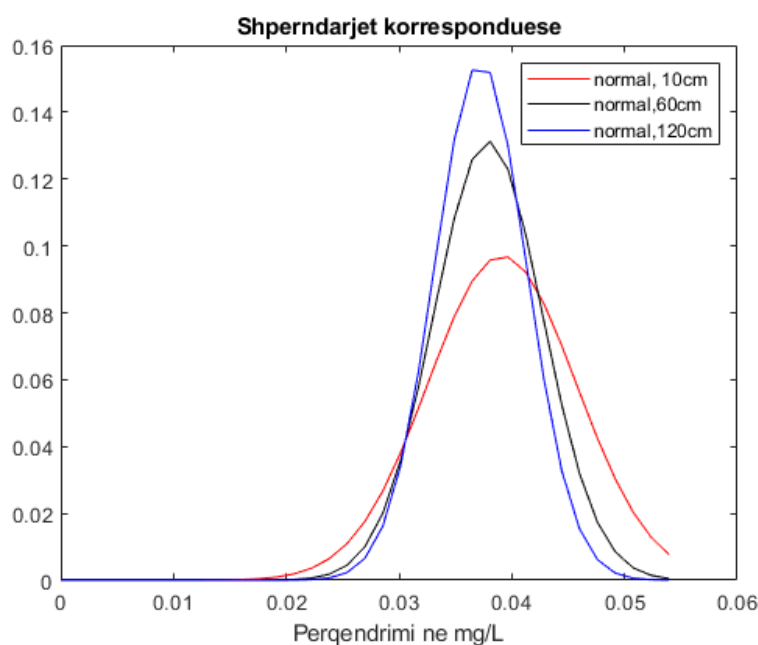


Figura 4.9: Shpërndarjet korresponduese nën supozimin e normalitetit.

Nga vështrimi i jashtëm i orientuar nga të dhënat, rezulton se, nëse pranohet gjëndja e homogjenizuar dhe devijimet merren me natyrë gausiane (pa ngjyrë), gaussiani korrespondues nga burojnë vlerat e matura në thellësinë 120cm është më përfaqësues; ai ka devijim standart më të vogël se të tjerat dhe pikë më të lartë, që përkon me cilësi më të lartë përfaqësuese të mesatares.

Në mungesë të analizës sasiore të plotë, në këtë përafrim empirik e filtruam me argumente

krahasuese statistikore. Atëherë mund të pohojmë se, në mënyrë më të mbështetur statistikore, të dhënat e grumbulluara në 3 lartësitë dhe 7 stacionet matëse me stacionaritet:

1. Përqëndrimi i jonit Cu^{++} në bregdetin e Vlorës është $37.23\mu g/L$ përcaktuar në kufijtë $32.953\mu g/L$, $41.514\mu g/L$.
2. Devijimi i vlerave është $4.07905\mu g/L$ ndodhet në $(2.54618\mu g/L - 10.004\mu g/L)$.
3. Përfundimeve të pikave 1 dhe 2 këtu më sipër, u duhet shtuar edhe devianca prej $0.0\mu g/L$ e ardhur nga teknika e zbatuar FAAS që sikurse duket nuk ndikon në vlerat e përqëndrimeve.
4. Vlerat e përqëndrimit në drejtim të sipërfaqes rezultojnë me një rritje të lehtë dhe njëkohësisht me një zgjerim të ndjeshëm të deviancës; kjo duhet të lidhet me natyrën e rrymave sipërfaqësore dhe ndotjeve atmosferike.
5. Pjesa e sedimentit në breg pritet të mos jetë burim për shkak se nuk verifikohet rritje e vlerave të përqëndrimit drejt truallit.

Në vlerësimet përfundimare për këtë paragraf, jemi kujdesur t'i referohemi edhe aspektit të impaktit toksik në biomasë dhe plante. Jonet Cu^{++} janë mjaft toksike dhe renditen pas mërkurit [130]. Ato kur absorbohen vrullshëm nga gjallesat (si plantet) kalojnë tek peshqit, duke ndikuar në membranat qelizore, në ritmin e rritjes së tyre etj. Kjo është edhe një arsye, që në këtë pjesë jemi ndalur në detaje për të trajtuar gjithë elementet me një rigorizitet statistikor. Në [130] janë paraqitur nivelet e përqëndrimit të joneve Cu^{++} në njësinë pjesë për milion (*ppm*), duke konvertuar $C(mg/L) \rightarrow C(ppm)$, kemi $1mg/L \rightarrow 0.971ppm$, duke ditur që densiteti i ujit të detit, për detin Adriatik, është 1.03, marrim mesataren $0.036ppm$ në kufijtë $0.03199ppm$ deri $0.04031ppm$, me devijim $0.00396ppm$ dhe ky i fundit i caktuar në kufijtë $0.00247ppm$ deri $0.00971ppm$.

Duke iu referuar vlerave të raportuara për përqëndrimim e joneve Cu^{++} në oqean dhe në detin Adriatik, konkludojmë se:

- Gjiri i Vlorës ka përmbajtje të joneve Cu^{++} pranë vlerës mesatare oqeanike, (referuar $0.045ppm$) prandaj duhet të konsiderohet një gji i pastër.
- Krahasuar me nivelet e raportuara në veri të Adriatikut rezulton se niveli i joneve Cu^{++} është më i ulët në gjirin e Vlorës, duke qënë se vlerat e tij janë $0.066ppm$.
- Rrymat detare mund të jenë njëri nga shkaqet (që ndikojnë) në rifreskimit e ujërave dhe mbajtjes së nivelit të joneve Cu^{++} larg pikës së intoksikimit.

- Niveli i joneve Cu^{++} është mjaftueshëm mbi pragun e deficencës, ndaj sistemi në kuptimin biologjik, duhet të konsiderohet me kushte optimale për zhvillimin e planteve.

4.2.2.3 Analiza e nivelit të përqëndrimit të bakrit në zonën e Lagunës së Orikumit.

Në stacionet St8 - St14, që i përkasin Lagunës së Orikumit, (Vlorë) kemi një heterogjenitet të lartë të bakrit. Kjo zonë karakterizohet nga një kompleksitet procesesh të fluideve dhe nga mungesa e hedhjeve direkte masive të mbetjeve urbane.

Në kuptimin statistikor, nuk mund të referojmë si vlera përfaqësuese të zonës prandaj do të mbetemi tek vlerat pikësore. Arsyet e kësaj sjellje nuk lidhen me ndonjë specifikë gjeofizike, pasi nuk na ka rezultuar ndonjë rregullsi/çrregullsi specifike që të shkaktojë këtë çrregullsi dhe heterogjenitet. Ajo çfarë dallojmë është një nivel mjaft i ulët i përqëndrimit të bakrit dhe ky nivel mund të lidhet me specifikat e nënsistemit (Fig. 4.10).

Sikurse shihet nga paraqitja grafike për stacionet St8 - St10, në lagunë (zonë e mbyllur ujore), kemi evindentuar një përqëndrim të ulët, të nivel të fraksioneve të mikrogramit. Mesatarisht niveli i bakrit në këto tre stacione është $0.2 - 1.5 \times 10^{-4} mg/L$ dhe përgjithësisht duket se sipas thellësisë nuk ka ndonjë prurje, edhe pse janë shumë pak pika. Në mungesë të informacionit të plotë (nga studime të mëparëshme) pranojmë se, për këtë zonë është i mundur vetëm një raportim pikësor dhe dhënia e vlerave empirike aritmetike. Një gjë e tillë, bëhet evidente edhe nga vlerat e devijimit relativ apo koeficientit të kuotuar (normalizuar) të variancës, që sikurse shihet arrin deri në 80%, pra duket qartë se nuk ka mesatare statistikore (Fig. 4.11).

Në vlerësimin numerik është gjetur se në këtë zonë kemi një nivel prezence shumë të ulët, me devijim mesatar të lartë relativisht prej $0.000694 mg/L$.

Tabela 4.5: Përmbledhje statistikore për nivelin e bakrit në Lagunë.

		Kufiri i poshtëm	Kufiri i sipërm
Mesatarja	7.7 E-05	2.00 E-05	0.000135032
Devijimi	6.88 E-05	4.55 E-05	0.00014006
Përafrimi $[\mu - \sigma, \mu + 2 \cdot \sigma]$		8.68 E-06	1.46 E-04
Përafrimi $[\mu - 2 \cdot \sigma, \mu + \sigma]$		(-0.000060133) $\rightarrow$ 0	2.15 E-04

Nga tabela shihet se kufijtë e mesatares lëkunden me një rend, gjë që tregon se me matjet që operojmë nuk mund të konkludojmë me vlera përfaqësuese. Pavarësisht kësaj, ne i referojmë si vlera në rend, dhe atëherë duke e marrë kufirin e poshtëm zero (në 2 sigma merret vlerë

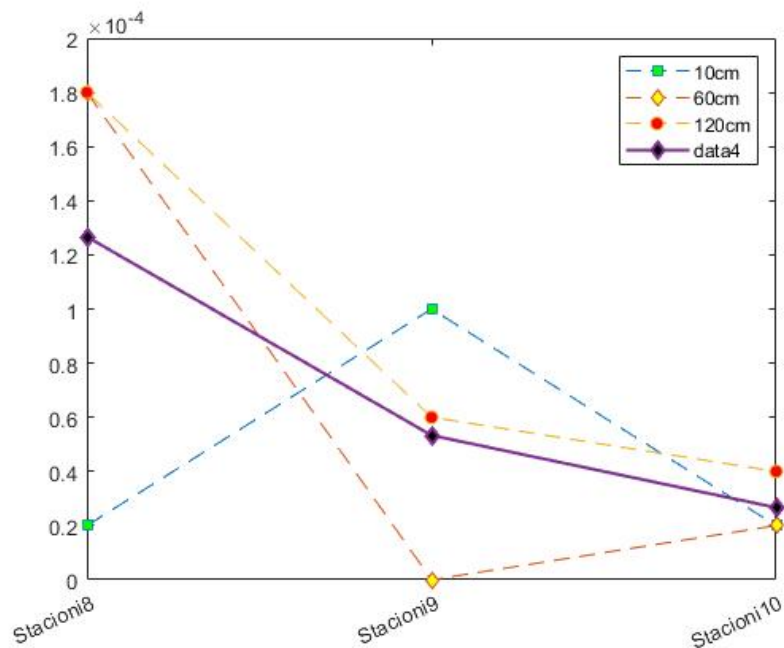


Figura 4.10: Niveli i përqendrimit të bakrit në Lagunë

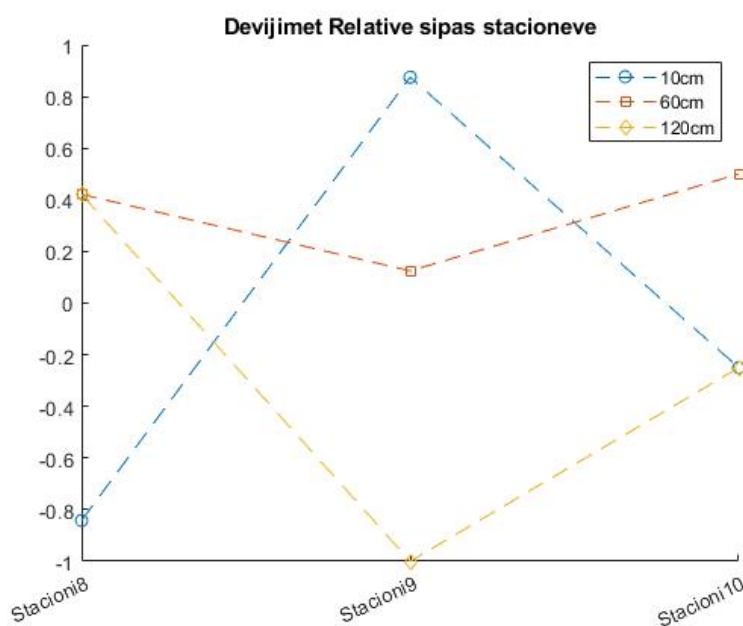


Figura 4.11: Devijimet relative mbi mesataren aritmetike të bakrit në Lagunë.

negative, që nuk ka kuptim ndaj fiksojmë zero). Atëherë, nën përafrimin e mostrës shtresore (kampionim rastësor në Lagunë), në vlerësimin më të gjerë kemi se:

- niveli i përqendrimit më probabël të bakrit është rreth $8.7 \times 10^{-5} \div 1.4 \times 10^{-4} \text{ mg/L}$.
- papërcaktueshmëria në përcaktimin e mesatares së bakrit luhet në kufirin $1.997 \times 10^{-5} \div 1.35 \times 10^{-4} \text{ mg/L}$.

Përafrimi më i besueshëm është sipas tabelës 4.5 duke marrë vlerat maksimale të kufijve për secilën madhësi, mesataren dhe devijimin standart, gjithmonë nën supozimin se këto vlera i përkasin një kampionimi rastësor. Në këtë kuadër, këto vlerësime mbeten më të mirat por nuk janë përfaqësuese statistikore.

4.2.3 Niveli i përqëndrimi të nikelit në det

Nga matjet fillestare rezulton se në 7 stacione kemi gjetur vlera të shënueshme, në stacionet e tjerë vlerat kanë qenë të paqëndrueshme dhe nuk i kemi paraqitur (Tab. 4.6).

Tabela 4.6: Rezultate mbi përqëndrimin e nikelit me teknikën FAAS, para dhe pas hollimit

Stacionet e mostrimit	Thellësia (cm)	Vëllimi (mL)	rez_AAS (mg/L)	rez_ (mg)	rez (mg/kg)	hollimi_1	rez (mg/kg) pas hollimit_1
Stacioni 1	10	500	0.00035	0.000175	0.175	1	0.17
Stacioni 1	60	500	0.00008	0.00004	0.040	1	0.04
Stacioni 1	120	500	0.00007	0.000035	0.035	1	0.03
Stacioni 2	10	500	0.00001	0.000005	0.005	1	0.00
Stacioni 2	60	500	0.0001	0.00005	0.050	1	0.05
Stacioni 2	120	500	0.0001	0.00005	0.050	1	0.05
Stacioni 3	10	500	0.00001	0.000005	0.005	1	0.00
Stacioni 3	60	500	0.00008	0.00004	0.040	1	0.04
Stacioni 3	120	500	0.0001	0.00005	0.050	1	0.05
Stacioni 4	10	500	0.00008	0.00004	0.040	1	0.04
Stacioni 4	60	500	0.00003	0.000015	0.015	1	0.01
Stacioni 4	120	500	0	0	0.000	1	0.00
Stacioni 5	10	500	0.00027	0.000135	0.135	1	0.13
Stacioni 5	60	500	0.00026	0.00013	0.130	1	0.13
Stacioni 5	120	500	0.00039	0.000195	0.195	1	0.19
Stacioni 6	10	500	0.00048	0.00024	0.240	1	0.23
Stacioni 6	60	500	0.00062	0.00031	0.310	1	0.30
Stacioni 6	120	500	0.00061	0.000305	0.305	1	0.30
Stacioni 7	10	500	0	0	0.000	1	0.00
Stacioni 7	60	500	0.00008	0.00004	0.040	1	0.04
Stacioni 7	120	500	0.00012	0.00006	0.060	1	0.06

Në analizën paraprake rezulton se vlerat e marra kanë specifika në shpërndarje, përkatësisht ka një kulmim rreth stacionit St5 - St6 dhe një pik (thepisje) në sipërfaqe në stacionin e parë. Në disa kuota mostrat kanë dhënë vlera anomalisht të ulta që janë shënuar "0" në tabelën 4.6.

Tabela 4.7: Përqëndrimet sipas shtresave në përafrimin e shpërndarjes së rastësishme

Stacionet St1 - St7				
Thellësia	Parametrat	mg/L	Kufiri i Poshtëm	Kufiri i Sipërm
10 cm	Mesatarja	0.0379	0.0328448	0.0429552
	Devijimi	0.00481705	0.00300684	0.0118144
60 cm	Mesatarja	0.0379	0.0328448	0.0429552
	Devijimi	0.00481705	0.00300684	0.0118144
120 cm	Mesatarja	0.0372333	0.0329526	0.041514
	Devijimi	0.00407905	0.00254618	0.0100043

4.2.3.1 Specifika të pranisë së nikelit në bregdetin urban

Konstatohet se, në 4 stacionet, St1-St4, kemi të njëjtin trend, ku përqëndrimi zvogëlohet me thellësinë, ndërsa në 3 stacionet vijuese ndodh e kundërta. Nisur nga ky fakt, iu referuam trajtimit të ndarë në dy blloqe St1 - St4 dhe St5 - St7. Ndërkohë, sipas të gjitha kuotave në stacionin St6 ka një maksimum (Fig. 4.12).

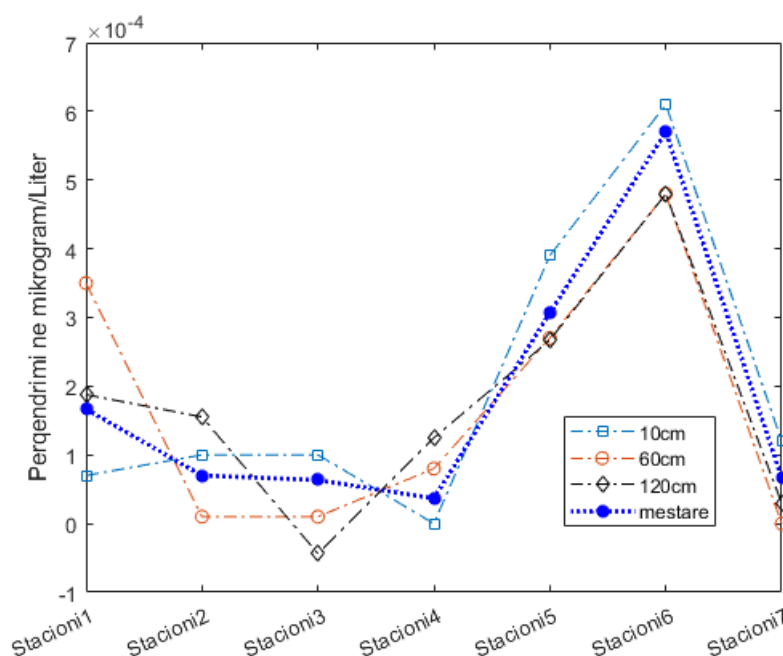


Figura 4.12: Përqëndrimi i joneve nikel në matjet në det (teknika FAAS)

Duke analizuar në mënyrë të ngjashme si tek bakri, arrijmë në përfundimin se testi i kuazi-normalitetit nuk na konfirmon që vlerat e matura burojnë nga një shpërndarje normale. Devi-

jimet janë, gjithashtu, me shpërndarje jo të njohur dhe shtrihen me QCV deri në 80%, duke rrëzuar tiparet përfaqësuese të mesatares. Në këtë rast, edhe në nivel shtresor edhe në atë sipas kuotave, mesatarizimi nuk është përfaqësues.

4.2.3.2 Analiza e përqëndrimit të nikelit në bregun urban të gjirit të Vlorës

Për të llogaritur mesataren, duhet të identifikojmë shpërndarjen e përafruar dhe, nëse një e tillë nuk ekziston, do të raportojmë mesataret matematike, të cilat nuk janë përfaqësuese. Fillimisht tentuam të identifikojmë shpërndarjen me mesatare dhe variancë të panjohur, bazuar në testet Lilliefors dhe Jeck-Bera. Nga analiza e testeve rezulton se në çdo nivel përafrimi të tolerancës alfa, hipoteza: "*seti buron nga një shpërndarje e pa-specifikuar normale*", rrëzohet nga testet e normalitetit. Sikurse kemi vepruar dhe më parë, si hap të parafundit në përpjekje për një vlerë afërsisht përfaqësuese, i jemi referuar shpërndarjeve empirike. Ka rezultuar se, jo vetëm Gausiani më i mirë i përafruar, nuk është i përshtatshëm, por edhe një q -Gaussian, i adaptuar që përputhet shumë më mirë në mënyrë empirike, ka tregues jo të pëlqyeshëm. Kështu, përputhja e q -Gaussianit me të dhënat është me $R^2 = 0.780$ por me R^2 të përshtatur vetëm 0.5; treguesi i stabilitetit q është 1.774, d.m.th. mbi kufirin e jo-stacionaritetit të shpërndarjes [131]. Duke aplikuar optimizmin e histogramës, shpërndarja rezulton totalisht jostacionare. Në këto kushte, mesatarja e identifikuar si parametër i q -funksionit, nuk mund të shfrytëzohet si mesatare e përafërt në kuptimin statistikor. Një gjë e tillë do kishte kuptim nëse $q \rightarrow 1$ nga ku në limit rimerret Gausiani [131]. Po kështu shpërndarja nuk është afërsisht as Gausiane dhe parametri i gaussianit më të mirë të përafruar nuk ka cilësi përfaqësive për zgjedhjen tonë. Bazuar në këtë analizë paraprake, lidhur me prezencën e nikelit në ujërat e stacioneve St1 - St7, raportojmë vlerat aritmetike të gjetura në mostrat e shqyrtuara. Të dhënat janë paraqitur në tabelën 4.8. Aty vërehet se, kufijtë e përcaktimit të mesatares dhe devijimit, (në mg/L) janë shumë të gjerë dhe po kështu kemi se $\langle c \rangle \sim \sigma(c)$, d.m.th. koeficienti i devijimit është shumë i lartë. Për pasojë, në këtë rast deklarojmë vlerat aritmetike dhe përkatësisht:

- Në stacionet e studiuara niveli i përqëndrimit të nikelit është $0.1280 \mu g/L$ ose $0.124 \mu g/kg$.
- Shpërndarja e këtyre përqëndrimeve është heterogjene.

Devijimet e përqëndrimeve janë të mëdha dhe në përgjithësi e kalojnë vlerën 100%, pra, dhënia e mesatares nuk ka kuptim për këtë set stacionesh. Në stacionet St8-St14 që i përkasin lagunës, niveli i rregjistruar ka qenë mjaft i ulët dhe nuk i jemi referuar, pasi nuk janë kryer matje kalibruese për të rritur saktësinë.

Tabela 4.8: Vlerat mesatare sipas shpërndarjeve të përshtatura të nikelit në det (teknika FAAS).

Parametrat	Vlera sipas shpërndarjes	Niveli i poshtëm	Niveli i sipërm
Mesatare	0.000315	0.000154487	0.000475513
Devijimi	0.000208819	0.000141048	0.00040005
Mesatarja aritmetike	0.0001280		
Devijimi aritmetik	0.000181336		
Mesatarja qGaussian	E papërcaktuar (shpërndarje jostacionare)		
Devijimi qGaussian	E papërcaktuar (shpërndarje jostacionare)		

Thellësia	Parametrat	Vlera e llogaritur	Kufijt statistikor
10 cm	Mesatare	0.000171429	[-8.33668e-06, 0.000351194]
	Devijimi	0.000194373	[0.000125253, 0.000428023]
60 cm	Mesatare	0.000178571	[-1.35376e-05, 0.00037068]
	Devijimi	0.00020772	[0.000133853, 0.000457413]
120 cm	Mesatare	0.000198571	[-3.87113e-06, 0.000401014]
	Devijimi	0.000218893	[0.000141053, 0.000482018]

4.2.4 Analiza e përqëndrimit të plumbit në bregun urban.

Prezenca e joneve plumb në ujërat detare dhe efektet toksike të tij, janë trajtuar në një sërë këndvështrimesh. Plumbi është trajtuar në kuadër të metaleve të quajtura “të rënda” në ujëra dhe ndikimi i tyre në mjediset rrethuese të botës së gjallë [109, 127]. Ai është trajtuar specifikisht si element në vetvete, por edhe në hapësira shumë të gjëra [132].

Pranohet gjerësisht se origjina kryesore ose burimi më shqetësues i plumbit në ujëra janë aktivitetet e njeriut. Në oqeanë, është konstatuar se përqëndrimi ndryshon me thellësinë duke u rritur dukshëm kur ngjitemi drejt kuotës zero, gjë që përforcon faktin se aktivitetet industriale dhe ekonomike të njeriut janë shkaktarët kryesorë [55]. Një vëzhgim i tillë për oqeanin Indian [132], ka evidentuar se me rritjen e thellësisë niveli i joneve plumb zvogëlohet disa rënde, duke tentuar drejt zeros në fundin oqeanik. Niveli i gjetur aty, luhet nga disa $pmol/kg$ në $70pmol/kg$, natyrisht në varësi të pozicionit gjeografik, thellësisë, afërsisë me brigjet me aktivitete industriale etj [60].

Niveli i përqëndrimit për plumbin në ujërat e detit Adriatik është matur nga studime të ndryshme dhe është paraqitur një panoramë e plotë e tij në këtë zonë [133]. Kështu, gjetjet në trupat e gjallesave kanë treguar nivel të lartë, deri në $39\mu g/kg$ peshë e thatë [59]. Në përgjithësi, deti Adriatik nuk konsiderohet i ndotur me metale të rënda [134]. Megjithatë, përm-

bajtje të moderuara të kadmiumit dhe plumbit janë raportuar në peshqit e detit Adriatik [135]. Kështu, përqëndrimi në një lloj peshku është gjetur nga $49 - 141 \mu g/kg$ lëndë e thatë në muskuj dhe $39 - 280 \mu g/kg$ në mëlçi, por janë raportuar luhajtje të përqëndrimit në $99 - 970 \mu g/kg$ në peshkun e quajtur mullet i kuq (Koraci) [135].

Matjet për bregun shqiptar janë kryer në mënyrë të përgjithshme nga autorë të huaj porekzis-tojnë edhe disa të dhëna sporadike nga autorët dhe institucionet tona. Në këtë studim, janë përdorur dy teknikat Spektrometria e Absorbimit Atomik dhe teknika e plazmës, që sigurojnë precizion të lartë të përqëndrimit të plumbit.

4.2.4.1 Disa specifika të përgjithshme për përqëndrimin e plumbit

Përqëndrimet e jonit Pb rezultojnë me shpërndarje heterogjene. Sipas të gjitha kuotave vërehet një trend rritës drejt stacioneve të fundit që në renditjen tonë përkohet me skajin më jugor (Uji i Ftohtë). Ecuria është e ndryshme nga nikeli dhe nga bakri që kemi trajtuar më sipër, elemente këto të gjetura thuajse në të gjitha stacionet. Dallohen 5 breza të përqëndrimit me gjerësi mesatare prej $0.05 \mu g/mL$ ku ngjarjet më të dendura janë : përqëndrimi në nivelin mesatar $0.05 \mu g/mL$ dhe tjetra në $0.155 \mu g/mL$.

Edhe në këto matje vërejmë heterogjenitet të lartë. Ky heterogjenitet shtrihet si në drejtimin horizontal ashtu edhe në atë vertikal (sipas thellësisë). Në tërësi, nuk mund të konkludohet në vlera përfaqësuese statistikore, pasi nuk identifikohet një shpërndarje stacionare nga ku burojnë vlerat. Nën supozimin se të gjitha mostrat i përkasin një zgjedhjeje shtresore, ku shtresa ndodhet midis kuotave $0 - 120cm$, koeficienti relativ i variancës, sipas çdo stacioni është shumë i lartë, gjë që e mbështet këtë përcaktim. Kështu, shtresa $0 - 120cm$ nuk përmban nënshtresa të përqëndrimit dhe e gjitha duhet konsideruar si një shtresë e vetme, pavarësisht deviancës së lartë. Vërehet se, përafrimi i stacioneve të grupuara është më efektiv në studimin e përgjithshëm statistikor.

Përgjithësisht, devijimi i vlerave të përqëndrimit sipas stacioneve nga mesatarja e përgjithshme është i krahasueshëm me vlerën e vetë përqëndrimit; po kështu, koeficienti relativ i variancës në disa stacione, kalon mbi 80% dhe në shtresën $0 - 10cm$ (sipërfaqe) për zonën e stacionit St10 (laguna) ky devijim është mbi 200%, që tregon se mesatarja e përgjithshme aritmetike nuk është mesatare në kuptimin e matjeve. Ndarja që kryem në dy grupe e zbut këtë dallim por, përsëri, matjet nuk kanë cilësinë e zgjedhjes statistikore dhe raportet do të vlejnjë vetëm në nivel pikësor.

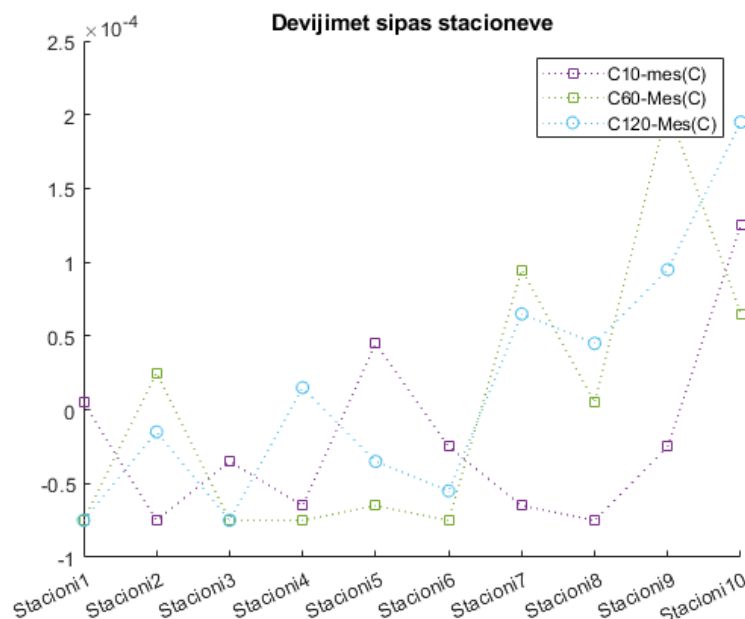


Figura 4.13: Devijimet e përqendrimit të Pb në shtresën [0, 120cm].

4.2.4.2 Analiza e përqendrimit të plumbit në bregun urban

Përfundimet e paragrafit të mësipërm, konkludojnë se devijimi nga një mesatare e përgjithshme rritet në 3 stacione të Lagunës, si rrjedhim, një referencë më e saktë është ajo e nënndarjes në dy zona: në zonën urbane dhe të lagunës.

Në zonën urbane, që përfshin stacionet St1 - St7, kemi konstatuar një devijim të madh por me një tipar jo sistematik. Në vlerat e matura nuk vërehet derivimi (origjina) nga një shpërndarje normale dhe e njëjta gjë thuhet për të tre thellësitë. Edhe në këtë rast, nuk identifikohet një shpërndarje dhe në tërësi konkludojmë se matjet paraqesin heterogjenitet të lartë.

Tabela 4.9: Vlerësimi për nivelin e përqendrimit të plumbit sipas nënshtresave, në $\mu g/L$

Statistikore					Aritmetike		
Thellësia	Mesatare	Devijimi	Maksimal	Minimal	Devijimi	Maksimal	
0.1 m	0.044286	0.043534	0.00012	4.43E-02	7.52E-02	(-0.00048)	0.00E+00
0.6 m	0.04	0.068069	0.00012	4.00E-02	1.25E-01	(-0.0047)	0.00E+00
1.2 m	0.05	0.051316	0.00014	5.00E-02	9.52E-02	5.24E-03	5.24E-03
Shtresë	0.067143	0.051355	0.00014	5.14E-05	-1.25E-01		

Sikurse duket nga boxplot i figurës 4.14 dhe tabela 4.9, devijimet janë të ndryshueshme nga stacioni në stacion. Duke marrë si kufi të zeros pikërisht devijimin e përgjithshëm, ne mund të atribuojmë edhe stacioneve me vlera të përjashtuara nga ne, për shkak të pasaktësive në

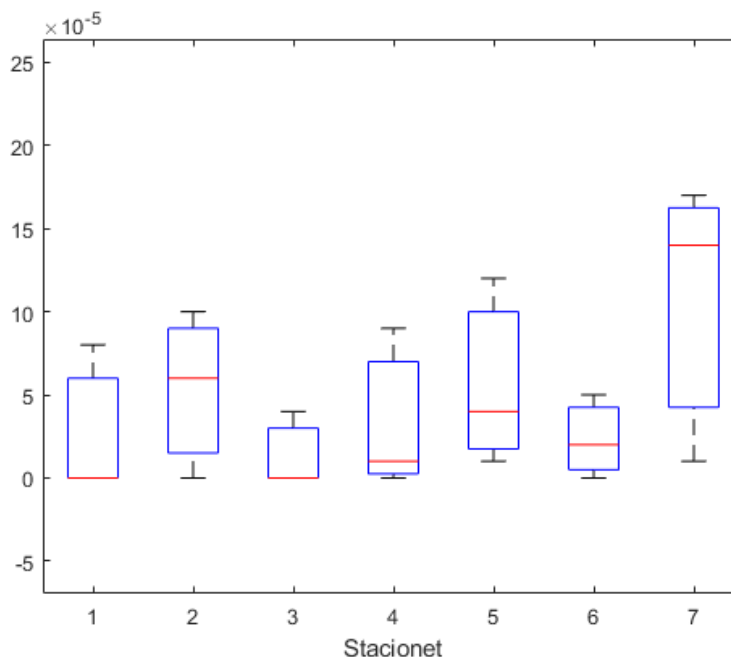


Figura 4.14: Boxplot për nivelin e plumbit në shtresë (3 kuotat së bashku)

procesin e nxjerrjes së rezultateve nga instrumenti FAAS, si “rezultate të kontaminuara”, të cilat, në raportim mund të merren si konkluzion për vlerën e përqëndrimit. Atëherë, duke marrë si vlerë minimale pikërisht devijimin e gjetur në vlerësimin pikësor empirik, konkludojmë se:

- Niveli i plumbit në zonën bregdetare urbane të gjirit është $0.051 \mu g/L$ në intervalin $[0.067, 0.119] \mu g/L$.
- Koeficienti i devijimit është shumë i madh, gjë që tregon se ka burime në zonë.
- Shtresat nën-sipërfaqësore kanë përqëndrim më të madh, gjë që tregon se ndikimi atmosferik është dytësor ose nuk është relevant.

Niveli statistikor në përafrimin normal është $6.71E - 03 \mu g/L$ me kufijtë $3.75e - 02 \mu g/L$ dhe $9.68e - 03 \mu g/L$, por, vlejné vetëm si referenca, pasi nuk evidentohet ndonjë shpërndarje stacionare për nivelin e plumbit e aq me pak një shpërndarje normale. Për referencë, një njehësim i tillë, pra nën supozimin e normalitetit, është dhënë në tabelën 4.10. Nga të dhënat konstatohet se nuk ka përfaqësues në kuptimin statistikor dhe do vijojmë me vlerat aritmetike.

Në simulimin e shpërndarjeve normale më të mira që i afrohen setit të vlerave të matjes, janë marrë vlera që afrohen me mesataret aritmetike, por kanë papërcaktueshmëri në një diapazon të gjerë. Devijimet nga një vlerë mesatare e menduar si përfaqësuese rezultojnë në vlera të mëdha, me magnitudë më të madhe se 1, gjë që dëshmon se vërtetë edhe në kushtet empirike nuk ka një

Tabela 4.10: Rezultate empirike për përqëndrimin e plumbit

Statistikore			Empirike			
Thellësia (m)			Mesatare		Devijimi	
	Mesatare	STD	Maksimale	Minimale	Maksimale	Minimale
0.1	0.04429	0.043534	0.12	0.044286	0.075238	-0.00048
0.6	0.04	0.068069	0.12	0.04	0.125238	-0.00476
1.2	0.05	0.051316	0.14	0.05	0.095238	0.005238
Shtresore	0.06714	0.051355	0.17	0.067143		
Kufiri i Poshtëm	0.03749	0.03723				
Kufiri i Sipërm	0.09679	0.082736				

vlerë përfaqësuese.

4.2.4.3 Analiza e nivelit të përqëndrimit të plumbit në lagunën e Orikumit

Vërehet se në pjesën e Lagunës niveli i plumbit është më i lartë se në pjesën e bregdetit urban. Mesatarja aritmetike e bazuar në 18 vlerat që u përkojnë 6 stacioneve në tre pika thellësie të ndryshme është $0.164 \mu\text{g}/L$ ndërsa vlerat mesatare sipas shtresave kanë ndryshim të dukshëm sikurse shihet në tabelën 4.11.

Tabela 4.11: Vlerësimi i nivelit të plumbit në Lagunë, ($\mu\text{g}/L$)

Statistikore			Empirike			
Thellësia (m)	Vlera		Vlera	Devijimi		
	Mesatare	STD		Mesatare	Maksimale	Minimal
0.1	0.08333	0.10108	0.2	0.08333	0.054444	-0.06222
0.6	0.16667	0.10263	0.2	0.16667	0.134444	0.021111
1.2	0.18667	0.07638	0.27	0.18667	0.124444	0.041111
Shtresore	0.16375	0.08331	0.28	0.16375	0.05	
Kufiri i Poshtëm	0.0941	0.05508				
Kufiri i Sipërm	0.2334	0.16957				

Deviacioni është rreth 50% pra një vlerë shumë e lartë, edhe pse këto stacione kanë kontribuar më shumë në vlerën mesatare, për shkak të vlerës së lartë të madhësisë në këto pika. Duke analizuar sipas shtresave, ne vërejmë se ka më shumë cilësi prezantimi në këto kategori. Kryesisht, përqëndrimet në kuotat e thellësisë janë më të përfaqësuara nga një mesatare. (Fig. 4.15).

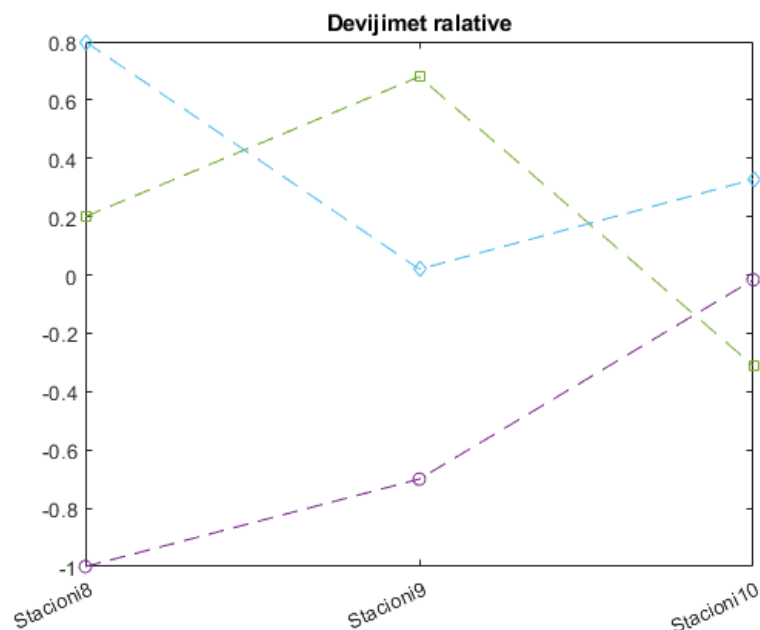


Figura 4.15: Devijimet nga mesatarja sipas çdo kuote për plumbin në Lagunë.

Ndërkohë llogaritjet për koeficientin e deviancës aritmetike tregojnë se, përsëri kemi heterogjenitet të lartë dhe vlerat mesatare nuk janë përfaqësuese, pasi koefficienti i deviancës e kalon dhe 100%. Duke iu referuar konkluzioneve të mësipërme, për rezultate përfaqësuese mund të bëjmë vetëm raportime empirike dhe aritmetike. Vlerat mesatare dhe devijimet për secilën shtresë janë përpunuar nga simulimi i shpërndarjes normale më të afërt, nga ku mund të kenë rrjedhur vlerat e përfutuara. Si përfundim, nga tabela 4.11 kemi këto raporte në lidhje me matjet për stacionet në mjedisin ujor të Lagunës.

- Niveli i plumbit sillet mesatarisht rreth $0.164\mu g/L$ ose me shtrirje nga $0.094\mu g/L$ në $0.223\mu g/L$. Diapazoni i devijimit të pritshëm vlerësohet në kufijtë $0.055\mu g/L$ deri $0.17\mu g/L$.
- Shtresat e ndërmjetme apo nën-sipërfaqësore rezultojnë me mesatare më të lartë, përkatësisht $0.166\mu g/L$ dhe $0.188\mu g/L$. Kjo mbështet idenë se ndotja nuk ka si burim atmosferën, por ujërat dhe /ose ndoshta edhe sedimentet.
- Për referencë sasiore duhen konsideruar vlerësimet pikësore, pasi devijimet janë të mëdha dhe koeficienti relativ i variancës arrin në 80%.
- Koeficienti relativ i variancës është shumë më i ulët se ai i pjesës së bregut urban.

4.2.5 Analiza e përqendrimit të joneve mangan në bregun urban.

Niveli i joneve Mn raportohet më dinamik dhe evoluon për ujërat e hapura [136, 137]. Mangani gjendet në formë të shpërbërë në tretësire ujore dhe në trajtë të oksiduar [137]. Kjo gjë tregon se matja jonike duhet korrigjuar nëpërmjet matjeve të tjera. Në stacionet St1 - St7 sipas thellësive, rezulton se: kemi thajse të njëjtën vlerë dhe devijimet janë të moderuara.

Në gjykimin e përfaqësimit kemi analizuar vlerat e matura në kuota të ndryshme dhe konkludojmë se nuk burojnë nga ndonjë shpërndarje pranë normales.

Tabela 4.12: Verifikimi për outlier për manganin

	Kuartile			Normale		
	10	60	120	10	60	120
St1	0	0	0	0	0	0
St2	0	0	0	0	0	0
St3	0	0	1	0	0	0
St4	0	0	0	0	0	0
St5	0	0	0	0	0	0
St6	0	0	0	0	0	0
St7	0	0	0	0	0	0

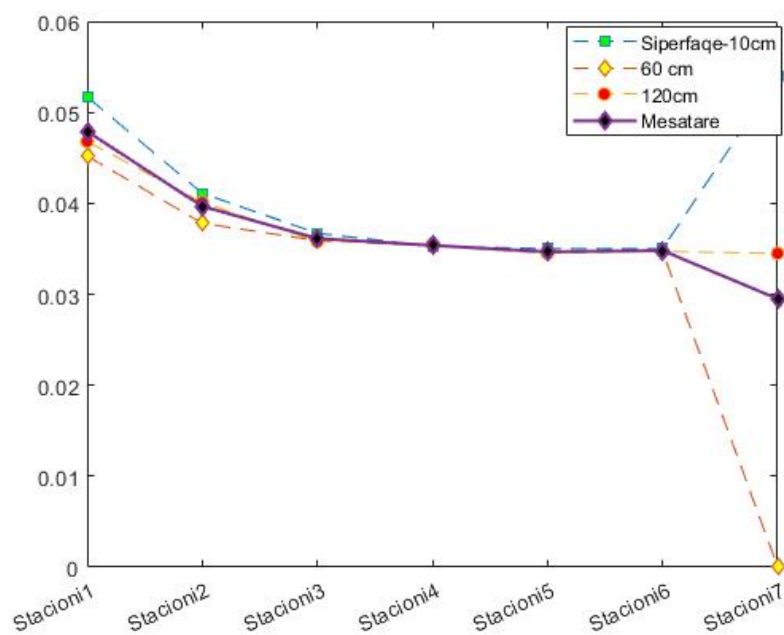


Figura 4.16: Përqendrimit dhe devijimet nga mesatarja për manganin

Në përafrimin Gaussian është marrë një përputhje e mirë, me parametra: qëndërzim rreth

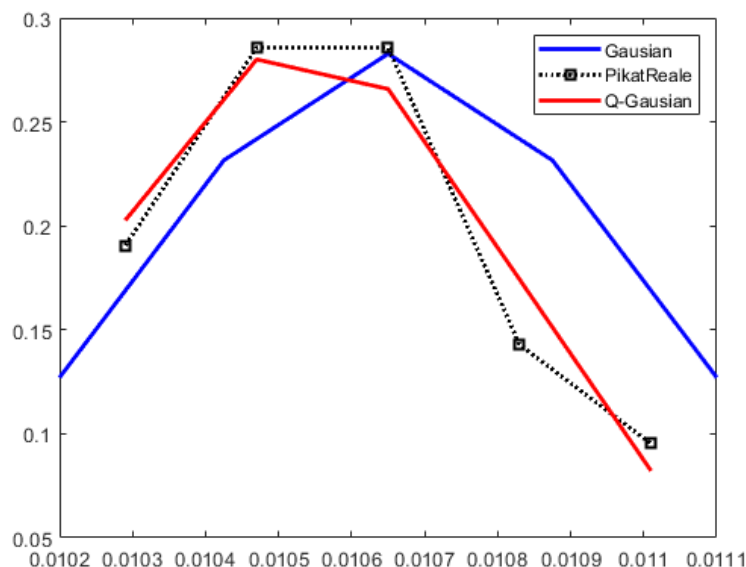


Figura 4.17: Shpërndarjet për jonet mangan

$10.6 \mu\text{g/L}$, gjerësia $0.29 \mu\text{g/L}$ dhe me statistikë të pranueshme. Për më tepër, analiza me q-Gaussianet tregon se shpërndarja është stacionare pasi $q = 1.09 < 5/3$. Po kështu, teste statistikore standarte, tregojnë se jemi në kushtet e deklaramit statistikor. Megjithatë devijimet nga mesatarja aritmetike paraqesin një rregullsi dhe vetëm në një stacion janë të mëdha, për shkak të një vlere të gjetur shumë të ulët. Duke u nisur nga një rregullsi e mirë në vlerat e gjetura, testuam për outlier dhe me pas i evituam ato nga llogaritjet statistikore.

Në përafrimin e kuartileve, vetëm një pikë, ajo që i korrespondon stacionit St3, ($h = 120\text{cm}$), është vlerë anormale. Duke e evituar këtë vlerë, mund të përpunojmë statistikë më të pranueshme. Duke simuluar shpërndarjen e mundshme Gausiane, nëpërmjet rutinës “*make distribution, matlab*” kemi marrë një trajtë, e cila nuk ka përputhje me densitet e përfuara. Duke iu referuar të dhënave në tabelën 4.13 dhe faktit të nënvizuar këtu, raportimi në kuptimin statistikor paraqitet si vijon:

$$C_{\text{vleresuar}} = C_{\text{mesatar}} \pm \text{Devijimi}_{\text{maksimal}} \quad (4.5)$$

Rezulton se vlerat mesatare dhe devijimet e gjetura, nëpërmjet simulimit të shpërndarjes më të afërt Gausiane, janë në nivele të pranueshme; kufijtë e sipërm dhe të poshtëm nuk ndryshojnë shumë.

Duke iu referuar analizës statistikore dhe testeve të shpërndarjeve, rezulton se me një përafrim

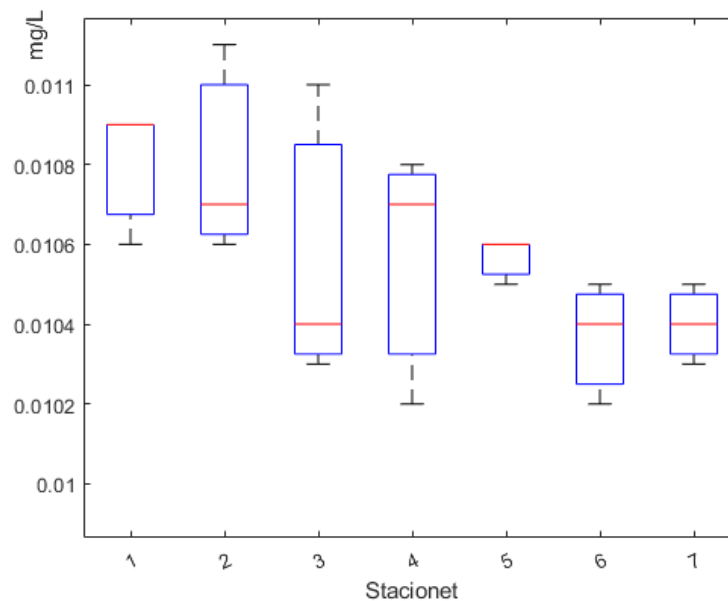


Figura 4.18: Paraqitja boxplot për nivelin e manganit në 7 stacionet e mostrimit

Tabela 4.13: Vlerat sipas shpërndarjeve normale të simuluar për manganin ($\mu g/L$).

Statistikore				Empirike		
Thellësia (m)	Vlera		Maksimale	Vlera		Devijimi
	Mesatare	STD		Mesatare	Maksimale	Minimale
0.1	10.6429	0.293582	11.1	10.64286	0.519048	0.061905
0.6	10.5571	0.243975	11.1	10.55714	0.319048	-0.02381
1.2	10.5429	0.250713	11	10.54286	0.419048	-0.0381
Shtresore	10.581	0.254203	11.1	10.58095		
Kufiri i Poshtëm	10.4652	0.19448				
Kufiri i Sipërm	10.6967	0.367086				

të mirë vlerat e Mn janë të homogjenizuara dhe për to mund të bëhet një raportim statistikor. Kjo shihet edhe nga niveli i devijimit të kuotuar si dhe nga kufijtë e sipërm dhe të poshtëm (Tab. 4.13).

Bazuar në këtë analizë, pavarësisht nga të dhënat e disponuara, konkludojmë se në bregun urban të gjirit:

- Metali mangan gjendet i shpërndarë në mënyrë të homogjenizuar.
- Në shtresën 0 – 120cm niveli i përqëndrimit të Mn është $10.581 \pm 0.254 \mu g/L$.
- Nuk identifikohen burime përgjatë vijës së bregut.

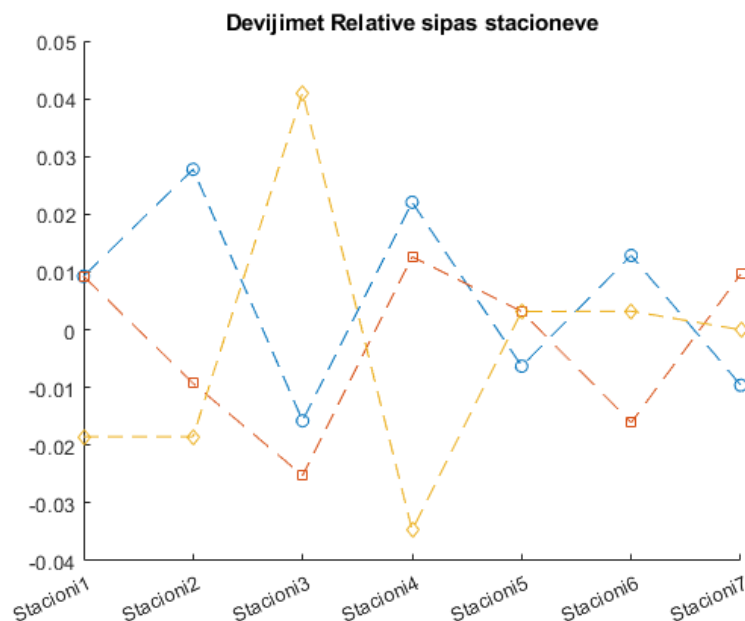


Figura 4.19: Devijimet relative të pranisë së manganit

- Devijimet nga vlera mesatare të njehsuara janë të vogla; ato minimizohen në nivelin 120cm, gjë që tregon se devijimet e hasura kanë origjinë ngjarje rastësore që nuk kanë lidhje me sistemin.

Në bllokun e stacioneve të Lagunës nuk janë marrë vlera referuese (në tabelë i kemi paraqitur si zero, pasi kanë rezultuar nën pragun e teknikës).

4.2.5.1 Analiza e përqëndrimit të kadmiumit në bregun e Vlorës

Jonet kadmium, ashtu sikurse jonet e bakrit janë gjetur në të gjitha stacionet me vlera të matshme përqëndrimi. Sipas të dhënave nga studimet e mëparëshme, niveli kadmiumit në detin Adriatik nuk paraqitet me vlera të larta [135]. Ashtu sikurse edhe metalet e tjerë, niveli i përqëndrimit të këtyre joneve nuk paraqet rrezik për biomasën [135]. Një trajtim i detajuar lidhur me nivelin e këtyre gjurmëve për bregun që përfshin Shqipërinë dhe zonën e Puglia-s, jepet në [82]. Ndërkohë, rezulton se niveli i matur i përqëndrimit, në zonën tonë të studimit, ka specifika të afërta me rastet trajtuara më parë. Kështu, në mënyrë të përmblodhur mund të konkludojmë:

- Stacionet kanë përqëndrime të ndryshme në të 3 kuotat.
- Vlerat e përqëndrimit sipas secilës kuotë janë të përafërta.
- Ndryshimi i përqëndrimit sipas kuotave është më i vogël në krahasim me shtrirjen sipas stacioneve.

- Ndryshimet në disa stacione janë të konsiderueshme.

Duke iu referuar mënyrës empirike të analizës, identifikojmë 3 blloqe kryesore:

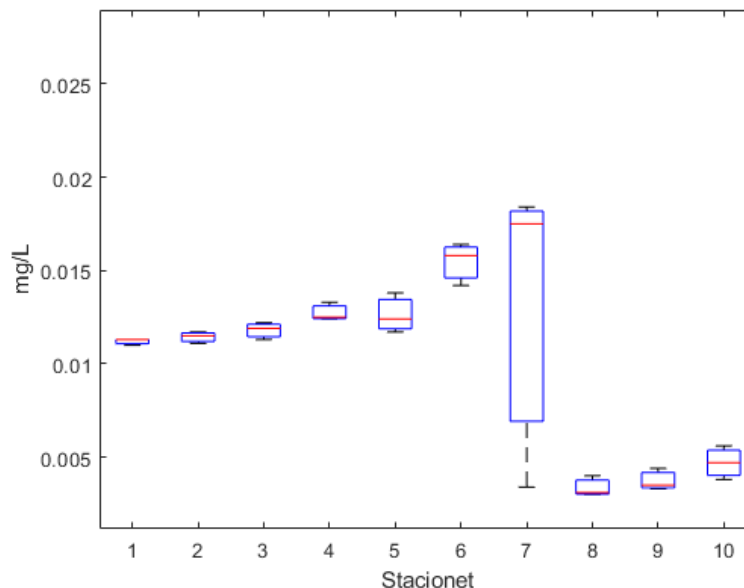


Figura 4.20: Niveli i kadmiumit sipas stacioneve. Evidencë e dallimit të zonës së Lagunës nga zona e bregut të hapur.

Në bllokun e parë, kemi një shtrirje mesatare të përqëndrimit rreth vlerës $0.012\mu g/L$. Në bllokun e dytë (stacionet St5, St6 dhe St7) ka përqëndrime më të larta në të 3 kuotat, ndërsa blloku i tretë karakterizohet nga vlera të ulta që luhaten rreth vlerës $0.004\mu g/L$. Vërejmë një rend rritës duke u zhvendosur përgjatë stacioneve nga St1 - St7. Në përafrimin e sistemit unik dhe duke marrë vlerat shtesore, shohim se devijimet janë të konsiderueshme por jo anormale. Për një përafrim sa më të mirë të studimit, realizuam një ndarje në tre kategori. Ujërat e bregut të hapur (stacionet St1 - St6 në të tre kuotat) i konsideruam një klasë më vehte, stacionet St8 - St14 (në të tre koutat), si klasa tjetër dhe stacionin St7 e cilësuam si element tregues të serisë.

4.2.5.2 Analiza e nivelit të përqëndrimit të kadmiumit në vijën bregdetare urbane.

Nga analiza statistikore vërejmë se, deri në nivelin e signifikancës prej 20%, hipoteza se “këto vlera burojnë nga një shpërndarje normale me mesatare dhe variancë të panjohur” - rrëzohet. Në fakt, duke optimizuar histogramën, gjejmë gjithsej 4 kategori (klasa) për vlerat e të tre kuotave në 14 stacionet të marra së bashku. Konstatojmë se, përqëndrimi i këtij joni, nuk derivon nga një shpërndarje Gausiane, sikurse rezulton nga analiza e testeve: KS-test dhe AD-test. Në përfundim të analizës, konkluzionet do të jenë në nivele pikësore dhe lokale, pasi vlerat

e mesatarizuara nuk janë përfaqësuese. Kjo konfirmohet edhe nga shpërndarjet e përafruara për të tre thellësisë dhe për të gjitha stacionet sëbashku.

Vlerat e mesatareve për gjithë stacionet, janë paraqitur në tabelën 4.14.

Tabela 4.14: Të dhëna statistikore për kadmiumin në stacionet St1 - St7

Statistikore			Empirike			
	Vlera		Vlera		Devijimi	
Thellësia	Mesatare	STD	Maksimale	Mesatare	Maksimal	Minimal
0.1	12.9143	2.266737	17.5	12.91429	335.8779	23.94243
0.6	13.3571	2.874519	17.5	13.35714	404.5802	53.39023
1.2	11.6	3.932768	15.8	11.6	92.34828	-77.3327
Shtresore	12.6238	3.04054	17.5	12.62381		
Kufi i Sipërm	11.2398	2.3262				
Kufi i Poshtëm	14.0078	4.39076				

Lidhur me këto të dhëna, duhet theksuar fakti se ato nuk përfaqësojnë një bllok vlerash më vehte . Për pasojë, si devijim do merret vlera maksimale e devijimit dhe njëkohësisht duhet të pranojmë se edhe kufijtë nuk mund përcaktohen (i paraqesim thjesht si vlera).

Në trajtë të përmbledhur, konkludojmë se:

- Në stacionet e shqyrtuara, përqëndrimi është gjetur në kufijtë $12.2\mu\text{g}/\text{L}$ deri $15.8\mu\text{g}/\text{L}$ me një vlerësim mesatar prej $14.7\mu\text{g}/\text{L}$.
- Devijimi mesatar në këto matje është $22.1\mu\text{g}/\text{L}$ dhe ka një mesatare të vlerës maksimale prej $62.7\mu\text{g}/\text{L}$.

Në mënyrë empirike, përqëndrimi i njehësuar mund të deklarohet $14.7 \pm 92.3\mu\text{g}/\text{L}$, natyrisht që nuk paraqet të dhëna të pranueshme por ne i konsideruam si orientuese, duke qënë se devijimi e tejkalon vlerën.

Nga paraqitja nëpërmjet interpolimit (Fig. 4.21), për praninë e Cd vërejmë se, përveç një rënie të fortë në një kuotë të stacionit të fundit, ekziston edhe një homogjenitet sipas thellësisë për praninë e këtij elementi. Në këtë përafrim, secila kuotë është një element i zgjedhjes, kampionimit (sampler-it) pra jemi në kushtet e një statistike të mundshme. Natyrshëm që, një stacion duhet ta përjashtojmë pasi kemi një ndryshim të dukshëm. Pika e identifikuar si anomalisht e ulët është një outlier. Nga verifikimi statistikor rezulton se një pikë e tillë ka pak

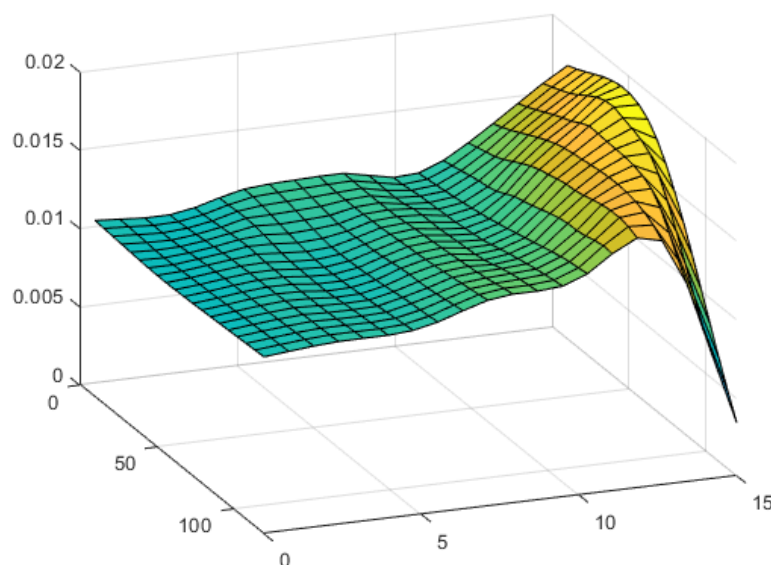


Figura 4.21: Paraqitje e interpolimit për praninë e kadmiumit

gjasa të ketë lidhje shkaksore me të gjithë masën. Duke konsideruar se i përket një vlere abnormale të ulët, kjo vlerë duhet përjashtuar nga njehsimet tona statistikore, pasi do të zvogëlonte në mënyrë subjektive dhe jo-shprehëse vlerësimin. Po kështu, rezulton se, ajo paraqitet dhe kundër trendit të përgjithshëm, i cili shënon një rritje përgjatë drejtimit St1 - St7.

4.2.5.3 Vlerësimi i përqëndrimit për kadmiumin, në ujërat e Lagunës

Stacionet St1 - St7 i përkasin bregut të Gjirit të Vlorës duke nisur nga pylli i Nartës dhe duke vijuar me portin e peshkimit, portin detar, deri në kepin e Ujit të Ftohtë. Stacionet St8 - St12, i përkasin zonës së Lagunës së Orikut. Vërejmë se, kufizimi vetëm në një bllok me stacionet St1-St6 e rinormon situatën e raportimit. Përkatesisht duke marrë $\alpha = 0.15$ në testin Illefor gjejmë se këto vlera mund të derivojnë nga shpërndarje Gausiane me mesatare dhe variancë të panjohur. Kjo bën të mundur njehësimin në kuptimin përfaqëues, për pikat e stacioneve të bregut në zonën urbane. Pjesa tjetër, stacionet lagunës, janë relativisht pak për të dhënë një vlerësim statistikor.

Megjithatë ne kemi testuar të gjitha vlerat e matura edhe sipas thellësisë, për të mundësuar një vlerësim më të mirë. se sa me vetëm 3 pika d.m.th. fiktivisht së bashku janë 18 vlera. Numri i vogël i pikave nuk mund të shërbejnë si vlera kampionimi në kuptimin e matjes (random sampling) pasi i përkasin distancave krejt të ndryshme. Njehësimi për këto stacione mbetet më shumë cilësor ose aritmetik. Si rrjedhojë, në tabelat vijuese janë bërë raportimet për setin e

plotë por, jo në cilësinë e përfaqësueses ndërsa, për pjesën urbane kemi vlerësuar se mund të raportohet me vlera përfaqësuese. Nga vëzhgimi i përqëndrimeve të Cd në lagunë konkludojmë se, në të tre shtresat niveli i koeficientit të normuar të variancës për praninë e Cd në Lagunë është nën 20%, pra ekziston mundësia që të kemi devijime stokastike. Në këtë rast mendojmë se raportimi statistikor është i vlefshëm.

Tabela 4.15: Vlerat e mestarizuara të përqëndrimeve të kadmiumit.

	Statistikore		Empirike			
	Vlera		Vlera		Devijimi	
Thellësia (m)	Mesatare	STD	Maksimale	Mesatare	Maksimal	Minimal
0.1	3.4	0.360555	3.8	3.4	-0.07921	-0.12892
0.6	4.06667	0.602771	3.8	4.066667	0.188119	0.041873
1.2	4.33333	1.301281	5.6	4.333333	0.191489	0.08705
Shtresore	3.93333	0.848528	5.6	3.933333		
Kufiri i Poshtëm	3.2811	0.573144				
Kufiri i Sipërm	4.58557	1.62559				

Për përqëndrimin e Cd në grupin e stacioneve të lagunës, mund të themi se:

- Elementi Cd gjendet me përqëndrim të mesatarizuar prej 3.4mg/L ose (3.93) me një devijim rreth $0.84\mu\text{g/L}$, ku ka një luhajtje midis vlerave kufi $0.57\mu\text{g/L}$ dhe $1.63\mu\text{g/L}$.
- Mesatarja ka papërcaktueshmëri dhe luhatet në kufijtë $3.28\mu\text{g/L}$ deri $4.58\mu\text{g/L}$.

Në krahasim me zonën urbane të bregut, përqëndrimi i Cd është rreth 3 herë më i ulët, gjë që konfirmon se, faktorët antropogjenike në zonën urbane të bregdetit kanë ndikuar në rritjen e përqëndrimit të këtij metali.

4.3 Metalet me prani heterogjene në bregun e gjirit të Vlorës

Iu referuam të njëjtës metodikë për analizimin e të gjitha rasteve. Gjetjet e drejtpërdrejta nëpërmjet teknikës FAAS u përpunuan grafikisht dhe statistikisht. Nëse nuk është plotësuar kushti për vlera përfaqësuese, atëherë kemi raportuar vetëm vlerat mesatare. Në rastet kur matjet dhanë rezultate “zero” në stacione të ndryshme, është raportuar mesatarja për ato stacione që nuk kanë vlerë zero. Në matjet për jonet Cr, Fe dhe Zn konstatojmë se mostrat kanë dhënë rezultate të ulta për shumicën e stacioneve, prandaj, si të tilla nuk i kemi raportuar. Megjithatë vërejmë se, si grup më vehte këto 3 elemente kanë një farë shpërndarje kompensuese, Figura

13, në këtë mënyrë, propozuam trajtimin shkurtimisht në bllok. Kështu, gjatë testimit nëpërmjet testit *Kolgomorv - Smirnov* konkludua në një rezultat negativ në lidhje me ekzistencën e ndonjë shpërndarjeje normale.

Duke ulur kërkesat dhe duke pranuar se varianca dhe mesatarja e shpërndarjes hipotetike janë të panjohura, testi *Lilliefor* konfirmoi që, për $\alpha = 0.05$, shpërndarjet për grupin (hekur + zink + krom) mund të burojnë nga një e tillë. Statistikisht, këto vlera nuk mund të pranohen si të rrjedhura nga një shpërndarje normale për shkak të: numrit të vogël të pikave, dispersionit të madh dhe vlerës shumë të madhe të parashikimit të kundërt p-Value (0.5). Testimi në rastin e një shpërndarjeje kompozite Jack-Bera nuk është i plotë, pasi numri është mjaft i vogël. Këto vlerësime nuk mbështesin diskutimin e një ngjarjeje të përbashkët, por sjellja komplementare e këtyre përqëndrimeve e justifikon trajtimin e tyre si “*jone*” dhe diskutimin në grup.

Në këtë fazë, nuk mund të diskutohet nëse kanë lidhje të vërtetë por thjeshtë konstatohet një sjellje statistikore. Stacionet dhe kuotat me rezultate të rregullta, të pakontaminuara nga procesi i përpunimit dhe që mbetet mbi pragu e matjes së teknikës janë paraqitur në Figurën 4.22.

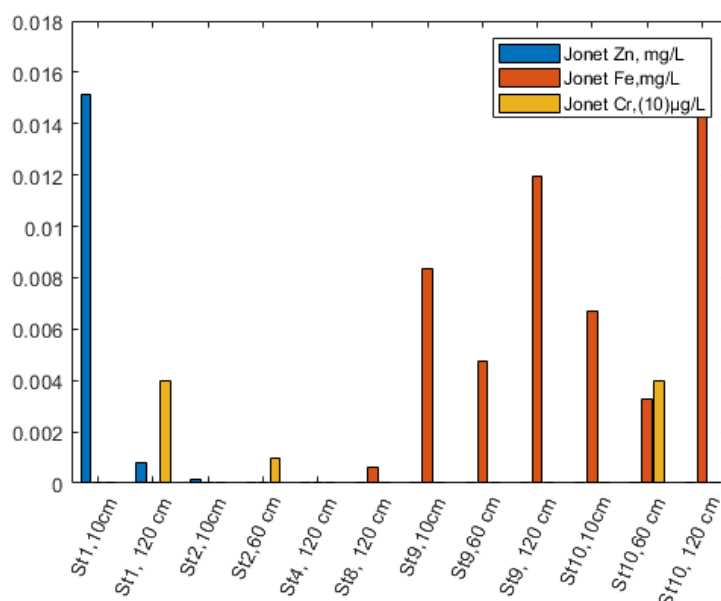


Figura 4.22: Përqëndrimi për jonet Zn, Fe, Cr me shpërndarje të çrregullt (Teknika FAAS).

4.3.1 Karakteristika të matjeve për grupin heterogjen të metaleve të rënda

Vlerat dhe përqëndrimet mesatare në ujin detit janë krahasuar me normat [136]. Në tabelën vijuese (tab. 4.16) është paraqitur një panoramë e përgjithshme e përqëndrimeve të elementeve në ujin e detit për stacionet në studim nëpërmjet teknikës FAAS. Sikurse shihet, vlerat e përqëndrimeve janë në nivelin e gjurmëve ndaj edhe rezultatet mund të konsiderohen të sakta. Prob-

lemi është se statistikisht një konfirmim i tillë është i pamundur dhe në rastet kur nuk i kemi identifikuar vlerat nën një kufi me vlerat e matura, i kemi shënuar konvencionalisht me zero.

Tabela 4.16: Vlerat e përqëndrimeve për metalet: zink, hekur, krom

Stacionet e mostrimit	Thellësia	Përqëndrimi në mg/L			Përqëndrimi në $\mu g/L$		
		Zn	Fe	Cr	Zn	Fe	Cr
St1	10	0.01513	0	0	14.64666021	0	0
St1	120	0.00081	0	0.00004	0.784123911	0	0.038722168
St2	10	0.00017	0	0	0.164569216	0	0
St2	60	0	0	0.00001	0	0	0.009680542
St4	120	0	0	0	0	0	0
St8	120	0	0.00061	0	0	0.590513	0
St9	10	0	0.00838	0	0	8.112294	0
St9	60	0	0.00475	0	0	4.598258	0
St9	120	0	0.01195	0	0	11.56825	0
St10	10	0	0.0067	0	0	6.505324	0
St10	60	0	0.0033	0.00004	0	3.194579	0.08722168
St10	120	0	0.01681	0	0	16.27299	0
Masatarja		0.00537	0.007503	0.00003	5.198451113	7.263172	0.029041626
Mesatarja Statistikore		x	x	x	x	x	x
Devijimi Standart		x	0.005485	x	x	5.310139	x

Vërejmë se, përqëndrimi i kromit mbetet problematik, pasi është në kufijtë matës të teknikës. Për këtë arsye, nuk e raportojmë si gjurmë. Në rastin e dy metaleve të tjera, për stacionet ku është kryer matja rezultojnë një ndryshim i madh midis dy kuotave për rastin e joneve të zinkut. Edhe këtë e kemi veçuar si rezultat të pa mbështetur, pasi do duhej të kishim shumë pika për të konstatuar ndonjë rregullsi apo dinamikë. Elementi tjetër i gjetur “*me probleme*” është joni i hekurit. Për këtë të fundit kemi një statistikë të mundshme dhe kemi realizuar një përpunim, që gjithashtu e raportojmë si gjetje “*paraprake*”. Në rastet e mësipërme (me përjashtim të hekurit) nuk janë gjetur as mesatarja dhe as devijimi standart sipas rregullave statistikore, pasi numri i elementeve është i vogël, dhe si rrjedhim nuk mund tëjmë raportim të këtyre vlerave.

Për rastin e jonit të hekurit në vijim po paraqesim një diskutim gjysëm sasior. Për qëllim vlerësimi cilësor, për hekurin është njehësuar devijimi standart, duke qënë se janë 8 stacione dhe ka kuptim nëse pranojmë që shpërndarja është normale (gjë që nuk është vërtetë sepse kuotat 10, 60, 120cm janë 3 pika mostrimi, në kuptimin e matjes ku janë disponuar vlerat). Specifikat e këtyre vlerave lidhen edhe me pozicionin që kanë elementet Zn, Cr, Fe në përqëndrimin e ujit të detit.

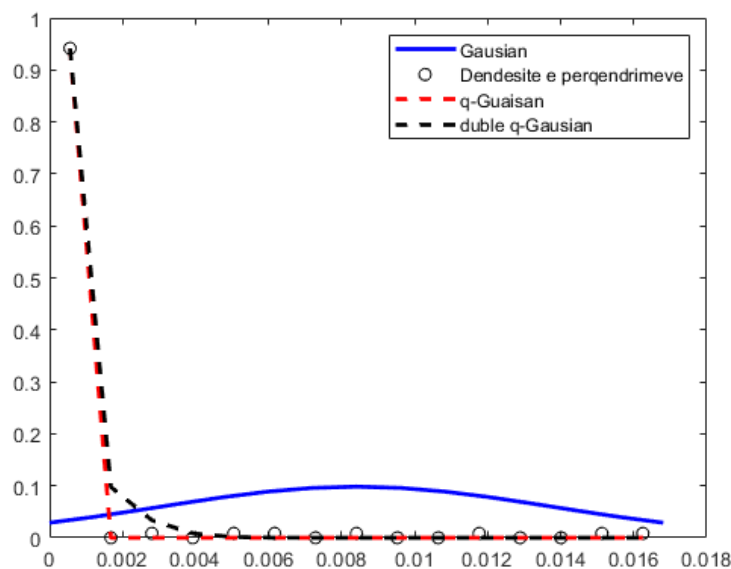


Figura 4.23: Denduritë e disa metaleve me prani heterogjene

4.3.1.1 Përqëndrimi i zinkut në bregun e gjirit

Zinku, ashtu sikurse dhe bakri janë elemente jetike, pasi marrin pjesë në një numër procesesh në botën e gjallë [137, 138, 139]. Megjithatë, në nivele të larta edhe zinku ashtu sikurse bakri etj, janë toksike. Prezenca e joneve të metaleve të rënda nuk është drejtpërdrejt toksike edhe në nivele të larta, pasi janë faktorë të tjerë biotike dhe a/biotike që realizojnë akumulimin e tyre dhe më tej efektet vijuese [137]. Në veçanti, akumulimi i metaleve të rënda në organet e gjallesave mund të rezultojë brenda normave edhe në prani të përqëndrimit të lartë të metaleve të rënda në mjedis [137]. Po kështu, lidhjet me përdorimet dhe sedimentet janë komplekse [138]. Në përgjithësi, nuk mund të konkludohet për nivelin e përqëndrimit të një metali, pa kryer matjen e drejtpërdrejtë, në të tre pjesët e eko-sistemit: masë ujore, sediment dhe gjallesa endemike. Në studimin tonë, ne kemi realizuar vetëm matjet në pjesën ujore dhe jo në sedimentet apo përqëndrimet e në gjallesa, prandaj raportimi do të vijojë strikt në kuptimin fizik. Për këto shkaqe, në terminologjinë e këtij studimi është përdorur emërtesa fizike ‘përqëndrim’ dhe jo “ndotje” apo “kontaminim”.

Në ujin oqeanik, është vërtetuar se përqëndrimi i zinkut është në kufijtë deri në $4\mu\text{g}/\text{L}$ por, në brigjet e detit me aktivitete antropogjenike, janë raportuar nivele të rendit $4\mu\text{g}/\text{L} - 25\mu\text{g}/\text{L}$ [139]. Një përqindje e lartë e joneve në ujërat sipërfaqësore detare absorbohet nga suspensionet [139], duke zvogëluar relativisht dedektimin e vlerave të sakta. Kështu psh, rezulton se përqën-

drimi i zinkut në suspensionet e ujërave të Atlantikut është $0.032 - 0.44 \text{ mg/L}$ dhe se grimcat e ngurta në ujin e detit përmbajnë në vetvete deri në $28 \pm \mu\text{g/g}$ lëndë [139]. Në përgjithësi, rezulton se një përqindje e lartë e zinkut është e fshehur në formën e lidhjeve të ngurta, në formën e lidhjeve organike ose inorganike koloidale dhe nuk matet në pjesën e tretur në ujë. Analiza e mësipërme është aplikuar në të gjitha rastet. Ideja është se nuk ka të dhëna që shkaktojnë të ndryshme.

Në gjetjet tona paraprake, kemi evidentuar se, në shumicën e stacioneve, niveli i jonit zink ka qenë mjaft i ulët. Nga tabela 4.16, vihet re se, në stacionet me gjetje të raportuara si zero për zinkun psh, mund të shënojmë vlerën $< 0.02 \mu\text{g/L}$ që është kufiri i matjes në vlerësimin tonë, por kemi preferuar lënien pa shënim pasi, në literaturë përqëndrimet e zinkut janë vetiu të ulta dhe kjo mund të konfondonte realitetin. Në matjet tona ne nuk konkludojmë se niveli është i ulët, por për një stacion ku kemi vlera, niveli i joneve është gjetur i ulët, praktikisht në vlerën $5 \mu\text{g/L}$ në mesatare por edhe ky rezultat është i diskutueshëm, pasi në sipërfaqe është konstatuar vlera prej $14.65 \mu\text{g/kg}$ ($15 \mu\text{g/L}$). Kjo na shtyn të zgjerojmë kufijtë e përcaktimit në nivelin e matjes konkrete. Në mënyrë të përmbledhur mund të pohojmë:

- Përqëndrimi i joneve të zinkut në një stacion të verifikuar ndryshon sipas thellësisë.
- Në një nga stacionet e testuara (St1) është marrë si vlerë mesatare në nivelin $0.17 - 14.65 \mu\text{g/kg}$.

Në këtë përafrim ne nuk mund të konkludojmë se, kemi të bëjmë me burime, pasi përreth stacionit nuk janë kryer matje të tjera, por nga vetë gjeografia e stacionit St1 pranojmë se duhet të jetë rezultat i ndonjë ngjarjeje lokale.

4.3.1.2 Përqëndrimi i joneve të hekurit në disa stacione mostrimi

Konstatohet se, ka një përzierje të vlerave në kuota të ndryshme. Në dukje, përqëndrimi i joneve hekur është rritur me thellësinë, ndërsa në stacionin St8 (120cm) është gjetur një vlerë e ulët dhe në stacionin St9(10 cm) është marrë një vlerë e madhe. Vërejmë se, matja e përqëndrimit të joneve të hekurit paraqet disa specifika në kuptimin kimik. Sipas studimeve, Fe (I) paraqet qëndrueshmëri të ulët [140] dhe gjatë marrjes së mostrës mund të eliminohet vetvetiu, për shkak të prirjeve të larta oksiduese. Mundet që një sjellje e tillë oksiduese, ka kontaminuar mostrat e marra dhe ka prodhuar efektin e zerimit të joneve të Zn dhe Cr. Sidoqoftë, në grupin e stacioneve St8, St9 dhe St10 kemi pranuar rezultate pikësore (Fig. 4.24).

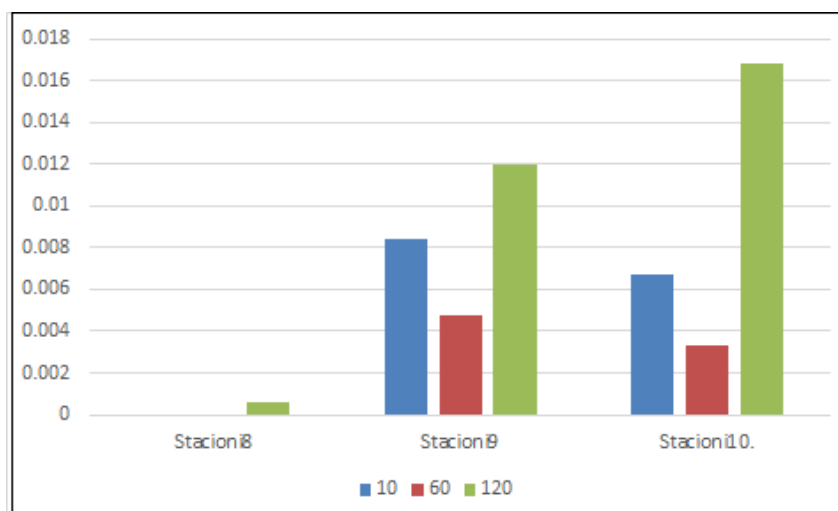


Figura 4.24: Përqëndrimi i joneve të hekurit (në mg/L)

Rezulton se në stacionin St8, vlerat e gjetura janë në pragun e matjes dhe i kemi shënuar me “0”. Në të tre stacionet rezulton se përqëndrimi në thellësinë 120 cm është më i lartë. Ka një oshilim në zonën e mesme. Në tërësi, të 3 kuotat kanë më shumë informacion mbi tiparin (karakteristikën) e thellësisë (me rregullsi në kolonë) se në shtresë. Ndarja sipas shtresave ka kuptim nëse, i referohemi faktit, që matjet janë realizuar pranë bregut dhe shtresa e poshtme është shumë afër me sedimentet, ndërsa shtresa e sipërme do të funksiononte nëse do të kishim efekte të forta sipërfaqësore lokale (pra burime kryesisht me natyrë antropogjenike). Për këtë arsye, ne mund të përmbledhim këto të dhëna në trajtën e konkluzioneve për rendin e pranisë së joneve të hekurit. Praktikisht:

- Në stacionet e eksploruara rezulton se ka heterogjenitet të lartë në lidhje me nivelet e përqëndrimit. Për pasojë nuk mund të referohet një vlerë përfaqësuese nga pikëpamja statistikore.
- Në dy stacionet e St9 dhe St10 kemi një përqëndrim mesatar të Fe sipas kolonës në nivelin $7.26 \text{ pm}5.31 \mu g/kg$.
- Rezulton se koeficienti i devijimit është shumë i lartë (mbi 65%) ndaj matja nuk ka dhënë vlera përfaqësuese.
- Niveli i përqëndrimit të Fe në gjithë hapësirën është në rendin $0.30 - 8.14 \mu g/kg$, që përbën një vlerë mesatare refereruese relativisht drejt vlerës më të lartë.

4.4 Vlerësime të përqendrimit të metaleve të rënda, në trajtën e materialit total jonik dhe të suspensuar (SMP) me teknikën ICP-OES.

Përgjithësisht, emulsionet grimcore të metaleve të rënda janë në trajtën e hidrokarbureve poli-ciklike [127]. Në këtë analizë marrin më shumë rëndësi mostrat e thellësisë, pasi janë të ndikuara nga sedimentet, që kontribuojnë për një kohë të gjatë në ndotjen me grimca përbërëse të hidrokarbureve aromatike [93]. Nga analiza në detin Adriatik, në një distancë 35 km nga zona e Anconës (Itali) dhe thellësi 70 m, është konstatuar një përmbajtje mesatare rreth $16 \mu\text{g/g}$ në sedimente [127]. Gjithashtu, është studiuar sjellja e ndotësve në sedimente në zonat e tipit “*gji*” për bregun e Adriatikut [109]. Nëse niveli i joneve mund të ndikohet pak nga elementet kohore dhe varet kryesisht nga pH i mjedisit, masa e lëndës grimcore prezente në det, varet nga kushtet e tjera klimaterike, aktiviteti i detit etj.

Për këtë, kemi realizuar matjet e dyta, në të njëjtat stacione, në një diferencë të shkurtër kohore dhe kemi kryer analizën me metodën e spektrometrisë atomike me plazmë të induktuar ICP-OES.

Teknika e dytë është përdorur, për të përmirësuar efikasitetin dhe nivelin e dedektimit të metaleve të rënda. *Nuk është verifikuar ndonjë veçanti, përveç faktit të përmendur më sipër se niveli i marrë si “zero” lidhet me kufirin e teknikës.*

4.4.1 Evidencë e gjurmëve të elementeve

Nga matjet, është evidentuar se, për një grup elementesh teknika gjen vlera nën një limit, përkatësisht 1 ose $2 \mu\text{g/kg}$ ose *ppb*. Ky nivel ekuivalentohet me nivelet gjurmë, pasi përbën pragun e matjes me këtë metodë. Në rastin e teknikës FAAS, këto vlera ishin identifikuar me zero, pasi nga matja rezultojnë si vlera por, janë nën pragun e teknikës dhe janë shënuar si të pa-identifikuara. Gjurmët e disa elementeve për stacionet St1 - St8 janë paraqitur në tabelën 4.17.

Tabela 4.17: Statistika e niveleve gjurmë për elementët: As, Cd, Co, Hg, Pb, Zn

Njësia: $\mu\text{g/kg}(\text{ppb})$						
Elementi	As	Cd	Co	Hg	Pb	Zn
Kufiri	2.0000	0.1000	0.2000	1.0000	1.0000	0.2000
Devijimi	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Pozicioni	Në të gjitha stacionet					

Mund të pohojmë se në bregun e gjirit të Vlorës, ka gjurmë të metaleve As, dhe Hg të cilat nuk ishin identifikuar më parë. Vërejmë se, prania e Hg, që përbën një kontaminues të rrezikshëm, është identifikuar më parë në dhera, pranë ish zonës industriale të de-aktivizuar tashmë dhe në proces dekontaminimi [52]. Për metalet e tjera janë marrë rezultatet që paraqiten në tabelën 4.18. Vërehet se në rastin e teknikës FAAS kemi pragun “zero” në disa stacione ndërsa me teknikën ICP-OES janë identifikuar gjurmë të elementeve për stacionet, në vlerësimin sipas një rendi më të ulët se 1ppb apo 2ppb. Edhe këtu identifikohet se janë nën prag, por japin shenja “të ekzistencës”, prandaj nuk i kemi shënuar me “zero” në tabelën përmbledhëse. Sikurse paraqitet në tabelë, nuk ka kuotë apo stacion që të mos reflektojë praninë elementit përkatës.

Tabela 4.18: Vlerat e përqendrimeve të metaleve të rënda (teknika ICP-OES)

Vendi	Sta.	Thellësia	Koord. gjeograf.		Vëll.	Përqëndrimi i metaleve të rënda (mg/l)										
		h (cm)	N	E	(ml)	Cu	Zn	Ni	Fe	Cr	Pb	Cd	Mn	Hg	Co	As
Deti (Gjiri i Vlorës)	St1	10			500	0.004	0.0002	0.02	0.197	0.056	0.001	0.0001	0.043	0.001	0.0002	0.002
		60	40°27.9522'	19°27.461'	500	0.004	0.0002	0.021	0.189	0.053	0.001	0.0001	0.044	0.001	0.0002	0.002
		120			500	0.009	0.0002	0.016	0.052	0.054	0.001	0.0001	0.039	0.001	0.0002	0.002
	St2	10			500	0.01	0.0002	0.024	0.848	0.058	0.001	0.0001	0.04	0.001	0.0002	0.002
		60	40°27.664'	19°27.739'	500	0.009	0.0002	0.017	0.239	0.055	0.001	0.0001	0.059	0.001	0.0002	0.002
		120			500	0.011	0.0002	0.02	0.198	0.057	0.001	0.0001	0.041	0.001	0.0002	0.002
	St3	10			500	0.011	0.0002	0.021	0.206	0.055	0.001	0.0001	0.04	0.001	0.0002	0.002
		60	40°27.358'	19°28.195'	500	0.01	0.0002	0.018	0.112	0.056	0.001	0.0001	0.04	0.001	0.0002	0.002
		120			500	0.011	0.0002	0.008	0.05	0.054	0.001	0.0001	0.041	0.001	0.0002	0.002
	St4	10			500	0.01	0.0002	0.032	0.442	0.057	0.001	0.0001	0.062	0.001	0.0002	0.002
		60	40°27.002'	19°29.384'	500	0.012	0.0002	0.017	0.199	0.05	0.001	0.0001	0.043	0.001	0.0002	0.002
		120			500	0.04	0.0002	0.021	0.996	0.073	0.001	0.0001	0.054	0.001	0.0002	0.002
	St5	10			500	0.011	0.0002	0.015	0.087	0.048	0.001	0.0001	0.043	0.001	0.0002	0.002
		60	40°26.760'	19°29.616'	500	0.011	0.0002	0.022	0.021	0.054	0.001	0.0001	0.043	0.001	0.0002	0.002
		120			500	0.01	0.0002	0.013	0.001	0.047	0.001	0.0001	0.044	0.001	0.0002	0.002
	St6	10			500	0.011	0.0002	0.007	0.018	0.053	0.001	0.0001	0.043	0.001	0.0002	0.002
		60	40°25.464'	19°29.389'	500	0.012	0.0002	0.013	0.001	0.049	0.001	0.0001	0.044	0.001	0.0002	0.002
		120			500	0.012	0.0002	0.009	0.001	0.05	0.001	0.0001	0.043	0.001	0.0002	0.002
	St7	10			500	0.012	0.0002	0.007	0.141	0.053	0.001	0.0001	0.046	0.001	0.0002	0.002
		60	40°25.288'	19°29.271'	500	0.013	0.0002	0.015	0.001	0.048	0.001	0.0001	0.041	0.001	0.0002	0.002
		120			500	0.012	0.0002	0.013	0.062	0.047	0.001	0.0001	0.09	0.001	0.0002	0.002
Laguna	St8	10			500	0.012	0.0002	0.017	0.053	0.047	0.001	0.0001	0.04	0.001	0.0002	0.002
		60	40°19.300'	19°26.239'	500	0.011	0.0002	0.026	1.491	0.053	0.001	0.0001	0.04	0.001	0.0002	0.002
		120			500	0.012	0.0002	0.018	0.116	0.049	0.001	0.0001	0.043	0.001	0.0002	0.002

4.4.2 Disa veti të matjeve me teknikën ICP-OES

Në matjet me teknikën e avancuar të ICP-OES është shfaqur edhe prania e disa elementeve të rinj si mercuri etj. Ndërkohë, ecuria për metalet e trajtuara më sipër nuk pëson ndonjë ndryshim. Vërejmë se me këtë metodë, devijimet nga vlera mesatare janë më të zbutura. Matjet janë

realizuar të plota në 7- stacionet e bregut, ndërsa për stacionet e Lagunës kemi nga një vlerë për secilin stacion. P.sh. për bakrin, që trajtuam imtësisht më lart, kemi gjetur një vlerë të modifikuar të përqëndrimit, por njëkohësisht një shpërndarje më të homogjenizuar (Fig. 4.25).

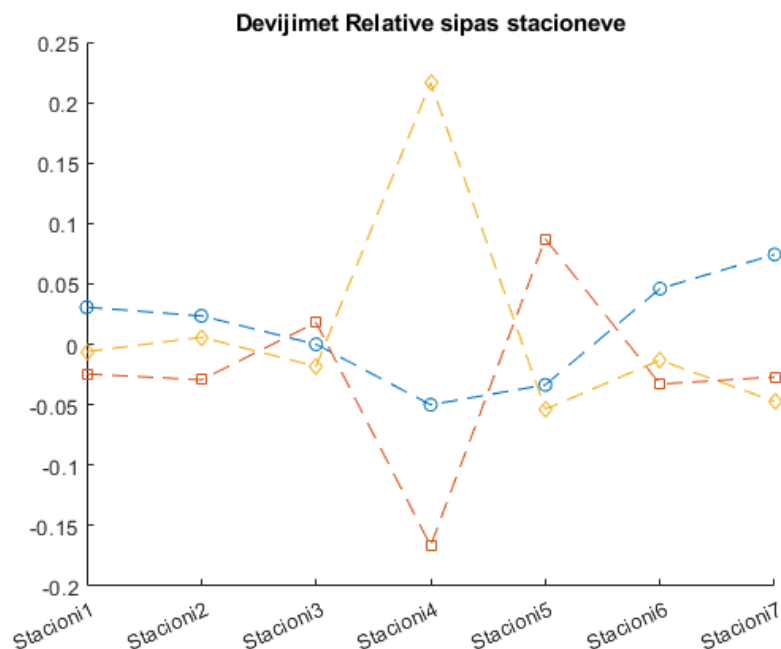


Figura 4.25: Devijimet relative për përqëndrimin e bakrit (teknika ICP-OES)

Tabela 4.19: Vlerësime statistikore për bakrin (teknika ICP-OES)

Statistikore			Empirike		
Thellësia (m)	Vlera		Vlera		Devijimi
	Mesatare	STD	Maksimale	Mesatare	
0.1	54.5	3.6194	58	54.5	2.7833
0.6	52.8333	2.7869	58	52.8333	-24.6805
1.2	55.8333	9.1086	73	55.8333	21.8972
Shtresore	60	9.36107	73	54.38887	
Kufiri i Poshtëm	51.3425	6.03221			
Kufiri i Sipërm	68.6575	20.6137			

Në përgjithësi nga matjet me teknikën ICP-OES ka rezultuar se:

- Në pikat e gjetura pa vlera (shumë poshtë pragut të teknikës FAAS) rezultojnë vlera të matshme, por brenda gabimit të matjes.
- Verifikohet një ndryshim i vogël në vlerën mesatare të njehësuar me secilën metodë studimi.

Tabela 4.20: Vlerësime statistikore për plumbin (teknika ICP-OES)

Statistikore			Empirike		
Thellësia (m)	Vlera		Maksimale	Vlera	Devijimi
	Mesatare	STD			
0.1	45.1667	8.3766	62	45.1667	4.5191
0.6	45.5	6.775	62	45.5	20.4422
1.2	43.6667	5.3541	54	43.6667	-24.9613
Shtresore	64.5	18.3621	62	44.7778	
Kufiri i Poshtëm	47.5179	11.8324			
Kufiri i Sipërm	81.4821	40.4346			

- Nuk ka ndryshime cilësore në sjelljen e përqendrimeve sipas stacioneve dhe thellësisë.

Për këto shkaqe, në vijim do të trajtojmë vetëm matjet shtesë për disa raste specifike ku, njehsimi me teknikën FAAS ka dhënë vlera jashtëzakonisht të ulta (shënuar zero në tabela).

4.4.3 Rivlerësimi i pranisë së disa metaleve me teknikën me induktim plazme ICP-OES

Në vlerësimin me metodën e plazmës kemi konsideruar madhësinë e pragut në $\mu g/kg$ ndaj si njësi kemi përdorur edhe ppb, dhe më pas njehësimin me pjesë për milion / miliardë përkatësisht ppm, ppb. Vlera e gjetur nga matja ,për ujin e detit, është shumëzuar me raportin $1000\mu g/mg$ dhe është pjestuar me $1030kg/l$ (vlera e densitetit mesatar), pra:

$$C_{\mu \frac{g}{kg}} = \frac{C_{mg \frac{g}{L}} \times 1000(\mu \frac{g}{ml})}{1030(\frac{kg}{L})} \quad (4.6)$$

Në vijim kjo shifër jep vlerën në njësi pjese për miliardë (ppb). Sipas teknikës së përdorur, pragu i matjes nga aparati është $0.2ppb$ por vetë teknika në tërësi nisur nga trajtimi i mostrës, saktësia e matjes së masës etj, çon në një prag më të lartë dhe si rregull ne shënojmë $< 1ppb$ kur vlera është në intervalin $0.2ppb - 1ppb$.

4.4.3.1 Vlerësimi i pranisë se hekurit në bregun urban të gjirit me teknikën ICP-OES.

Për shkak se matjet kanë dhënë vlera nën pragu e matjes por të pa-identifikuara saktësisht, elementet Fe, Cr, Co i trajtuam si një grup i vetëm, me teknikën FAAS. Në tabelën 4.18 rezulton se në kolonën për Fe kemi të dhëna për çdo pikë. Nga analiza statistikore fillestare vërejmë prani të ndryshme të përqendrimit të metaleve në çdo stacion, e për pasojë, mund të diskutojmë për dinamikën në të gjithë zonën e studimit (Fig. 4.26).

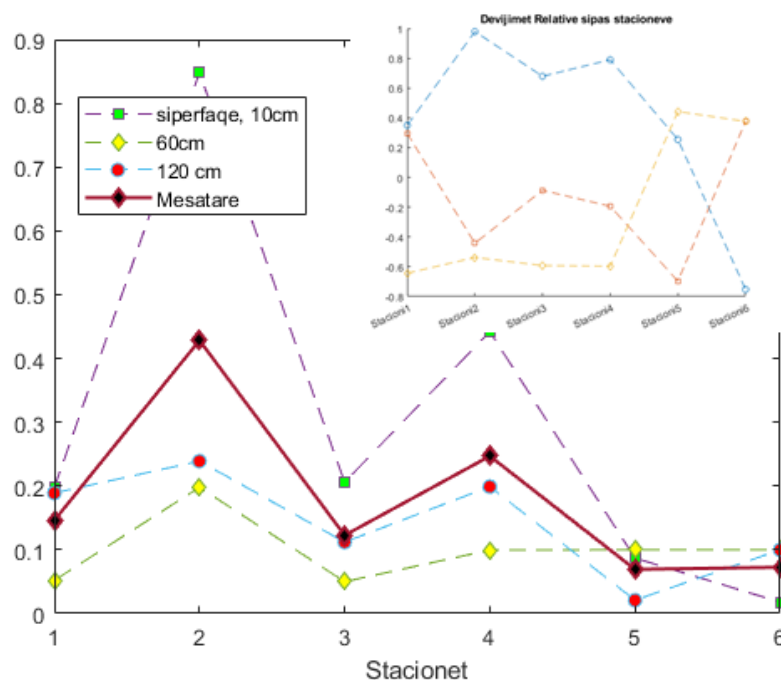


Figura 4.26: Vlerat e përqëndrimeve dhe devijimet relative të hekurit (teknika ICP-OES).

Rezultate të plota statistikore janë dhënë në tabelën 4.21. Konstatohen vlera pranë 1 në kolonën e fundit, gjë që tregon se koeficienti i kuotuar i variancës është shumë i madh për të pranuar një shpërndarje normale.

Tabela 4.21: Vlerësime statistikore për hekurin (teknika ICP-OES)

Statistikore			Empirike		
Vlera			Vlera		Devijimi
Thellësia (m)	Mesatare	STD	Maksimale	Mesatare	
0.1	0.299667	0.304895	0.848	0.299667	0.979767
0.6	0.143333	0.080201	0.848	0.143333	0.376147
1.2	0.099933	0.053681	0.198	0.099933	0.442308
Shtresore	0.180978	0.194605	0.848	0.180978	0.979767
Kufiri i Poshtëm	0.084203	0.146029			
Kufiri i Sipërm	0.277753	0.2941741			

Nga analiza e shpërndarjeve, nuk rezulton ndonjë risi, përgjithësisht sistemi i vlerave është në gjëndje heterogjene dhe vlerësimi statistikor nuk është i plotë por ka karakter orientues. Kjo shihet edhe nga vlerat e larta të devijimeve mesatare. Në paraqitjen e kombinuar të mesatareve dhe devijimeve (boxplot Fig. 4.27) shihet se, mesataret janë të afërta për çdo stacion (dhënë nga vijat e kuqe), dhe se devijimi faktik është më i madh se ai statistikor. Kjo do të thotë se, me një

signifikancë të ulët mund të presim si vlera përfaqësuese mesataren e 21 serive të të dhënave nga 7 stacionet e bllokut të parë (bregu urban).

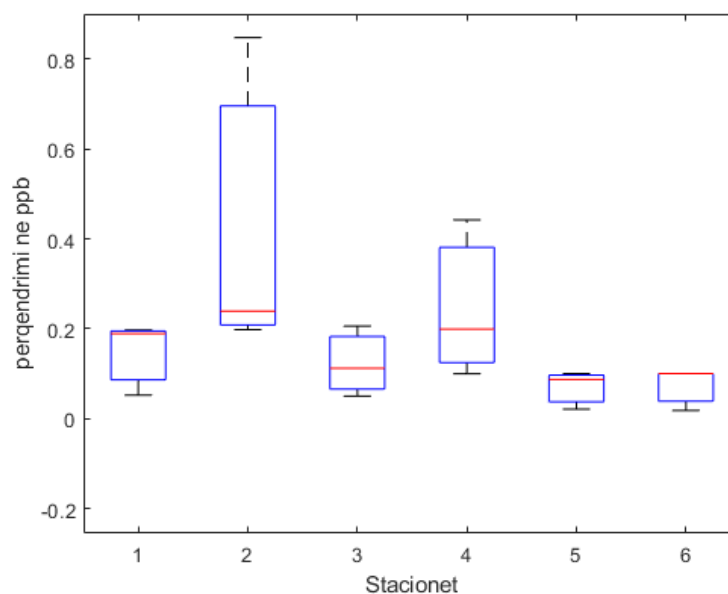


Figura 4.27: Boxplot për mesataret dhe devijimet absolute të hekurit (teknika ICP-OES).

Në këtë rast, do marrim si vlerësim më të mirë mesataren statistikore, pasi përafrimi është i mirë por me afërsinë e devijimit faktik, pasi devijimi standart për setin, e zgjedhur nën hipotezën e normalitetit, është më i vogël. Për pasojë, në lidhje me hekurin në bregun urban të gjirit të Vlorës konkludojmë se:

- Niveli i përqëndrimit të hekurit është $0.181 \mu g/L$ me kufij $[0.08, 0.27] \mu g/L$.
- Papërcaktueshmëria në matjet për hekurin mbetet e lartë, $0.19 \mu g/L$ dhe shtrihet në kufijtë $[0.146, 0.29] \mu g/L$.
- Raportet e pranueshme janë vetëm ato empirike pikësore pasi konstatohen devijime shumë të mëdha.
- Në ujërat detare sipërfaqësore konstatohen vlera të lokalizuara, por në nivele relativisht të mëdha që mendohet se lidhen me derdhjet lokale (burime antropogjene).

4.4.3.2 Vlerësime të nivelit të përqëndrimit të kromit me teknikën ICP-OES.

Me të njëjtën mënyrë janë ri-parë tregimet për kromin (Fig. 4.28). Metali është në nivele të ulta përqëndrimi ndërsa në një stacion në thellësi është konstatuar një nivel i lartë. Ky stacion (St2) është në skajin jugor të pyllit të Nartës dhe fakti, që në thellësi është gjetur vlerë e lartë dhe e izoluar, si dhe nga fakti se në të gjitha kuotat vlera është e ngjashme më të tjerat na çon

në konkluzionin se kemi të bëjmë me një outlier i cili nuk duhet përfshirë në llogaritje.

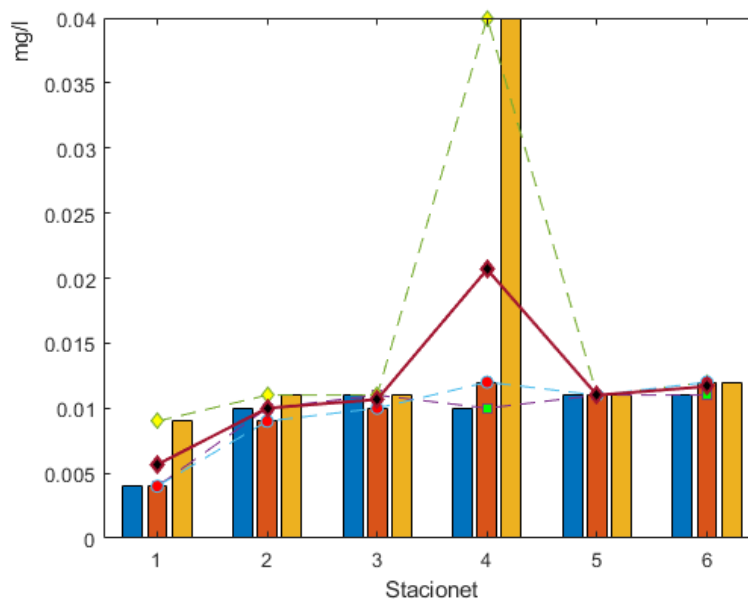


Figura 4.28: Histograma e përqendrimit të kromit në mg/l (teknika ICP-OES).

Tabela 4.22: Vlerësime statistikore për kromin (teknika ICP-OES)

Statistikore			Empirike		
Thellësia (m)	Vlera		Vlera		Devijimi
	Mesatare	STD	Maksimale	Mesatare	
0.1	9.5	2.7386	11	9.5	0.979767
0.6	9.6667	3.0111	11	9.6667	0.376147
1.2	15.6667	11.961	40	15.6667	0.442308
Shtresore	11.6111	7.46079		9.9	2.4
Kufiri i Poshtëm	7.90095	5.59848			
Kufiri i Sipërm	15.3213	11.1848			

Në rezultatin përfundimtar në tabelën 4.22 kemi paraqitur vlerat statistikore duke përfshirë outlierin, ndërsa për vlerën mesatare empirike $9.9\mu g/l$ dhe devijimin korrespondues ky outlier është hequr. Kjo duket nga vlera maksimale prej $40\mu g/l$, që arrihet në një kuotë të vetme. Fakti që për këto kategori jemi e pragun e matjes (d.m.th. në nivele shumë të ulta) na kufizon për të vijuar me analiza të tjera sasiore.

4.4.3.3 Vlerësime të nivelit të përqendrimit me teknikën ICP-OES.

Edhe në analizën për nikelin me teknikën e dytë (ICP-OES), u identifikua prania e tij në të gjitha stacionet. Në përafrimin shtresor që studiuam, devijimet relative janë në diapazonin

absolut $[0, 40\%]$ edhe pse relativisht të mëdha nuk janë mjaftueshme për të referuar një farë johomogjeniteti për nikelin.

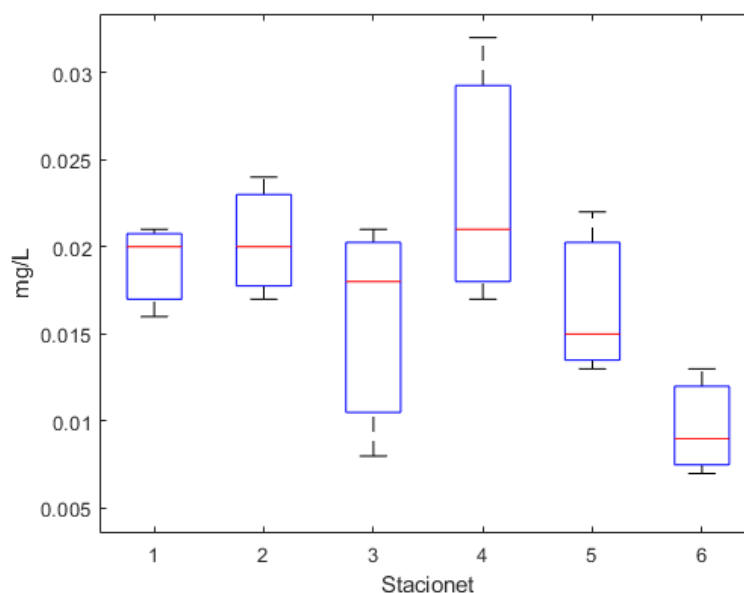


Figura 4.29: Boxplot për mesataret shtresore të nikelit (teknika ICP-OES)

Në një analizë të devijimeve e paraqitur nëpërmjet boxplot (Fig. 4.29), rezulton se përafrimi i mesatares statistikore nuk është shumë i lartë. Kështu, mesataret në kolonë (nga 0 – 120cm) janë të përafërta, sikurse duket nga linjat e kuqe në boxplote, ato luhaten midis $0.01 - 0.02 \text{ mg/l}$.

Tabela 4.23: Vlerësime statistikore për nikelin (teknika ICP-OES).

Statistikore			Empirike		
Thellësia (m)	Vlera		Vlera		Devijimi
	Mesatare	STD	Maksimale	Mesatare	
0.1	19.8333	8.4242	32	19.8333	0.371429
0.6	18	3.2249	32	18	0.344828
1.2	14.5	5.4681	21	14.5	-0.01639
Shtresore	17.4444	6.15699		17.44443	
Kufiri i Poshtëm	14.3826	4.62013			
Kufiri i Sipërm	20.5062	9.23021			

Devijimi mesatar për nikelin nuk është shumë i madh, (Tab. 4.23) me përjashtim të dy stacioneve, por sidoqoftë ky devijim paraqitet i moderuar brenda kufijve 0.01 mg/L . Gjithashtu, edhe devijimi standart është i moderuar. Në këto kushte, interpretimi dhe raportimi statistikor

është i pranueshëm dhe mund të flasim për përqëndrim në gjithë bregun. *Niveli i nikelit është në rendin me mesatare $17.44\mu\text{g}/\text{L}$ në kufij më të përgjithshëm luhatet midis $[14.383, 20.61] \mu\text{g}/\text{l}$ dhe me devijim $0.37 \pm 0.002\mu\text{g}/\text{L}$.*

4.5 Vështrim krahasues midis pranisë së metaleve në mjedisin lagunor dhe atë bregdetar.

Në serinë e matjeve me të dy teknikat kemi konstatuar se, ka ndryshime të shënueshme mbi prezencën e metaleve të rënda midis mjedisit lagunor dhe bregut të hapur të gjirit të Vlorës. Fillimisht, ne konstatojmë se janë gjetur një numër më i vogël kampionesh me vlera të matshme. Megjithatë ne i kemi eliminuar në seritë e paraqitura, pasi nuk janë konfirmuar me të dy teknikat matëse. Një ndër metalet e testuar, për të cilin nuk janë evidentuar ndryshime në intervale të pranueshme, është hekuri. Ne e paraqesim me vlerë “zero” ose “*mungesë matje*” për zonën e bregut. Ndërkohë, rezulton se në lagunë kemi marrë nivele të analizueshme të këtij metali. Nga pikëpamja morfologjike, zona lagunore ndryshon me atë bregdetare. Në lagunë, thellësia është më e ulët dhe zona konsiderohet me një dalje. Ndërkohë nuk kemi rrjedha të qëndrueshme, të ngjashme me ato që komentuar në rastin e vijës së bregut. (Fig. 4.30).



Figura 4.30: Pamje e mjedisit ujor në Lagunën e Orikumit

Dalja në det është me përmasa dhe thellësi të vogël, gjë që bën të vështirë komunikimin e vrullshëm të rrjedhave. Ne kemi konsideruar veçanërisht krahasimin midis dy sistemeve gje-

ofizike, ujërave të bregut të gjirit me komunikim të lirë me rrymat detare dhe rrjedha anësore, dhe ujërat e lagunës, që janë jo fort të ndikuara nga rrjedhat e mëdha detare duke luajtur rolin e një mikrobaseni.

4.5.1 Specifika të gjetjes së hekurit në mjedisin Lagunor

Në lagunë, matjet kanë konfirmuar prezencën e hekurit. Niveli i tij është gjetur shumë i lartë dhe i pa-ndikuar nga kufiri i teknikës matëse. Përkatësisht, ka rezultuar se, në këtë zonë niveli i tij shkon nga 0.003 deri në 0.016 mg/L , gjë që tregon se ka një heterogjenitet shumë të lartë të këtij elementi në mjedis. Nga stacioni në stacion ndryshimet janë të mëdha edhe pse diferenca në hapësirë (distanca gjeometrike) nuk është shumë e madhe, (Fig. 4.31). Duke analizuar boxplotin 4.32 e gjetjeve për hekurin, nuk kemi kaluar në verifikime të tjera të tipit gjysëm statistikore pasi, kemi të bëjmë me vlera shumë të larta devijimesh për t'i pranuar si vlera mesatare. Megjithatë, në një stacion mostrimi (në të tre kuotat) kemi marrë rezultate të nivelit gjurmë, që përkojnë me pragun e matjeve, dhe si të tilla nuk i kemi paraqitur si vlera. Rrjedhimisht këtë element në lagunë e kemi trajtuar në veçanti. Nga matjet, pavarësisht numrit të ulët të stacioneve të mostrimit dhe statistikës mesatarizuese sipas thellësive (në të 3 kuotat), aritmetikisht vlera mesatare është paraqitur si në tabelën 4.24.

Tabela 4.24: Vlerësime statistikore për hekurin (teknika ICP-OES).

Mesatare	Devijmi	Indeksi i variancës
0.008651667	0.005002117	0.578168047

Duke u nisur nga niveli i lartë i indeksit të variancës (~ 0.6) nuk kemi vijuar me përafrimet mesatarizuese (simulimi gaussian me mesataren dhe deviancë). Ky heterogjentitet i lartë nuk mund të lidhet me burime ndotëse të vazhduara pasi me kalimin e kohës dhe në mungesë të rrymave ujore intensive, përqëndrimi do duhej të ishte ekuilibruar ose gradienti i tij do duhej të ishte stabilizuar. Në pamje të parë nuk rezulton ndonjë ecuri gradienti, por këtë nuk mund ta pohojmë matematikisht, për shkak të numrit të vogël të kampioneve.

Në mënyrë të përmblodhur konkludojmë se:

- në ambjentin e mbyllur të lagunës mostrat paraqesin heterogjenitet të lartë. Ky fakt mund të lidhet me mbetjeT lokale organike apo me burime të tjera të izoluara.
- niveli mesatar i përqëndrimit të hekurit është rreth 0.0087 mg/L .

Niveli shumë i ulët, që ka rezultuar në matjet përgjatë bregut, që ne i raportojmë si vlera “*që mungojnë*” në serinë e matjeve, mbështet idenë se origjina e komponimeve kimike prej nga e ka filluesën prezencën e hekurit duhet të ketë natyrën e një “*burimi lokal*”. Ndërkohë, fakti që gjeografikisht pranë stacioneve St3 dhe St4 ka rrjedha sipërfaqësore dhe niveli është i ulët, do të thotë se prurjet anësore në lagunë nuk e rritin nivelin e hekurit, pra mbështesin idenë se, burimet janë lokale dhe me origjinë të palidhur me rrjedhat.

Kështu, ne konkludojmë se, mundësia më e pranueshme është që komponimet e hekurit të gjetura në këto matje të kenë origjinë hedhjet dhe derdhjet me përmbajtje organike ose antropogjene. Nisur nga shtrirja jo e madhe e zonës ku janë kryer këto matje, mund të konsiderojmë se heterogjeniteti, sikurse shihet nga indeksi i lartë i variancës, është imponuar nga dy vlerat e stacioneve skajore ndërsa në pjesën qendrore varianca është më e ulët.

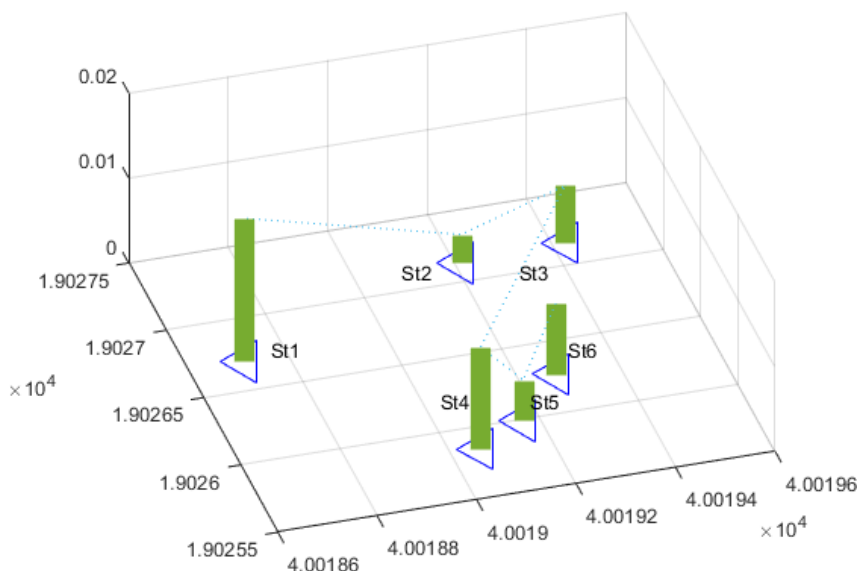


Figura 4.31: Gjeografia e shpërndarjes së stacioneve në lidhje me përqëndrimet e hekurit në lagunë.

Në këtë këndvështrim, dy burimet potenciale lokale pranë skajeve gjeografike janë edhe kriteret e variancës së lartë, e për pasojë këtu vlera e vërtetë për pjesën e brendshme nuk duhet të jetë më e lartë se mesatarja e gjetur aritmetikisht. Po kështu, edhe vetë varianca për pjesën e brendshme është më e ulët se varianca e njehësuar, duke përfshirë vlerat e skajeve gjeografike. Megjithatë, këto gjetje i raportojmë si vlera reference dhe konkludojmë se përmbajtja e hekurit në mjedisin e brendshëm të lagunës përfshihet në kufijtë $0.00865 \pm 0.005 \text{ mg/L}$.

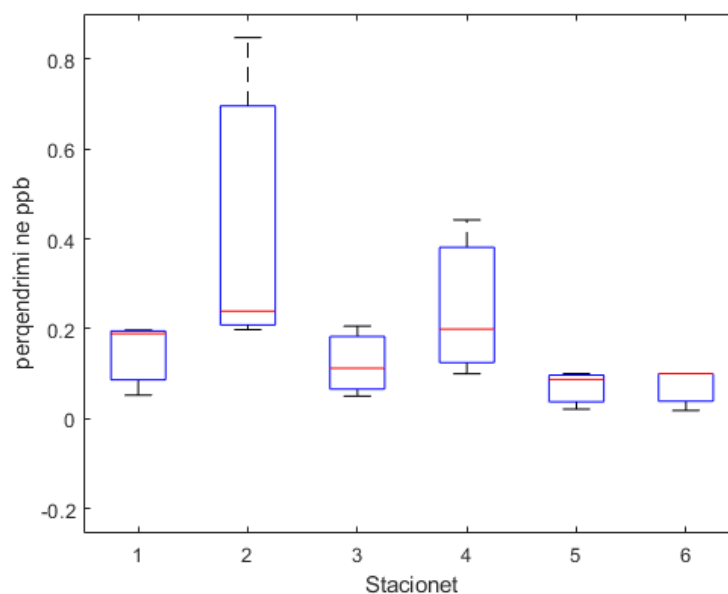


Figura 4.32: Boxplot për mesataren dhe devijimet relative të hekurit në lagunë.

Duke konsideruar faktin se matjet janë në afërsi të pragut të dedektimit, vlerat i referojmë si orientuese me cilësi të reduktuara përfaqësuese. Por, duke patur parasysh se gjetjet në bregun e hapur kanë konkluduar në vlera më të ulta, pranojmë që në lagunë kemi identifikuar praninë e hekurit në nivele të kategorisë shumë të ulët ose nivele gjurmë.

4.5.2 Evidencë e prezencës së metaleve Pb, Cu, Cd në lagunë.

Nga matjet ka rezultuar se, indeksi i variancës për të gjithë elementet është shumë i lartë dhe për pasojë matjet në këtë rast kanë karakter vetëm cilësor ndërsa, raportimi është bërë në kuadër aritmetik apo nërmjet matjeve pikësore. Në këtë punim, nuk kemi evidencë të plotë të pellgut lokal ujëmbledhës, por vetëm efekte të ujërave të pastra, që vijnë në rrugët mbitokësore dhe nëntokësore kanë një ndikim të konsiderueshëm në përbërjen e ujit. Në analizën empirike statistikore ne shohim se indeksi i variancës për Cu është i lartë (rreth 0.86), ndaj matjet për këtë element janë referuar si vlera pikësore dhe jo përfaqësuese (Fig. 4.33).

Konstatohet se për Cu dhe Pb, niveli i përqëndrimit i mesatarizuar sipas matjeve pikësore është pranë kufirit të matjes ndaj edhe në këtë rast vlerësohet se prania e këtyre elementeve është në nivele shumë të ulta. Ne mund të marrim si vlerë reference, vlerën më të lartë në pamundësi për të identifikuar një mesatare statistikore, por përsëri kemi të bëjmë me vlerë të ulët të përqëndrimeve. Ndërkohë për kadmiumin kemi gjetur indeks variance të arsyeshëm, 0.2 gjë që flet për një matje të pranueshme dhe mund të diskutojmë në mënyrë të përafëruar, (Tab. 4.25).

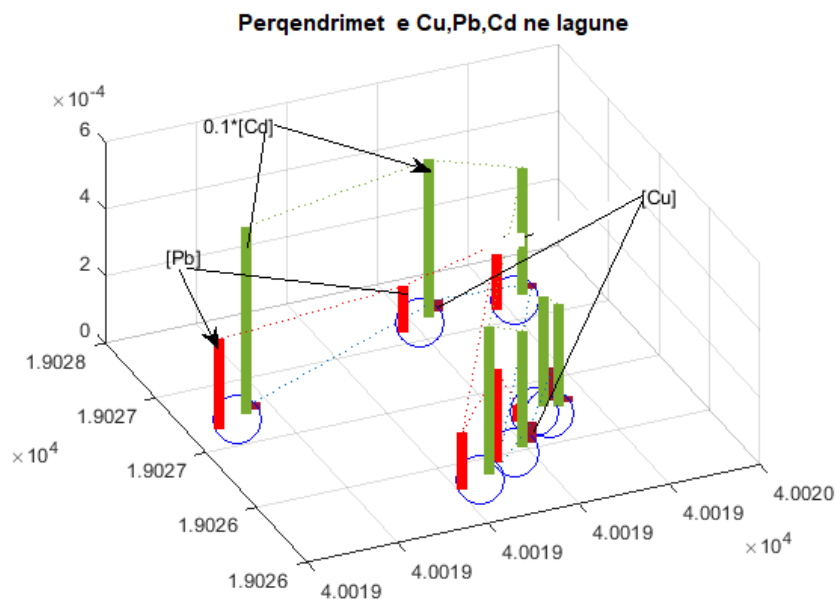


Figura 4.33: Niveli i përqendrimeve për metalet: Cu, Pb, Cd në lagunë

Tabela 4.25: Vlerësime statistikore të përqendrimit të kadmiumit në Lagunë

Përqëndrimi Cd				
		Matjet	Kufirimi i Poshtëm	Kufiri i Sipërm
Sipas matjeve pikësore	Mesatare	0.00445	0.00368414	0.00521586
	Devianca	0.0008281	0.000533619	0.00182352
Llogaritur (raportimi)	Optimumi inferior i mesatares	0.00362191	Limi i poshtëm i mesatares	0.00186062
	Optimumi superior i mesatares	0.0052781	Limi i sipërm i mesatares	0.00703938

Duke llogaritur deviancën dhe mesataren nga matjet tona, kemi një orientim për vlerat përfaqësuese. Kështu, duke pranuar se vlerat e gjetura i përkasin një shpërndarje normale që tregohet në figurën 4.34 duket se është devijuar vetëm në një vlerë, sepse kemi derivuar kufijtë optimalë ($x_{mes} \pm \sigma(x)$) dhe ato më të gjerë i marrëm duke mbivendosur maksimumet dhe minimumet e mesatareve dhe deviancave. Si përfundim konkludojmë se:

- vlera mesatare e përafërt për përqëndrimin e Cd në lagunë është në kufijtë $[0.0036, 0.052] \text{ mg/L}$.
- kufijtë e sipërm dhe të poshtëm për vlerat mesatare shtrihen në intervalin $[0.00186, 0.0070] \text{ mg/L}$.

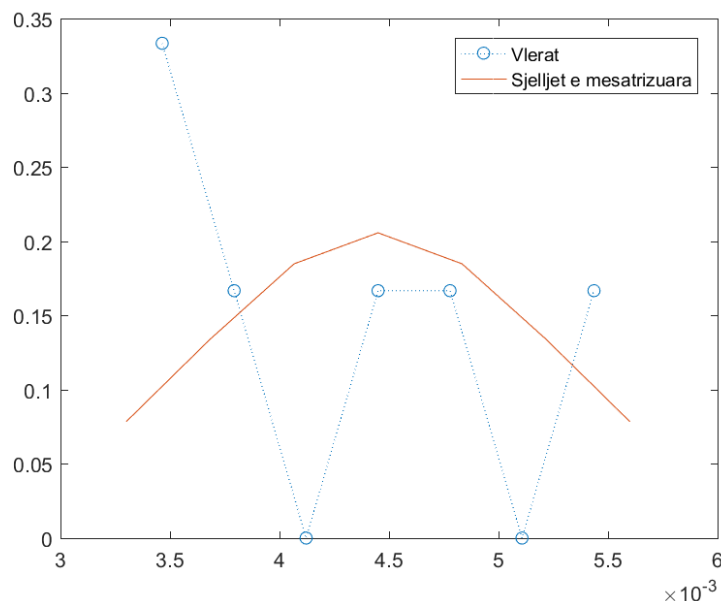


Figura 4.34: Niveli i përqendrimit për kadmiumin në Lagunë

4.5.2.1 Evidenca krahasuese për metalet në breg të hapur dhe Lagunë

Në vijim nga një evidencë krahasuese, konkludojmë se:

- për bakrin dhe kadmiumin mesatarja e gjetur në stacionet e bregut të gjirit është më e madhe se ajo e gjetur në lagunë; (raportet respektive janë 1110.24 dhe 3.18)
- mesatarja e përqendrimit të plumbit është gjetur më e lartë në lagunë, përkatësisht 3.5 herë për kuotën 10cm (ujërat sipërfaqësorë)
- deviancat relative për bakrin dhe kadmiumin janë më të ulta, respektivisht në raporte 0.22 dhe 0.79 ndërsa për plumbin raporti i deviancës relative është 1.43.
- Ecuritë e përqendrimeve të metaleve ndryshojnë në raport me njëri-tjetrin.

Në këtë kuadër, mund të diskutojmë vetëm në nivel empirik dhe faktik, pa mundur një krahasim analitik e statistikor. Megjithatë, duhet konsideruar se në pjesën e bregut të lirë diksutimi ka qenë më i detajuar. Kështu, vërehet menjëherë se të tre elementet e matur në lagunë janë me heterogjenitet më të lartë. Nga gjetjet mbi nivelet e përqendrimit të metaleve të rënda, konstatohet një ecuri të ndryshme në lagunë dhe në det. Sjellja ndryshon në raport me ecurinë në breg (Fig. 4.35). Kështu, për bakrin haset një ecuri në të kundërt dmth, në serinë e stacioneve të fiksuara fillimisht pa ndonjë pëqasje fizike, por me një referim gjeografik dhe gjeo-hidrologjik, rezulton se merr vlerat maksimale në skajet dhe vlera minimale në pjesë të brendshme të zinx-

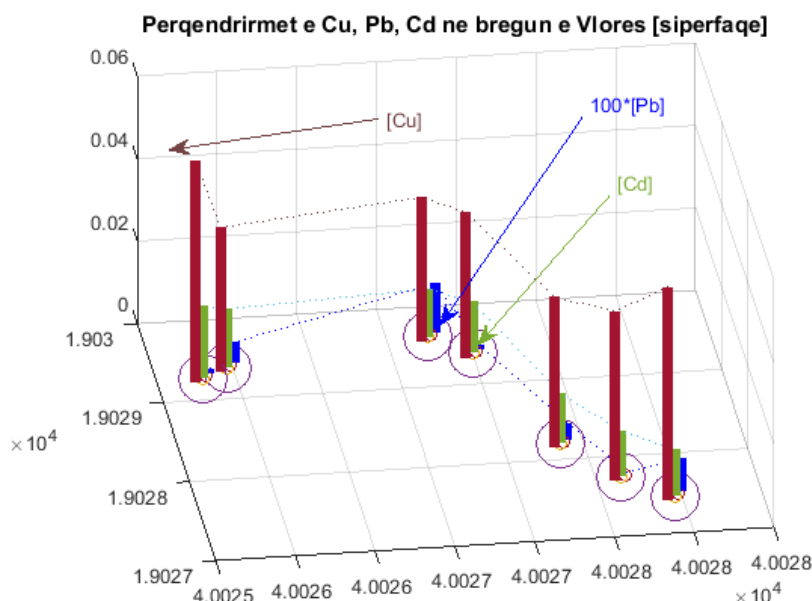


Figura 4.35: Nivelet e përqendrimeve të metaleve: Cu, Pb, Cd në zonën e bregut.

hirit të stacioneve, dmth në zonën urbane të qytetit. Ndërkohë plumbi, paraqet luhatje në vlerat e përqendrimeve, në zinxhirin e stacioneve St1-St8, duke marrë vlera rreth një mesatareje. Kadmiumi është më shumë i stabilizuar rreth një vlerë të mesatarizuar. Në këtë vështrim, mund të konkludojmë se ecuritë e përqendrimeve në lagunë dhe në bregun e hapur ndryshojnë dukshëm për secilin metal.

Duke ndjekur ecurinë cilësore të përqendrimit të bakrit dhe kadmiumit në bregun e hapur, ne shohim pak a shumë një ruajtje të proporcionalitetit. Kjo mund të ndodhë nëse origjina parësore e komponimeve bartëse është e njëjtë ose në faktorët ndikues janë të të njëjtit tip. Në këtë rast, “tipizimi” ndahet në lokal dhe global dhe për dy elemente të referencës sonë, faktorët globalë duket se janë dominues. E njëjta gjë nuk mund të pohohet për plumbin. Dy elementet e parë kanë ngjashmëri më të madhe me origjinë faktorët globalë, ndërsa përqëndrimi i plumbit duhet të lidhet me burime lokale. Duke iu rikthyer vlerave të gjetura në lagunë dhe në breg, vërejmë se ndryshimi është i shumfishtë, gjë që duhet të lidhet edhe me procese sekondare në ujërat e lagunës, që e bëjnë praninë e radikaleve të lira shumë të vogël deri në nivelin e gjurmëve.

Për këto shkaqe ne konkludojmë se matjet për Lagunën kanë raportuar ndryshime shumë të mëdha për bakrin ndaj nuk duhen konsideruar, ose duhet analizuar tërësia e proceseve kimike që mund të kenë ndikuar në ndryshimin fiktiv të pranisë së këtij metali. (Tab. 4.26).

Për metalet Pb dhe Cd ka rezultuar se matjet japin vlera të pranueshme dhe përqëndrimi i tyre

në breg dhe lagunë është i krahasueshëm. Përkatësisht në gjejmë se:

- Plumbi haset me përqëndrim më të lartë në lagunë se në breg(raporti është rreth pesë herë më i lartë në lagunë se në det të hapur). Kjo duhet të lidhet me praninë e mbetjeve organike të cilat nuk mund të lëvizin lirshëm në masën ujore të lagunës.
- Raporti i indeksve të variancës është rreth 2.4, gjë që lidhet me herogjenitetet e gjetura në stacionet përgjatë bregut të gjirit të Vlorës.
- Kadmiumi është me përqëndrim më të lartë, afërsisht sa dyfishi i vlerave të përqëndrimit në rastin e ujërave të bregut.

Tabela 4.26: Statistika krahasuese e matjeve për Cu, Pb dhe Cd në breg të hapur dhe Lagunë

Metale të gjetura në të dy zonat e studimit mbi pragun e gabimit të matjes					
Përqëndrimi në ujërat sipërfaqësore në mg/L					
Gjiri i Vlorës (Stacionet)	Gjerësia gjeografike	Gjatësia gjeografike	Cu	Pb	Cd
St1	40°27.952'	19°27.461'	0.0517	0.00008	0.0113
St2	40°27.664'	19°27.739'	0.0411	0	0.0111
St3	40°27.358'	19°28.195'	0.0367	0.00004	0.0122
St4	40°27.002'	19°29.384'	0.0353	0.00001	0.0124
St5	40°26.760'	19°29.616'	0.035	0.00012	0.0117
St6	40°25.464'	19°29.389'	0.035	0.00005	0.0142
St7	40°25.288'	19°29.271'	0.05394	0.00001	0.0175
St8	40°19.300'	19°26.239'	0.00002	0	0.0031
Mesatarja			0.036095	0.0003875	0.0116875
Devijimi Mesatar			0.016439551	4.32394E-05	0.00405513
Raporti: Devijim/Mesatare			0.455452299	1.115854632	0.34696329
Përqëndrimi në ujërat sipërfaqësore në mg/L					
Laguna e Orikumit (Stacionet)	Gjerësia gjeografike	Gjatësia gjeografike	Cu	Pb	Cd
St9	40°19.274'	19°26.268'	0.0001	0.00005	0.0033
St10	40°19.167'	19°25.991'	0.00006	0.00028	0.0035
St11	40°19.059'	19°25.844'	0	0.00017	0.0044
St12	40°19.426'	19°27.155'	0.00002	0.0002	0.0038
St13	40°19.214'	19°27.135'	0.00004	0.00014	0.0047
St14	40°18.713'	19°26.701'	0.00002	0.00027	0.0056
Mesatarja			0.00004	0.000185	0.00421667
Devijimi Mesatar			3.57771E-05	8.59651E-05	0.0008612
Raporti: Devijim/Mesatare			0.894427191	0.464676266	0.20423732
Raporti Mes Gjiri i Vlorës/ Lagunë			902.375	0.209459459	2.77173913
Raporti: Dev Gjiri i Vlorës/ Lagunë			459.4994122	0.502987403	4.70869726
Raporti: Dev Relativ. Gjiri i Vlorës/ Lagunë			0.509211151	2.401359212	1.69882411

Kapitulli 5

Specifikat e metaleve të rënda në ujërat bregdetare dhe në lagunë

Njohja e gjendjes së përgjithshme të pranisë të “lëndës së hua” metalore në ujin e detit për zonën e studimit, mund të përmbledhet në rastet e përgjigjeve për pyetjet kërkimore, në shtjellime shtesë apo plotësuese si dhe raporte numerike-faktike të përqëndrimit për secilin metal në secilën pikë, në zonat me homogjenitet relativ. Përkatësisht, gjetjet e mësipërme identifikojnë:

- ★ Pranimë absolute të metaleve, sikurse është evidentuar nga vlerat e gjetura dhe rezultati i krahasimit me normalet apo me standartet, si dhe mbi prezencën e tyre në kufijtë e ndotjes.

Këto raste identifikohen nga përqëndrimi i grimcave i shprehur në mg/l apo pjesë për milion/miliardë (ppm ose ppb). Ujërat e vlerësuara si të pakontaminuara kanë përqëndrime në intervalin 4-29 ppm [4]. Po kështu, në literaturën dhe në sistemet rregullatore mjedisore, është njohur përqëndrimi molar si njësi matëse dhe kontrolluese. Nga përfundimet e studimeve të mëparëshme rezulton se, ndotësit me bakër vlerësohen si ndër më kryesorët në brigjet detare, ku përqëndrimi molar varion nga $0.0004\mu M$ në $1.6\mu M$ [125]. Direktivat standarte të EQC (EQS - *Environmental Quality Standard*) kanë përcaktuar si nivel bazë të ndotjes me bakër, përqëndrimin molar prej $0.08\mu M$ [141]. Kontaminimi me bakër nuk është i drejtpërdrejtë, por nëpërmjet gjenerimit të ROS (*Reactive Oxygen Species*) [142]. Këto substanca, në përqëndrime të larta të elementit bakër dëmtojnë sistemet ndërtuese në organizmat e gjallë ku përfshihen: proteinat, lipidet dhe ADN [125].

Specifika të zonës dhe sistemit fizik të matjes janë kryesisht: marrëdhëniet relative midis vlerave të përqëndrimit, identifikimi i drejtimeve (kahut) të ndryshimeve, hulumtimi për ligjësi të fshehura, marrëdhënie lokale, prezenca e burimeve si dhe lokalizim-identifikim i tyre.

5.1 Niveli i pranisë së elementeve metalore në bregun e Gjirit të Vlorës

Bregu i Gjirit të Vlorës karakterizohet nga një shpërndarje heterogjene e përbërjeve të metaleve të rënda, megjithëse nuk rezulton që vlerat e gjetura të përfshihen në zonën kritike. Për qëllim studimi, metalet i grupojmë në:

- ★ Grupi i metaleve me përqëndrim të shënueshëm. Këto metale si: bakri, kadmiumi, mangani, nikeli dhe plumbi janë identifikuar në të gjithë vijën bregdetare. Ato karakterizohen nga një densitet shpërndarjeje të identifikueshëm edhe pse jo stacionar. Mesatarisht, përqëndrimi në këtë grup varion nga $10 - 100 \mu\text{g/l}$ ($10 - 100 \text{ppb}$) dhe në këtë rast matjet e kryera me teknikën FAAS janë më të efektshme (Fig. 5.1).
- ★ Grupi i metaleve me përqëndrim të ulët. Për këto elemente vlerat e përqëndrimeve janë të ulta, shpesh nën kufirin e metodave standarte dhe për pasojë nuk karakterizohen nga densitete shpërndarjeje të identifikueshme. Prania e tyre konstatohet nëse, teknika e përdorur ka një saktësi të lartë, si rregull poshtë nivelit $\mu\text{g/l}$ apo ppb . Për grupin e dytë, matjet e kryera me teknikën FAAS mund të mos japin rezultate sasiore, prandaj matjet duhen kryer me teknika me saktësi më të lartë, në nivele të 1ppb (Fig. 5.1).

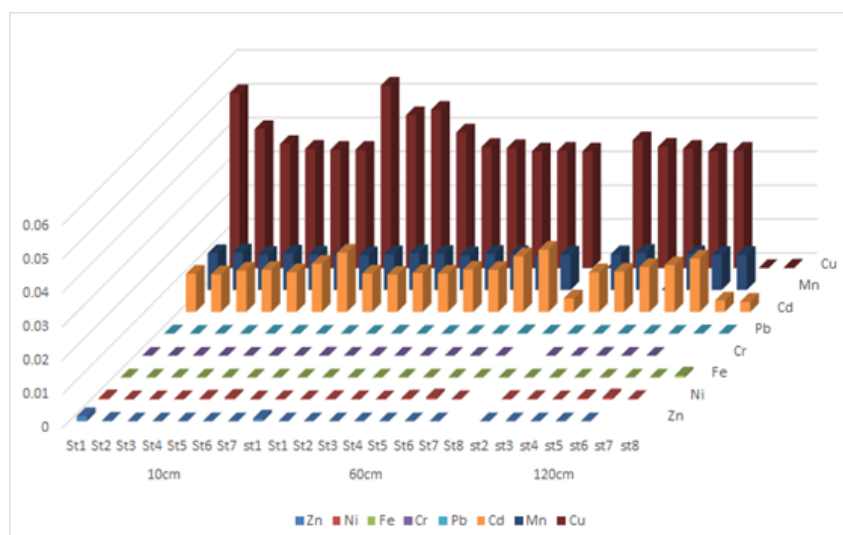


Figura 5.1: Nivelet e përqëndrimit të metaleve të rënda sipas grupimeve kryesore

5.1.1 Disa specifika të matjes dhe të vlerësimit.

Siç parashtruam edhe më lart, ne nuk kemi optimizuar teknikën e kampionimit (gridding) dhe nuk kemi realizuar një kampionim për analiza shumë dimensionale. Matjet e kryera në kushtet e një kufizimi buxhetor/kohor (të cilat realizohen në kushtet e një projekti), relativisht nuk janë të mjaftueshme për të ofruar elemente të mbështetura të modelimit, që do mbyllte studimin e thelluar për zonën dhe fenomenet karakteristike. Megjithatë, na rezultoi se ndarja empirike bazuar në konsiderata paraprake të zonës, në pjesën e bregut urban dhe pjesën larg bregut urban (në zonë të mbyllur në kuptimin e rrjedhave) është përgjithësisht e mbështetur. Në një studim më të detajuar rekomandohet vlerësimi dhe matja në konsideratën e dy mjediseve të ndryshme.

5.1.1.1 Kampionimi hapësinor dhe kriteri përfaqësues. Vlerat e veçanta.

Përgjithësisht, ecuria lineare përgjatë bregut paraqet një sjellje me trend, që me matjet e disponuara, na mundësoi evidentimin e drejtimeve karakteristike të vlerave përfaqësuese si dhe burimeve potenciale. Kjo sjellje është më tipike për metalet me përqëndrim të lartë. Gjithashtu, ekziston gjithmonë një dallim midis përqëndrimeve në kuota të ndryshme por, gjeometria e stacioneve dhe kuotave nuk lejon studim më të thelluar. Matjet janë kryer në kuotë sipërfaqësore dhe për pasojë dimensionin vertikal, praktikisht, nuk mund të konsiderohet si variabël në këto matje. Pavarësisht kësaj, ndryshimet midis shtresave ujore diktojnë së paku efektin e burimeve të përgjithshme si p.sh. *atmosferën*. Megjithatë, rezultoi se një përafrim më i mirë ishte caktimi i kolonës deri në 120 cm si një shtresë më vete dhe gjithë matjet konsiderohen si elemente të zgjedhjes (*sampling*).

Ne testuam radhazi kriterin e rastësisë (*randomness*) apo normalitetin e vlerave, i cili si rregull rrëzon supozimin se “*sistemi është i homogjenizuar dhe shpërndarja e vlerave është normale*”. Në këtë kuadër, raportimi më i saktë është ai pikësor dhe nuk mund të identifikohet një vlerë përfaqësuese në kuptimin statistikor. Kështu, përdorimi i shpërndarjeve jo stacionare mundëson njohjen e gjendjes faktike, pavarësisht se testet rrëzojnë normalitetin në çdo rend të sig-nifikancës. Përkatësisht, q-Gaussianet kanë potencialin e matjes së drejtpërdrejtë të jo stacionaritetit. Bazuar në këtë këndvështrim, prania e metaleve apo grimcave të huaja në ujë rezulton si një “miks” q-Gaussianesh me qëndërzim (q-mesatare) në -0.0130 , me parametra stacionariteti përkatësisht 1.3492 dhe 1.3497 . Përafrimi me q-Gaussianin e vetëm jep vlerën $q = 2.822$. Duke iu referuar kushtit të stacionaritetit, në mënyrë strikte $q > 5/3$, nuk mund të identifikohet një shpërndarje e qëndrueshme (Fig. 5.2). Si rrjedhim:

- * Prania dhe niveli i përqëndrimit të metaleve të rënda, në përafrimin akumulativ, si lëndë e huaj, është një proces dinamik dhe i pa homogjenizuar.

Në këtë përafrim, mesatarja e përqëndrimit të lëndës së tretur me katione metalike është $23\mu g/l$ ose $22.33\mu g/kg$, gjë që përkon me $22.3ppb$. Devijimi statistikor është i papërcaktuar, por atë mund ta konsiderojmë nga vlera e mesatares aritmetike të lëndëve të tretura metalike e cila është $13.2\mu g/l$ ose $12.8\mu g/kg$ ($12.8ppb$). Nga ky këndvështrim, uji nuk rezulton i ngarkuar me ndotje, por në të njëjtën kohë nuk mund të pohojmë se është i pastër (në kuptimin e mospranisë së niveleve të shënueshme të ndotjes). Devijimi aritmetik është i lartë: $15.7\mu g/l$ ose $15.2\mu g/kg$ që ekuivalentohet në $15.2ppb$. Ky rezultat është i qartë duke qënë se shpërndarja e gjetur nuk

është stacionare dhe karakterizohet nga një devijim i madh. Sistemi paraqitet më dinamikë dhe përmban burime pikësore me fuqi të dobta emetuese.

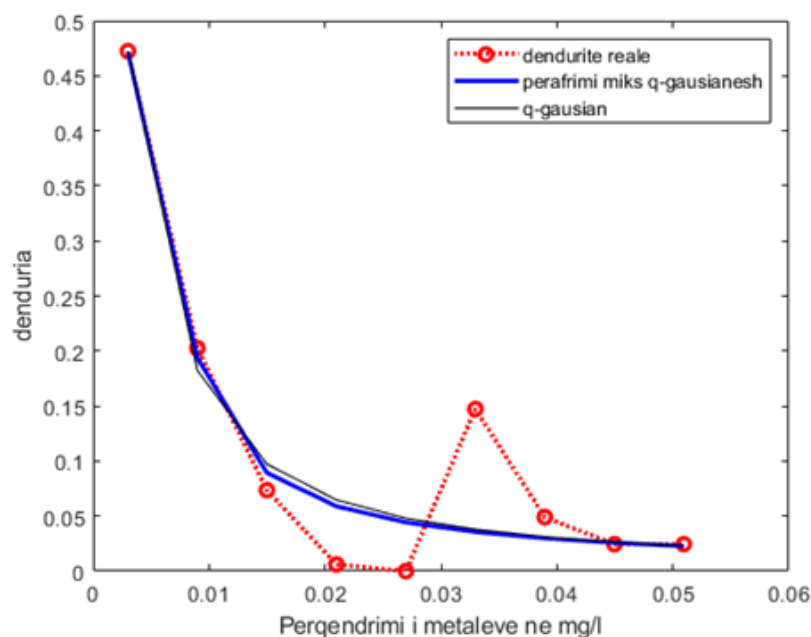


Figura 5.2: Shpërndarja e pranisë akumuluese e metaleve në ujë

5.1.1.2 Analiza për outlier individual dhe burime të përbashkëta.

Nga analizat, u konstatuan se, katër nga metalet e studiuar kanë përqëndrime më të larta, se vlera $15.4\mu\text{g/l}$ ($14.951\mu\text{g/kg}$) dhe devijim standart prej $17.48\mu\text{g/l}$. Shpërndarjet e këtyre vlerave nuk janë stacionare dhe, për pasojë, një përgjigje më e saktë është se këto gjetje janë të nivelit pikësor. Në kuptimin statistikor, sikurse evidentohet nga të dhënat e tabelës 5.1, disa nga vlerat janë të tipit *outlier*. Këto të dhëna janë njehësuar në mënyrë empirike, bazuar mbi kuartilet pra, pa supozuar se përqëndrimet përkatëse i përkasin ndonjë shpërndarje. Në pikat ku identifikohen *outlier* duhet pritur një burim lokal, me kushtin që, të jenë kryer matje të plota dhe të mjaftueshme. Në tabelën 5.1, rezulton se asnjëra nga seritë e matjeve të bakrit, kadmiumit dhe manganit nuk përmbajnë *outlier*. Kjo do thotë se, në këto seri, nuk mund të ekzistojnë burime pikësore dhe, procesi i formësimit të pranisë së metaleve korresponduese duhet të derivojë nga ndonjë shpërndarje.

Për secilin nga metalet Fe, Ni, Cr dhe Zn, verifikohen *outlier*, por kjo lidhet më tepër me densitetin e ulët të matjeve dhe nuk ka ndikim metoda e përcaktimit të domeneve, ku bazohet përgjithësisht teknika e identifikimit të outlierve. Megjithatë nëse janë të pranishëm, atëherë burimet e mundshme ose shkaqet e pranisë së përqëndrimit duhet të lidhen me:

Tabela 5.1: Evidenca nëpërmjet outlierve për përqëndrimet e metaleve me teknikën FAAS

Stacioni	Thellësia	Cu	Zn	Ni	Fe	Cr	Pb	Cd	Mn
St1	30 cm	0	1	1	0	0	0	0	0
St1	60 cm	0	0	0	0	0	0	0	0
St1	120 cm	0	1	0	0	1	0	0	0
St2	30 cm	0	1	0	0	0	0	0	0
St2	60 cm	0	0	0	0	1	0	0	0
St2	120 cm	0	0	0	0	0	0	0	0
St3	30 cm	0	0	0	0	0	0	0	0
St3	60 cm	0	0	0	0	0	0	0	0
St3	120 cm	0	0	0	0	0	0	0	0
St4	30 cm	0	0	0	0	0	0	0	0
St4	60 cm	0	0	0	0	0	0	0	0
St4	120 cm	0	0	0	0	1	0	0	0
St5	30 cm	0	0	0	0	0	0	0	0
St5	60 cm	0	0	0	0	0	0	0	0
St5	120 cm	0	0	1	0	0	0	0	0
St6	30 cm	0	0	1	0	0	0	0	0
St6	60 cm	0	0	1	0	0	0	0	0
St6	120 cm	0	0	1	0	0	0	0	0
St7	30 cm	0	0	0	0	0	0	0	0
St7	60 cm	0	0	0	0	0	0	0	0
St7	120 cm	0	0	0	0	0	0	0	0
St8	30 cm	0	0	0	0	0	0	0	0
St8	60 cm	0	0	0	0	0	0	0	0
St8	120 cm	0	0	0	1	0	0	0	0
St9	30 cm	0	0	0	1	0	0	0	0
St9	60 cm	0	0	0	1	0	0	0	0
St9	120 cm	0	0	0	1	0	0	0	0
St10	30 cm	0	0	0	1	0	0	0	0
St10	60 cm	0	0	0	1	0	0	0	0
St10	120 cm	0	0	0	1	0	0	0	0

★ stacionet St9 dhe St10, për hekurin, në lagunë,.

★ stacionin St6 për nikelin,

★ e papërcaktuar për zinkun.

Identifikimi i burimeve të mundshme, që u bashkëshoqërohen vlerave anormale (*outlier*) nuk ka konkluduar në rezultate të pranueshme, ndërsa në një rast, (stacioni S_7), kemi tregues të një deformimi të madh, në raport me stacionet e tjerë dhe si i tillë është hequr në vlerësimet statistikore.

Duke i përmbledhur këto konstatime dhe duke iu referuar tabelës së testit të outlierve (Tabela 5.1), vërejmë se, në asnjë rresht horizontal nuk kemi më shumë se një outlier, aq më pak të jenë të gjithë outlier (d.m.th. për një grup metalesh të kemi njëkohësisht vlera shumë të larta në të njëjtën pikë). Përgjithësisht, burimet ndotëse antropogjenike sjellin në të njëjtën kohë disa ndotës, prandaj kjo gjetje identifikohet me mungesën e një burimi aktiv. Një gjë e tillë përforcohet edhe nga studimi i korrelimeve (Tab 5.2). Përkatësisht konstatohet se variablat janë të pa-korreluara. Nga analiza e këtyre proceseve, për sjelljen e përqëndrimit, konkludojnë se:

- ★ niveli i përqëndrimit për metalet e studiuar, nuk ka një burim të vetëm dhe të përbashkët.
- ★ nuk konstatohet ekzistenca e burimeve aktive për një grup prej dy ose më shumë metalesh.
- ★ ekzistenca e vlerave shumë të mëdha pikësore duhet të lidhet me dukuri fizike lokale dhe jo me burime aktive.

5.2 Proceset dinamike dhe mekanizmat ndikues për metalet me përqëndrim të lartë.

Në vlerësimin tonë, kemi marrë konsideratë edhe aspekte të përgjithshme të lidhura me burimet, me rrjedhat, me proceset dinamike si dhe me faktorët ndikues në nivelin e konstatuar të përqëndrimit. Po kështu, në seritë e shqyrtuara është tentuar të eksplorohej edhe për lidhje të mundshme. Këto lidhje mund të jenë rezultat:

- i. i ligjësive apo dinamikës lokale
- ii. i rezonancave stokastike apo lidhjeve empirike

Lidhjet lokale i kemi përjashtuar, pasi janë jashtë synimit të këtij kërkimi dhe disponohen pak të dhëna, si nga matjet e kryera ashtu edhe nga konteksti gjeofizik apo historik. Kështu, nuk ekzistojnë rekorde periodike dhe ne nuk kemi realizuar të tilla, nuk ka matje në thellësi të ndryshme (d.m.th. në të gjithë prerjen e masës ujore), nuk janë poseduar elementë të tillë si: shpjetësia e rrymave të brendshme, ciklet qarkulluese të tyre, thellësia e valëve bregdetare, matje në burimet

Tabela 5.2: Korrelimi

Korrelimi monotoni Spearman									
	Cu	Zn		Ni	Fe	Cr	Pb	Cd	Mn
Cu	1	-0.17	-0.1359	0.0703	0.1018	0.2809	0.1502	-0.0071	-0.0867
Zn	0	0	0.4581	0.3621	-0.6649	0.3062	-0.5647	0.4724	0.7302
Ni	0	0	0	0.104	-0.1815	0.2708	-0.234	-0.0817	0.4232
Fe	0	0	0	0	-0.6149	-0.0685	-0.3052	0.5604	0.6283
Cr	0	0	0	0	0	-0.1816	0.6195	-0.5852	-0.6436
Pb	0	0	0	0	0	0	-0.0205	0.0988	0.0559
Cd	0	0	0	0	0	0	0	-0.3155	-0.5102
Mn	0	0	0	0	0	0	0	0	0.4222

Korrelimi i thjeshtë Pearson									
	Cu	Zn		Ni	Fe	Cr	Pb	Cd	Mn
Cu	1	-0.142	-0.2103	0.0433	0.1538	0.3319	0.1771	-0.0597	-0.0913
Zn	0	0	0.2673	0.3795	-0.5978	0.2285	0.2285	0.8822	0.8391
Ni	0	0	0	0.223	-0.0864	-0.0195	-0.0195	0.0538	0.1512
Fe	0	0	0	0	-0.3081	-0.1412	-0.1412	0.5243	0.4877
Cr	0	0	0	0	0	-0.1303	-0.1303	-0.5152	-0.6168
Pb	0	0	0	0	0	0	0	0.139	-0.0696
Cd	0	0	0	0	0	0	0	-0.494	-0.5779
Mn	0	0	0	0	0	0	0	0	0.7658

e ndotjeve etj.

Lidhjet e mundshme multivariante të tipit (ii.) tregojnë se ka gjurmë të marrëdhënieve krye-sisht të tipit burim. Një varësi monotone, do të reflektonte në gradientë të njëjtë sipas thellësisë. Kjo vlen sidomos në faktin kur burimi është homogjen siç mund të jetë rasti i atmosferës. Pjesa e truallit nuk mund të konsiderohet si një sistem homogjen, nga vetë natyra e sedimenteve dhe burimeve të tjera, që kanë karakter lokal (pikësor).

5.2.1 Verifikimi i dinamikës sipas thellësisë për metalet me prani të përgjithshme në bregun e Gjirit të Vlorës.

Në matjet paraprake për të plotësuar (apo rritur) matjet sipas një skeme *grid sampling* kemi tentuar të shohim nëse ekziston ndonjë lidhje (e pritshme) në funksion:

- i. të thellësisë apo largësisë nga një pikë fikse
- ii. të shtresave ujore në lidhje me njëra-tjetrën

Ky verifikim nuk synon gjetjen e ligjësive, pasi të tilla nuk priten në një sistem heterogjen, por evidenton sjelljen në përgjithësi dhe justifikon një skemë matjeje. Pavarësisht kësaj, në shumicën e rasteve pritet një ndryshim, pasi shtresat sipërfaqësore kanë kontakt me atmosferën dhe marrin prej saj komponentë në mënyrë të drejtpërdrejtë, ndërkohë që depërtimi drejt thellësisë është më i vogël. Varësia funksionale e tipit (i.), mund të qëndrojë në rendin sipas largësisë lineare, pasi paralelisht me bregun është edhe aktiviteti antropogjenik, i cili krijon një përmasë gjeometrike, që mund të shfaqet në rregullsinë sipas stacioneve, me një distancë mesatarisht 2.3 km nga njëri-tjetri. Varësia funksionale e tipit (ii.) mund të analizohet në mënyrë empirike. Për këtë janë kryer këto analiza:

1. është njehësuar gradienti i matricës së vlerave sipas thellësisë për të gjitha stacionet. Nëse origjina (burimi) është nga atmosfera, dhe kjo ka varësi kohore, atëherë gradienti duhet të jetë monoton.
 - Lidhja shtresore do të evidentojë një gradient me shenjë të njëjtë për të gjitha seritë.
 - Ndërprerja e tyre tregon se nuk ka monotoni, por në rastin kur disponohen pak pika merret si tregues se lidhja nuk është e verifikuar.
 - Nëse vërehet se gradienti ka monotoni të arsyeshme, kemi propozuar një lidhje lineare shtresore në mënyrë për të hulumtuar rreth shkakësisë së mundshme
2. është realizuar një korrelacion monoton, në rastin e lidhjeve të komplikuar me origjinë të panjohur. Nëse korrelacioni monoton tregon një kahe të ndryshimit të gradientit, atëherë kemi aplikuar modelimin jolinear.

Në lidhje me pikën (1.), disa seri janë përshtatur nga verifikimi, pasi gradientët nuk kanë shenja të fiksura, por ato këmbehen si në figurën 5.3. Për bakrin dhe kadmiumin kemi konstatuar se, gradientët janë monotonë dhe si rrjedhim ka kuptim një lidhje empirike lineare e tyre.

5.2.1.1 Ndryshimi i përqëndrimit të metaleve sipas thellësisë

Origjina e ndotjes së ujit të detit nga metalet e rënda është:

- I. Atmosfera, që mundëson difuzion të përqëndrimit nga lart-poshtë.
- II. Prurjet, që shkaktojnë sjellje jo homogjene dhe thyerje të forta të përqëndrimeve.

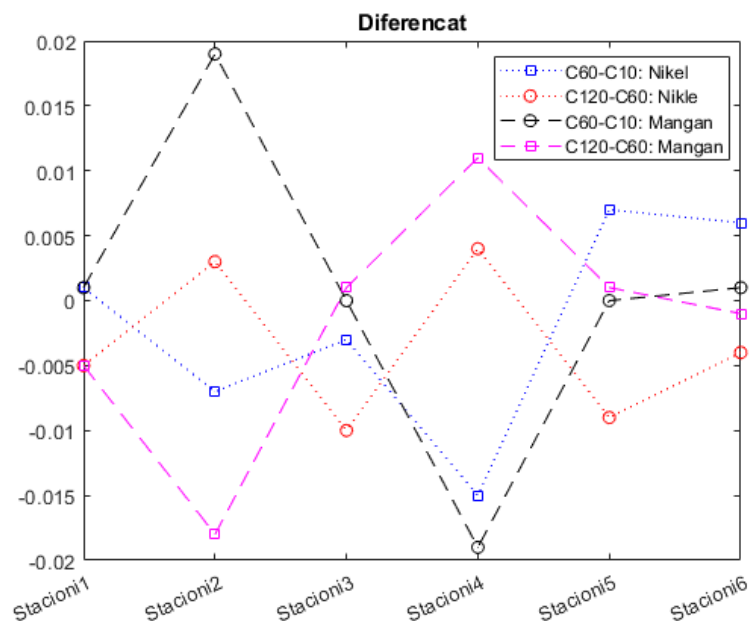


Figura 5.3: Gradientët e përqendrimeve sipas thellësisë për elementet: Mn dhe Ni

III. Rrymat detare, që shkaktojnë homogjenizimin e përqendrimeve të metaleve.

IV. Sedimentet, që krijojnë një rritje të butë lokale dhe jo-heterogjenitet të përqendrimeve.

Treguam se masat ujore të gjirit janë në të njëjtin rregjim rrjedhje, i cili qarkullon nga bregu i Karaburunit drejt Orikumit dhe përfundon në Nartë. Shtresat ujore larg bregut duhet të jenë shumë të ndikuara nga këto rryma. Vlerat e përqendrimit në brendësi të detit duhet të jenë globale.

Ndërkohë në skajet e bregut, dhe pranë truallit, sjellja duhet konsideruar si lokale. Kështu, nëse sedimentet e bregut kanë përmbajtje homogjene të një komponenti, atëherë matjet e imta duhet të dallojnë ndryshime të përqendrimit me thellësinë. Ndërkohë sjelljet, prurjet dhe origjina atmosferike për disa komponime të gjetura në ujërat detare janë dominante. Duke iu referuar ligjësiave dhe dinamikës lokale (supozimi (i) paragrafi 5.2), do të prisnim varësi të komplikuar, por pavarësisht kësaj, përqëndrimi do duhej të zvogëlohej në drejtim të sipërfaqes sipas një funksioni zbritës. Investimi për të gjetur një varësi funksionale sipas thellësisë është pa kuptim, pasi vetëm difuzioni statik mund të konkludojë në një ndryshim funksional (ekspsonencial). Megjithatë, ne mund të kërkojmë lidhje midis përqendrimeve të metaleve sipas shtresave.

Për të krijuar një ide (vizuale) lidhur me këtë çështje, kërkuam nëpërmjet një njehsimi empirik elementar, ekzistencën e ndonjë lidhje funksionale të supozuar (të çfarëdoshme) apo ndonjë

kombinim linear funksionesh, sipas ekuacionit:

$$C_{120} = f(C_{10}, C_{60}) \quad \text{lidhja} \quad (5.1)$$

$$C_{120} = \alpha + \beta C_{10} + \varepsilon C_{60} \quad \text{kombinimi linear} \quad (5.2)$$

Në këtë rast, nëse nivelet e përqëndrimit janë të homogjenizuara (psh kur matjet kryhen larg bregut dhe në thellësi të mëdha), një varësi multivariante do të vlente për të gjithë setin njësor. Natyrisht, që lidhjet shkak- pasojë në këtë rast përfshijnë: turbulencat, difuzionin, mbartje të materialit si dhe praninë e burimeve të ndotjes (të izoluar ose të hapur). Bazuar në këto fakte, nuk mund të ndërtojmë një varësi funksionale sipas një kolone dhe, për këtë shkak, jemi ndalur tek mundësia e homogjenizimit me shtresa sipas një lidhje lineare empirike. Duke supozuar se në thellësi do të ndikojnë vetëm shtresat e mësipërme, kemi propozuar fillimisht një lëvizje shtresore të përqëndrimit, d.m.th. secila shtresë furnizon tjetrën në një farë mase. Modelimi i thjeshtëzuar paraqitet në trajtën:

$$y = a_1 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 \quad (5.3)$$

ku: y është shtresa e fundit sipërfaqësore (kuota 120cm) dhe x_1 e x_2 janë seritë për dy shtresat e tjera.

Në tabelën 5.3 kemi paraqitur gjetjet për këto regresione provë për metalet: Mn, Ni, Fe, Cu.

- ★ Vërejmë se për metalin mangan (Mn) përqëndrimi në kuotën 120cm, merret si shumë e dy shtresave të mësipërme. Ndërkohë, që ky regresion identifikon një trend unik në gjithë sistemin e stacioneve. Në kuptimin sasior nuk ka domethënie, pasi një lidhje e tillë mund të vlente vetëm në rast dekantimi.
- ★ Për nivelin e hekurit (Fe) modelimi pohon efekte të kundërta të ndikimit të gjëndjes së shtresave. Rezulton se, në modelimin 5.3 për përqëndrimin e shtresës së poshtme (120cm), që përkon edhe me shtresën reale nën sipërfaqësore, shtresa e dytë (*ad hoc*, pasi nuk ka ndonjë përcaktim se ku mbërrijnë efektet vertikale) ka koeficient negativ. Në këtë rast, duket sikur ndryshimi i përqëndrimit sigurohet nga poshtë lartë.
- ★ Në rastin e bakrit konfirmohet lidhja empirike, sipas të cilës përqëndrimi i metaleve në sipërfaqe ndikon negativisht në vlerën e gjetur.

Nga përputhja për nikelin, manganin dhe bakrin duket qartë se konstantja e përfshirë formalisht është e përjashtuar, pasi vlera e matur është me p -value 0.65 d.m.th. hipoteza H_0 : “koeficienti

Tabela 5.3: Varësia lineare multivariable për Mn, Ni, Fe, Cu: (teknika ICP-OES)

Estimate	SE	tStat	pValue			
Mangan	(Intercept)	0.015497	0.009901	1.5653	0.21549	
	x1	0.60833	0.12243	4.9689	0.015658	
	x2	0.015231	0.15137	0.10062	0.9262	
F-statistic	vs.	constant	model:	13.1	p-value	0.0331
Nikel	(intercept)	0.004891	0.01209	0.4045	0.71296	
	x1	0.48631	0.25418	1.9132	0.15164	
	x2	-0.00198	0.66398	-0.00298	0.99781	
F-statistic	vs.	constant	model:	1.92	p-value	0.291
Hekur	(intercept)	0.089239	0.035317	2.5268	0.085661	
	x1	0.21373	0.089163	2.397	0.096132	
	x2	-0.37223	0.33896	-1.0981	0.35238	
F-statistic	vs.	constant	model:	3.73	p-value	0.153
Bakër	(intercept)	0.00851	0.015196	0.56006	0.61454	
	x1	-7.2917	3.986	-1.8293	0.16478	
	x2	7.9063	3.6253	2.1808	0.11726	
	vs.	constant	model:	2.49	p-value	0.231

α është i ndryshëm nga zero”, - rrëzohet, pra nuk duhet marrë parasysh. Dy termat e tjerë janë përcaktuar me sinjifikancë të lartë (hipoteza H_0 se : “ α është jo zero: - rrëzohet me probabilitet 0.05).

Në rastet e Ni dhe Fe, termi korrespondues me shtresën e dytë, ka statistikë të keqe dhe për pasojë vetë mundësia e identifikimit të një trendi sipas modelit 5.1. vihet në diskutim.

5.2.1.2 Modelimi shtresor për studimin e përqëndrimit të bakrit dhe kromit

Në seritë e matjeve me teknikën FAAS rezulton se gradientët ndryshojnë shenjë nga një pikë në tjetrën, gjë që tregon se, me këto të dhëna nuk mund të verifikohet ndonjë rregullsi. Matjet me metodën më të saktë kanë dhënë një panoramë tjetër. Më sipër, konstatoam se ka njëfarë rregullsie shtresore pra, përqëndrimi në sipërfaqe është disi më lartë se në thellësi, (kuota 120cm). Kjo sjellje mund të derivojë nga një lidhje ndikimi me drejtim vertikalisht poshtë apo mund të jetë një rezonancë stokastike. Përgjithësisht, verifikimi i modelimit linear do të konfirmonte një

rregullsi, ndërsa verifikimi i lidhjeve me modele të tjera mbështet kompleksitetin e faktorëve. Cilësia e përputhjes do të vlerësohet sipas nivelit të përputhjes statistikore (p-Value, raporti i devijimit (konstanteje/konstante etj).

Mund të pranojmë se dinamika e përqendrimit ka dy mundësi drejtimi ose nga lart - poshtë ose nga poshtë - lart ,d.m.th.

$$\text{i. } C(10\text{cm}) = f(C(60\text{cm}), C(120\text{cm})) \rightarrow \text{drejtimi nga poshtë - lartë}$$

$$\text{ii. } C(120\text{cm}) = f(C(60\text{cm}), C(10\text{cm})) \rightarrow \text{drejtimi nga lartë - poshtë}$$

Përgjithësisht lidhja empirike e formës:

$$C_{120} = a + b \cdot C_{10} \cdot C_{60} + dC_{10}^2 \cdot C_{60}^2 \quad (5.4)$$

shpreh më mirë lidhjen midis përqendrimeve në përafrimin jo linear.

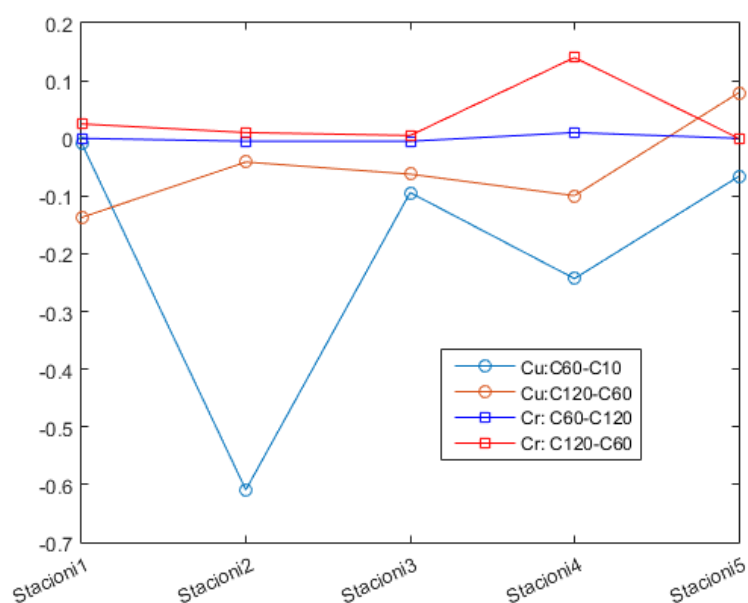


Figura 5.4: Gradientët për bakrin dhe kromin (teknika FAAS)

Nga vetë forma e saj, duket se marrëdhëniet duhet të kenë më shumë karakter stokastik se sa rregullsi në atë nivel.

Nga aplikimi i regresioneve të ndryshme, gjetëm se përputhja më e mirë i përket trajtave jo lineare, por në çdo rast, modeli funksional është më i mirë se modeli konstant. Rezultati i marrë nga modeli i një procesi kuadratik, tregoi një përputhje shumë më të mirë, por në fakt përbën një mbivendosje (overfitting), e cila dëshmon për një rezonancë stokastike.

Nga analiza e të gjitha argumenteve konkludojmë se:

Tabela 5.4: Modelet empirike për përqëndrimet shtesore të Cu në stacionet St1-St7.

$C_{120} = C_0 + a \cdot C_{10} + b \cdot C_{60}$						
		Estimate	SE	tStat	pValue	
	(Intercept)	0.083695	0.030107	2.7799	0.049825	
	x1	0.21639	0.080096	2.7017	0.054001	
	x2	-0.35817	0.30397	-1.1783	0.30398	
F-statistic	vs. constant		model:	5.01	p-value	0.0813
$C_{120} = C_0 + a \cdot C_{10} \cdot C_{60} + b \cdot C_{10}^2 + c \cdot C_{60}^2$						
	(Intercept)	0.18257	0.013411	13.613	0.046682	
	x1	-0.92638	0.1365	-6.7868	0.093132	
	x2	-0.47836	0.16492	-2.9006	0.21136	
	x1:x2	7.6742	1.3624	5.6328	0.11185	
	x1^2	-0.62601	0.17957	-3.4861	0.17784	
	x2^2	-3.3209	1.2547	-2.6469	0.22997	
F-statistic	vs. constant		model:	92.6	p-value	0.0787

- ★ Për 5 stacionet St1 - St5 efekti dominant në krijimin e shtesës së bakrit lidhet me procese vertikale me kah nga lart-poshtë. Kjo identifikon faktin se ndikimi atmosferik është një faktor dominant në ndotje. Kjo zonë korrespondon me zonën e urbane të qytetit të Vlorës.
- ★ Në seritë korresponduese të matjeve kanë ndikim të konsiderueshëm “*zhurmat*” si dhe rezonancat stokastike.
- ★ Prania e metalit të kromit ka gradient të ndryshëm nga ajo e bakrit.

Në vlerësimin tonë këto janë një tregues, ndërsa analiza e regresioneve në çdo rast na verifikoi se modelimi është shumë më i mirë se sa një përfarim konstant.

5.2.2 Evidencë e burimeve ndotëse sipërfaqësore për bakrin

Matjet e kryera kanë dhënë një ide se si duhet të jetë panorama e një procesi të matjes më të imët. Për këtë, kemi përafruar një kampionim hipotetik me nënshtresa prej 5cm dhe në stacionet kemi përcaktuar një largësi prej afro 1/20 e distancës reale. Duke qenë se stacionet e matjeve tona janë përafërsisht 2300m larg njeri nga tjetri, në paraqitjen e mëposhtme kemi vendosur vlerat faktike të distancës, duke u nisur nga kuota 0 që i korrespondon stacionit St1. Kemi simuluar ecurinë me përafrimin e funksioneve të Green-it (ecurinë 2D) nga ku kemi identifikuar një trend zbritës, (ekzistencën e një trendi), si dhe ecurinë kuadratike si në figurën 5.5. Në paraqit-

jen empirike për stacionin St7, kemi një outlier, i cili është hequr nga seria. Në stacionin St1, përveç vlerës shumë të lartë konstatohet edhe një zvogëlim i përqëndrimit nga kuota “0” në drejtim të thellësisë. Kjo tendencë është ruajtur deri në stacionin St3, që korrespondon me distancën mbi 6km nga stacioni St1. Rreth stacionit të parë, (që përkon me pyllin e Nartës dhe portin e vogël të peshkimit), duket se kemi një nivel të lartë të përqëndrimit të Cu, që përkon me ekzistencën e burimeve të mundshme. Ndërkohë, duke qenë se në linjën 0-8 km, përqëndrimi mbetet më i lartë se në sipërfaqe (0 – 60cm), burimet e mundshme duhet të jenë ujërat dhe rrjedhjet mbidetare, ose atmosfera. Fakti, që përgjatë vijës bregdetare ky nivel zvogëlohet me rritjen e thellësisë, të çon në konkluzionin se burimet duhet të lidhen me derdhjet e ujore (përrenjve të vegjël), që sjellin ujëra të kontaminuara, të cilat duke qenë më të lehta, ndotin më shumë sipërfaqen ujore.

Një anomali tjetër konstatohet edhe në stacionin St1, ku thellësitë 10 cm dhe 120 cm karakterizohen nga luhajtje të larta të përqëndrimit të bakrit. Nga analiza statistikore, rezulton se këto vlera sillen si outlier në seritë korresponduese, ndaj një mundësi e dytë alternative është analizimi i matjeve me metoda të tjera. Edhe mënyra empirike, tregon se përqëndrimi zvogëlohet në mënyrë polinomiale nga stacioni i parë tek stacioni i shtatë, që nënkupton se nuk ka një lidhje funksionale.

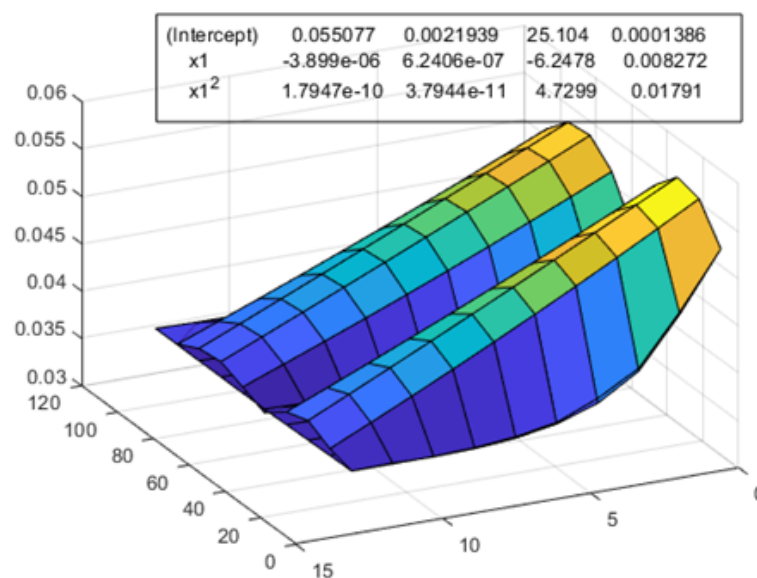


Figura 5.5: Trendi linear zbritës për bakrin dhe ecuria kuadratike përgjatë stacioneve

Kujtojmë se varësitë polinomiale janë më shumë rezonanca apo regresione të kategorisë “overfitting”.

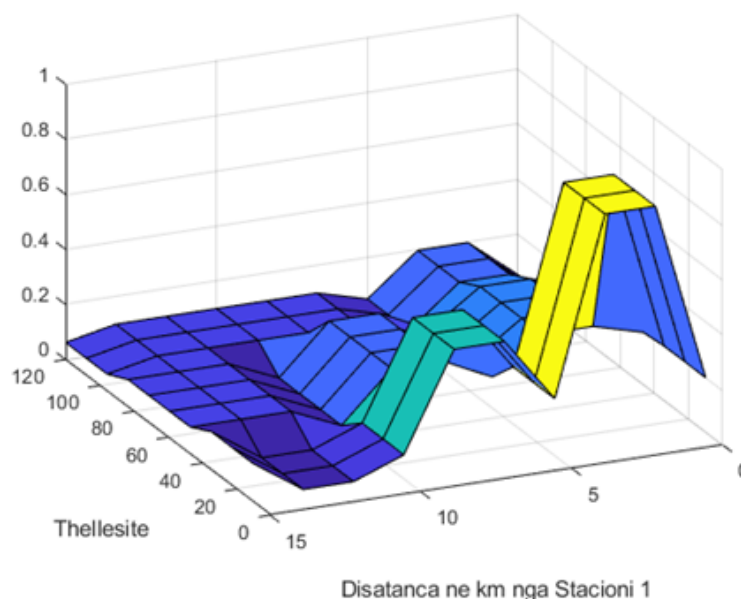


Figura 5.6: Interpolimi me funksionet e Grenit (v4 në matlab)

Nga rivlerësimi i niveleve të përqëndrimit të metaleve me teknikën ICP-OES konstatohet se, për thellësitë më të mëdha se 60cm, gjendja është thuajse normale, ndërsa në sipërfaqe, (kryesisht në stacionet e para), vërehen kreshtat që janë të lidhura me burimet e ndotjes.

5.2.3 Heterogjeniteti i shpërndarjes së plumbit dhe manganit në bregun urban të Gjirit të Vlorës.

Metali plumb rezulton të ketë vlera shumë heterogjene. Natyra e kësaj sjellje nuk është e qartësuar nëse, vjen nga vetë heterogjeniteti i gjëndjes në përgjithësi apo nga kampionimi d.m.th. “grid” e përdorur (shumë e rrallë).

Përsëri, këtë problem e kemi trajtuar në kuadër të simulimit të sjelljes bazuar në të dhënat e matjeve. Në figurë është paraqitur grafika 2D për shpërndarjen (sipas thellësisë dhe largësisë nga një pikë reference jo fizike). Në përafrimin e simulimit sipas ‘fqinjit’ vihen re kreshta dhe kone me shpërndarje sporadike. Distanca e largët midis stacioneve (2.3km) e vështirëson analizën. Imtëzimi i mëtejshëm i simulimit tregon se më e mundshme është mos-ekzistenca e burimeve dhe prania e heterogjenitetit, pasi nuk krijohen kreshta të veçuara, por shihen në njëra- tjetrën.

Nga vlerësimi për Lagunën, na rezultoi e njëjta situatë. Nga ana tjetër, duke analizuar devijimet korresponduese nga një mesatare e përgjithshme, (referuar në kapitullin 4), vërehen devijime shumë të mëdha. Devijimet janë të rendit 0 – 30%, gjë që nuk indentifikojnë *outlier*

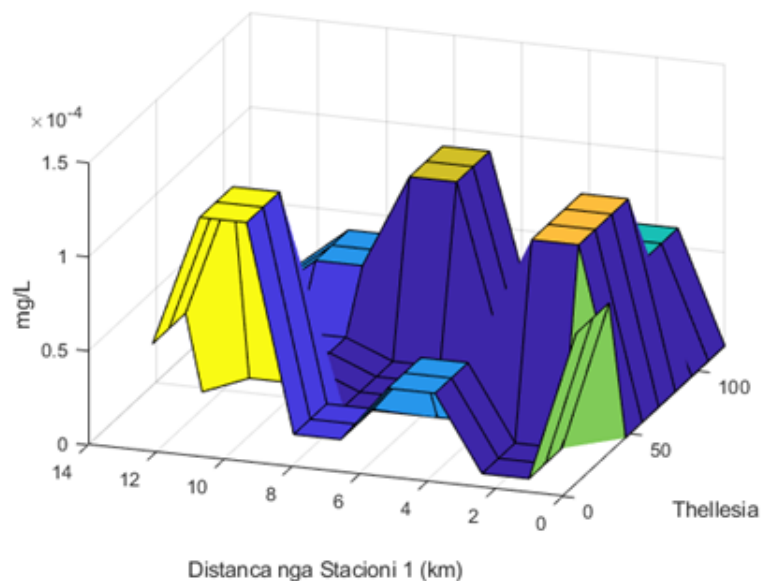


Figura 5.7: Ecuria e nivelit të përqëndrimit të plumbit në 6 stacionet e para.

apo burime të ndotjes. Megjithatë, simulimi mbështet më shumë praninë e burimeve sipërfaqësore të ndotjes.

Për këtë shkak, karakteristika më e bazuar sipas serive (të të dhënave të disponuara) është një shpërndarje heterogjene e vlerave sipas zgjedhjes (“*sampling*”) të këtyre matjeve.

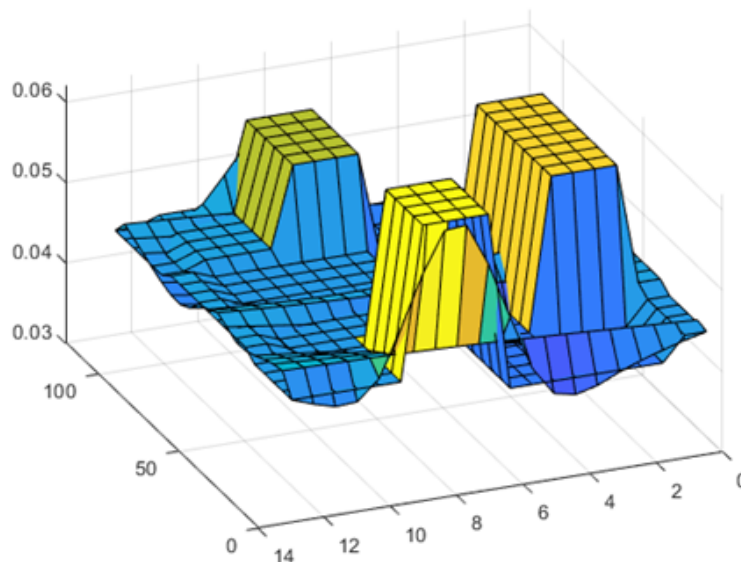


Figura 5.8: Simulimi i përqëndrimit të plumbit (teknika ICP-OES)

Vetitë e saj janë përmbledhur si në vijim:

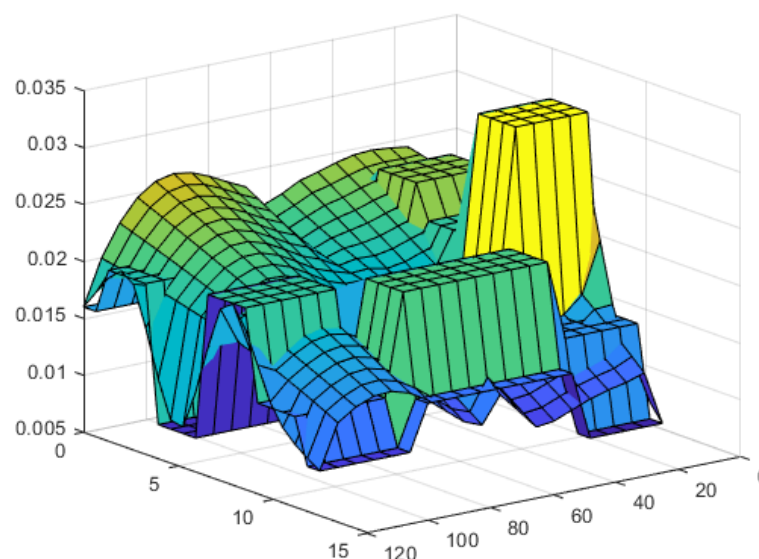


Figura 5.9: Simulimi i përqëndrimit të manganit (teknika ICP-OES)

- ★ Heterogjeniteti në përqëndrimin e plumbit ka shkaqe të kombinuara dhe identifikohet një nivel trualli në rendin $4\mu g/L$ mbi të cilën shfaqen burimet që shkojnë deri në $6\mu g/L$.
- ★ Në distancat $2-3\ km$ dhe $6-8\ km$ (nga pika e nisjes), ka burime sipërfaqësore të ndotjes me plumb.
- ★ Ndotësit nuk janë me intensitet të lartë. Për manganin është gjetur një shpërndarje heterogjene përgjatë bregut.
- ★ identifikohet një burim i dobët sipërfaqësor në zonën e stacionit St3, i cili ndodhet i pozicionuar pranë portit detar.
- ★ ky burim është një emetues i dobët dhe ngrihet lehtësisht mbi frontin e gjithë sistemit.

Elemente të tjerë si As, Hg, etj janë në nivele gjurme dhe në nivele më të vogla se $2\mu g/kg$, prandaj nuk kemi parashikuar diskutimi në kuptimin e dinamikës. Origjina e tyre duhet të merret e njëjtë me origjinën e përgjithshme të raportuar, ku theksohet ndikimi nga atmosfera.

Kapitulli 6

Konkluzione dhe Rekomandime

Si në analizën statistikore, empirike dhe analitike për nivelin e përqëndrimit të metaleve të rënda në bregun e gjirit të Vlorës dhe Lagunën e Orikumit, mund të konkludojmë se:

- a) Përgjithësisht ujërat e detit të Vlorës janë të pakontaminuara nga metalet e rënda.
- b) Prezenca e tyre është nën nivelin mesatar të vlerave të përqëndrimit për gjithë gamën e metaleve të analizuar me të dy teknikat, FAAS dhe ICP-OES.
- c) Në kuptimin e matjes janë identifikuar elemente metodike që mund të përmirësojnë ndjeshëm cilësinë e matjeve, të analizave dhe raportimeve si në planin njohës - monitorues ashtu edhe atë shkencor.
- d) Nga pikëpamja e dinamikës së përqëndrimit të metaleve të rënda, është verifikuar një lidhje midis faktorëve antropogjenik, gjeofizik dhe perturbimeve për praninë e tyre në ujin e bregut të detit dhe në lagunë.

6.1 Specifikat e shpërhapjes së metaleve të rënda në ujërat e gjirit të Vlorës

Dallohen dy grupe metalesh dhe metaloidesh që janë të pranishëm me shpërndarje në nivele të dallueshme. Metalet Cu, Mn, dhe Cd gjenden mesatarisht në gjithë stacionet e studiuar të mostrimit dhe për pasojë janë gjeografikisht të pranishme përgjatë gjithë bregut. Metalet e tjera si Fe, Ni, Pb, As, Hg, Cr rezultojnë me nivel përqëndrimi më të ulët. Mërkuri (Hg) dhe arseniku (As) janë gjetur në nivele gjurme, me përqëndrim nën $2ppm$ ($\mu g/kg$). Hekuri, nikeli, plumbi dhe kromi kanë shpërndarje të moderuar në gjithë zonën, por në disa stacione përqëndrimi i tyre ka rezultuar mjaft i ulët.

Bregu urban i Gjirit të Vlorës karakterizohet nga një prezencë e lartë e metaleve të grupit të parë ku futen Cu, Cd, Mn. Në veçanti, bakri që paraqet edhe dinamikë më të pasur në matjet e disponuara, ka një gradient të lehtë nga sipërfaqja drejt thellësisë. Po kështu vërehet edhe një trend rritës sipas qarkullimit anti-orar në gji, që përkon me renditjen e stacioneve St7 - St6 ... St1, duke filluar nga Uji i Ftohtë dhe përfunduar në Nartë. Ky kah qarkullimi është i kundërt me kahun e rrjedhës së rrymave detare. Njëkohësisht, në fillim të zinxhirit të stacioneve kemi patur fare pak aktivitete industriale historike, ndërsa në skajin tjetër ka patur aktivitete industriale të lartë. Ndërkohë në pjesën qendrore të zinxhirit kemi aktualisht aktivitete të shtuar, gjë që e

bën të vështirë identifikimin e shkakut dominant apo grupit të shkaqeve.

Prania e këtyre metaleve në Lagunë është më e reduktuar. Grupi i dytë i metaleve rezulton me prani më të spikatur në lagunë, që duhet të lidhet me shpejtësinë e vogël të rrymave detare në këtë zonë, praninë e sedimenteve të pa-qarkullueshëm etj.

Për shumicën e metaleve rezulton se, në bregdetin urban ka burime emetuese sipërfaqësore, me intensitet (fuqi emetuese) të ulët dhe si rregull ngrihen në një reliev heterogjen mbi fonin (mestaren afatgjatë) e mjedisit.

Pranë portit të peshkimit dhe portit detar janë identifikuar emetues të tipit burim i spluar dhe tipit sipërfaqësor për disa metale që kanë karakteristike një heterogjen të lartë në shpërndarjen përgjatë vijës bregdetare. Ndër to, plumbi dhe mangani i kanë më të theksuara këto burime.

6.2 Vërejtje për metodikat e matjes dhe analizës nëpërmjet shtesave

Studimet mjedisore ujore dhe veçanërisht prania e metaleve në ujërat e Gjirit të Vlorës mund të përmirësohen ndjeshëm nëse kombinojmë matjet pilot me simulimet paraprake. Në matjet monitoruese dhe informuese, vendosja e stacioneve pranë bregut ka avantazh matjen e drejtpërdrejtë të marrëdhënieve me bregun dhe burimet emetuese të palokalizuara dhe jo intensive. Për studime dhe analiza janë të domosdoshme edhe matjet më në brendësi të detit. Ka rezultuar një herogjenitet shumë i lartë në mjaft raste dhe kjo ka ndikuar në gjetjet me ndryshime të dukshme midis matjeve me metodën FAAS dhe atë ICP-OES. Përqëndrimi në ujërat sipërfaqësore deri në 1.5m rezulton me ndryshime të konsiderueshme, për pasojë aplikimi i një “*grid sampling*” 2D optimal, mund të jetë më efikas për matje në thellësi mbi disa metra. Matjet lineare në drejtimin e rrjedhës së rrymave detare duhet të shtrihen përgjatë gjithë bregut në një numër të reduktuar stacionesh për të parë efektin total të tyre. Nga sa mund të deduktohet me matjet e disponuara, për disa metale si bakri, intensiteti i përqëndrimit vjen duke u zvogëluar sipas drejtimin të qarkullimit të rrymave. Po kështu, në sistemet ujore dinamike dhe ato të izoluara duhet të aplikohen skema të veçanta.

Një gjetje mjaft e rëndësishme lidhet me cilësinë e matjeve në vetvete dhe mundësinë e analizave sasiore me përfundime të qëndrueshme që, si të tilla, të lejojnë analiza të tjera bazuar në specifikat ujore, të rrjedhave, shtresëzimeve ujore, efektet atmosferike, burimet lokale etj. Kujtojmë se hapësira e studiuar është në një perimter relativisht i vogël gjeografik, prandaj edhe pse pa homogjenitetin e kërkuar statistikor, mesatarja e të gjitha vlerave të gjetura në tërësi mund të raportohet si vlerë përfaqësuese orientuese. Në këtë aspekt, ne konstatojmë se nëse duhet bërë një matje me cilësi të kërkuar për referim zyrtar, heterogjeniteti i identifikuar në të gjitha

dimensionet sugjeron një sistem stacionesh të dendura dhe në dy dimensione, me një numër shumë më të madh se numri aktual i analizuar, me një shtrirje me denduri më të madhe drejt bregut. Thënë ndryshe, matjet tona janë rigorizisht të mira si matje të vijës së parë, dmth në breg dhe në sipërfaqe. Matjet e vijës së dytë, në një thellësi të rendit të 500 – 1000m (gjysma e distancës lineare të stacioneve) do të përbënin një sistem “*grid-yll*” të përshtatshëm për sistemin e studiuar. Ndërkohë, denduria e lartë e stacioneve me shtrirje lineare nga simulimet e realizuara më lart, tregon se është jo efektiv, dmth matja do të rezultojë e mbi-coptuar. Vërejmë se distanca prej 2.3km e fiksuar nga ne është marrë në rrugë logjike duke analizuar të dhënat paraprake, por ka rezultuar një optimum i mirë, që ne e mbajmë të raportuar në këtë punim.

6.3 Vlerësime të pranisë së metaleve të rënda në bregun e Vlorës

Nga matjet e kryera dhe analiza tërësore statistikore si dhe përafrimet operationale empirike është konkluduar se ujërat e Gjirit të Vlorës:

- ★ janë relativisht të pastërt
- ★ në asnjë rast nuk kemi doza në pragun e kontaminimit.

Për metalet e studiara në këtë punim kemi konkluduar se, përgjithësisht prania e tyre mund të përmblihet në këto kategori:

- më të vogël se 0.01 mg/L, janë gjetur me frekuencë (denduri) maksimale
- 0.01-0.02 mg/L, janë me frekuencë (denduri) të lartë
- 0.02-0.03 mg/L, janë sporadike ose jo të pranishme
- 0.03-0.04 mg/L, janë me frekuencë të ulët
- 0.04-0.05 mg/L, janë gjetur rrallë (pak stacione)
- 0.05-0.06 mg/L, janë gjetur në shumë pak raste (pika)

Shpërndarja e përqëndrimit të metaleve është jo-stacionare dhe karakterizohet nga një distancë shumë e madhe nga ajo normale. Praktikisht ajo konsiston në një funksion shpërndarjeje “*t-student*” plotësisht e degjeneruar, me një valëzim të shfaqur në qendërzimin 0.03mg/L. Secili nga metalet rezulton në gjendje statistikore jostacionare, dhe shpërndarje stacionare merret për një zonë të ngushtë të stacioneve St1 - St6 për disa metale.

Në matjet me teknikën FAAS kemi gjetur se:

- Përqëndrimi i jonit bakrit në bregdetin e Vlores është $37.23\mu g/L$ përcaktuar në kufijtë $32.953\mu g/L$, $41.514\mu g/L$. Devijimi i këtyre vlerave është $4.07905\mu g/L$ i përcaktuar midis vlerave $2.54618\mu g/L$ dhe $10.004\mu g/L$.
- Niveli i përqëndrimit në gjithë zonën e studimit është në intervalin $0.30 - 8.14\mu g/kg$, që përbën një vlerë të rendit relativisht mesatar drejt vlerës më të lartë. Në dy stacionet e St9 dhe St10 kemi një përqëndrim mesatar sipas kolonës në nivelin $7.26 \pm 5.31\mu g/kg$.
- Niveli i nikelit është në rendin me mesatare $17.44\mu g/L$ në kufij më të përgjithshëm $[14.383 - 20.61]\mu g/L$ dhe me devijim $0.37 \pm 0.002\mu g/L$.
- Çdo gjendje me përqëndrim të mesatarizuar prej $3.4mg/L$ ose $3.93mg/kg$ me një devijim rreth $0.84\mu g/L$ që pritët të luhatet mes vlerave kufitare $0.57\mu g/L$ dhe $1.63\mu g/L$. Mesatarja ka papërcaktueshmëri të moderuar që jepet nga kufijtë $3.28\mu g/L$ deri $4.58\mu g/L$.

Në matjet me ICP-OES kemi identifikuar praninë e Co, As, Hg në nivelet $1 - 2\mu g/kg$ (ppb) dhe njëkohësisht disa nga metalet janë gjetur me përqëndrim më të lartë, se ato të analizuara me teknikën FAAS. Përkatësisht:

- Mesatarja e përqëndrimit të lëndës së tretur me katione metalike është $23\mu g/l$ ($22.33\mu g/kg$), që përkon me $22.3ppb$.
- Devijimi statistikor është i papërcaktuar por mund të konsiderojmë nga Mesatarja aritmetike e pranisë së lëndëve të tretura metalike është $13.2\mu g/l$ ($12.8\mu g/kg$) që ekuivalen-tohet me $12.8ppb$.
- uji nuk rezulton i ngarkuar me ndotje, edhe pse jo i pastër gjithashtu. Devijimi artimetik është i lartë $15.7\mu g/l$ ($15.2\mu g/kg$) në rendin $12.2ppb$.

6.4 Vërejtje për specifikat dhe aspektet ambjentaliste

Uji i bregut urban të Gjirit të Vlorës nuk rezulton i ngarkuar me ndotje, dhe aq më pak i pastër (në kuptimin e mos-ekzistencës së ndotësve). Ndërkohë, rezulton se ndotësit efektive aktualisht kanë karakter heterogjen dhe janë të palokalizuar gjë, që ngre problemin e mbrojtjes ambjentaliste nga ndotës të pakontrolluar.

Ndërmarrja e masave mbrojtëse duhet të bazohet në një strukturë permanente aktive për të vërejtur ndryshimet kohore dhe ato stinore. Në vlerësojmë se një pjesë e heterogjentetit të konstatuar mund të jetë e lokalizuar në kohë në mënyrë të efektshme, pasi nuk vërehet një

sjellje e njëjtë për një grup metalesh.

Një hap i rëndësishëm do ishte bashkërendimi i analizave të përqëndrimeve të metaleve në gjallesa endemike për të parë se sa ka ndikuar prania e metaleve në vetë organizmat, ku pritet impakti.

Qënia e ujërave të pastër në gjëndjen aktuale kërkon masa të menjëhershme për ta ruajtur këtë gjëndje në të ardhmen. Për këtë, studimi i pranisë së metaleve duhet të organizohet në një plan kooperativ me pjesmarrjen e gjeografëve, hidrologëve, fizikanëve, matematikanëve, kimistëve etj. Mbështetja e çdo analize në teknikat numerike dhe përmirësimi i atyre sasore vlerësohen si një pjesë shumë e rëndësishme në kushtet e nivelit relativisht të ulët të pranisë së metaleve dhe heterogjenitetit të konsiderueshëm të shpërndarjes së tyre.

Referenca

- [1] Lee, S.V. and Cundy, A.B. 2001. Heavy metal contamination and mixing processes in sediments from the Humber Estuary, Eastern England. *Estuarine and Coastal Shelf Science* 53, 619-636.
- [2] Menasveta, P., Cheevaparanapiwat, V. 1981. Heavy metals, organochlorine pesticides and PCBs in green mussels, mullets and sediments of river mouths in Thailand. *Marine Pollution Bulletin* 12, 19-25.
- [3] Seng, C., Lim, P., Ang, T. 1987. Heavy metal concentrations in coastal seawater and sediments off Prai Industrial Estate, Penang, Malaysia. *Marine Pollution Bulletin* 18, 611-612.
- [4] Fukushima, K., Saino, T. and Kodama, Y. 1992. Trace metal contamination in Tokio Bay, Japan. *The Science of the Total Environment* 125, 373-389.
- [5] Lee, K.W., Kang, H.S., Lee, S.H. 1998. Trace elements in the Korean coastal environment. *The Science of the Total Environment* 214, 11-19.
- [6] Hong, H., Lin, J. 1990. Preliminary study on the distribution of nutrients, organic matter, trace metals in sea surface microlayer in Xiamen Bay and Jiulong Estuary. *Acta Oceanologica Sinica* 9, 81-90.
- [7] Yuan, C., Shi, J., He, B., Liu, J., Liang, L., Jiang, G. 2004. Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP - MS with sequential extraction. *Environment International* 30, 769-783.
- [8] Hawkes, S.J. 1997. What is a "Heavy Metal"? *J. Chem. Educ.* 74, 1374.
- [9] Csuros, M. Csuros, C., Szabo, L.Gy. 2002. Environmental sampling and analysis for metals. Lewis Publishers, CRC Press Company
- [10] Paul B Tchounwou, Clement G Yedjou, Anita K Patlolla, and Dwayne J Sutton Heavy Metals Toxicity and the Environment EXS. Author manuscript; available in PMC 2014 Aug 26. Published in final edited form as: EXS. 2012; 101: 133–164. doi: 10.1007/978-3-7643-8340-4-6.

- [11] Elder, J.F. 1988. Metal Biogeochemistry in Surface-Water Systems - A Review of Principles and Concepts. U.S. Geological Survey Circular 1013.
- [12] Fergusson, J.E., 1990. The heavy elements: Chemistry, environmental impact and h effects. Pergamon Press.
- [13] Robin Kundis, Craig Sarah Miller Ocean discharge criteria and marine protected areas: Environmental protection agency, ocean discharge criteria: revisions to the ocean discharge criteria regulations 36 (2001), available at <http://www.epa.gov/owow/oceans/protecting.oceans/cwa403rule.pdf> [hereinafter epa ocean discharge criteria revisions].
- [14] Ahemad M, Khan MS (2011) Ecotoxicological assessment of pesticides towards the plant growth promoting activities of Lentil (*Lens esculentus*)-specific *Rhizobium* sp. strain MRL3. *Ecotoxicology* 20: 661-669.
- [15] Ianeva OD (2009) Mechanisms of bacteria resistance to heavy metals. *Mikrobiol Z* 71: 54-65.
- [16] Reddy MV, Satpathy D, Dhiviya KS (2013) Assessment of heavy metals (Cd and Pb) and micronutrients (Cu, Mn, and Zn) of paddy (*Oryza sativa* L.) field surface soil and water in a predominantly paddy-cultivated area at Puducherry (Pondicherry, India), and effects of the agricultural runoff on the elemental concentrations of a receiving rivulet. *Environ Monit Assess* 8: 6693-6704.
- [17] Valko M, Morris H, MTD C. Metals, toxicity and oxidative stress. *Current Medicinal Chemistry*. 2005;12:1161-1208
- [18] Krishna AK, Mohan KR. Distribution, correlation, ecological and health risk assessment of heavy metal contamination in surface soils around an industrial area, Hyderabad, India. *Environment and Earth Science*. 2016;75:411. DOI: 10.1007/St12665-015-5151-7
- [19] T M El-Geziry & I G Bryden (2010) The circulation pattern in the Mediterranean Sea: issues for modeller consideration, *Journal of Operational Oceanography*, 3:2, 39-46, DOI: 10.1080/1755876X.2010.11020116
- [20] <http://www.oceansatlas.org/servlet/CDSServlet?status=ND0xOTE3NSY2PWVuJjMzPSomMzc9a29z>

- [21] Guo, L., and Santschi, P.H., 2007. Ultrafiltration and its applications to sampling and characterisation of aquatic colloids. *Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation*. edited by Kevin J. Wilkinson, Jamie R. Lead. 159-222. John Wiley & Sons, Ltd. England.
- [22] Katavut Pachana, Amnuay Wattanakornsiri, Jakkaphun Nanuam Heavy Metal Transport and Fate in the Environmental Compartments *NU Science Journal* 2010; 7(1): 1-11
- [23] Bart Vandecasteele R. De Vos Els Lesage Gijs Du Laing Effect of Salinity on Heavy Metal Mobility and Availability in Intertidal Sediments of the Scheldt Estuary *Estuarine Coastal and Shelf Science* 77(4):589-602 · May 2008 DOI: 10.1016/j.ecss.2007.10.017
- [24] Konrad-Schmolke, M., Halama, R., Wirth, R. et al. Mineral dissolution and re-precipitation mediated by an amorphous phase. *Nat Commun* 9, 1637 (2018) doi:10.1038/St41467-018-03944-z
- [25] Ming-Ho Y. *Environmental Toxicology: Biological and Health Effects of Pollutants*, Chap.12. 2nd ed. Boca Raton, USA: CRC Press LLC; 2005 ISBN 1-56670-670-2
- [26] The sea-surface microlayer and its role in global change. GESAMP reports and studies number 59, <http://gesamp.imo.org/no59/index.htm>
- [27] Hardy, J.T. 1982. The sea Surface Microlayer: Biology, Chemistry and Anthropogenic Enrichment. *Prog. Oceanog.* 11, 307-328.
- [28] Hunter, K.A. and Liss, P.S. 1981. Principles and problems of modeling cation enrichment at natural air-water interfaces. In: Eisenreich, S.J. (Ed.), *Atmospheric Pollutants in Natural Waters*. Ann Arbor, Press Ann Arbor, 99.
- [29] Zhang, Z., Wang, W., Liu, L., Fu, Y., and Wu 199 Studies of Ternary Surface Complexes at Liquid - Solid Interfaces in Seawater: III. Comparative studies of the E(%) - pH Curves and the Diffuse Reflectance IR Spectra of the α - FeOOH - Cu(II) - Tryptophan System. *Journal of Colloid and Interface Science* 190, 1- 8
- [30] Lion, L.W., Leckie, J.O. 1981. The biogeochemistry of the air-sea interface. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 9, 449-486.

- [31] Blackmore G. 2001. Interspecific variation in heavy metal body concentrations in marine invertebrates. *Environmental Pollution* 114, 303-311.
- [32] Leivuori, M. and Vallius, H. 1998. A case study of seasonal variation in the chemical composition of accumulating suspended sediments in the central Gulf of Finland. *Chemosphere* 36, 2417-2435.
- [33] Sundby, B., Anderson, L.G., Hall, P.O.J., Iverfeldt, Å., Rutgers van der Loeff, M.M. and Westerlund, S.F.G. 1986. The effect of oxygen on release and uptake of cobalt, manganese, iron and phosphate at the sediment-water interface, *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 1281-1288.
- [34] Sundby, B., Gobeil, C., Silverberg, N. and Mucci, A. 1992. The phosphorus cycle in costal marine sediments, *Limnol. Oceanogr.* 37, 1129-1145.
- [35] Gobeil C., Macdonald, R.W. and Sundby, B. 1997. Diagenetic separation of cadmium and manganese in suboxic continental margin sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 647-664.
- [36] Roden, E.E. and Edmonds, J.W. 1997. Phosphate mobilization in iron-rich anaerobic sediments: Microbial Fe (III) oxide reduction versus iron-sulfide formation, *Arch. Hydrobiol.* 139, 347-378.
- [37] Sullivan, A.B. and Drever, J.I. 2001. Geochemistry of suspended particles in a mine-affected mountain stream. *Applied Geochemistry* 16, 1663-1676.
- [38] Sokolowski, Wolowicz, M. and Hummel, H. 2001. Distribution of dissolved and labile particulate trace metals in the overlying bottom water in the Vistula River plume (southern Baltic Sea). *Mar. Pollut. Bull.* 42, 967-980.
- [39] Nguyen, H.L., Leermakers, M. Osán, J., Török, S., Baeyens, W. 2005. Heavy metals in Lake Balaton: water column, suspended matter, sediment and biota. *Science of the Total Environment* 340, 213-230.
- [40] Leivuori, M., Joksa, K., Seisuma, Z., Kulikova, I., Petersell, V., Larsen, B., Pedersen, B. and Floderus, S. 2000. Distribution of heavy metals in sediments of the Gulf of Riga, Baltic Sea, *Boreal Environ. Res.* 5, 165-185.

- [41] Taillefert, M. and Gaillard, J.-F. 2002. Reactive transport modeling of trace elements in the water column of a stratified lake: iron cycling and metal scavenging, *J. Hydrol.* 256, 16-34.
- [42] Sherrell, R.M. and Boyle, E.A. 1992. The trace metal composition of suspended particles in the oceanic water column near Bermuda. *Earth and Planetary Science Letters*, 111, 155-174.
- [43] Bishop, J.K.B. and Fleisher, M.Q. 1987. Particulate manganese dynamics in Gulf Stream warm-core rings and surrounding waters of the N.W. Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 2807-2827.
- [44] Lan ding, W.M. and Bruland, W.M. 1987. The contrasting biogeochemistry of iron and manganese in the Pacific Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 29-43.
- [45] Bishop, J.K.B., Edmond, J.M., Ketten, D.R., Bacon, M.P. and Silker, W.B. 1977. The chemistry, biology, and vertical flux of particulate matter from the upper 400m of the equatorial Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res.* 24, 511-548.
- [46] Prego, R. and Cobelo García, A. 2004. Cadmium, copper and lead contamination of the seawater column on the Prestige shipwreck (NE Atlantic Ocean). *Analytica Chimica Acta* 52, 23-26.
- [47] Jianzhi Huang Xiaopeng Ge Dongsheng Wang. Distribution of heavy metals in the water column, suspended particulate matters and the sediment under hydrodynamic conditions using an annular flume. *Journal of Environmental Sciences* Volume 24, Issue 12, December 2012, Pages 2051-2059 [https://doi.org/10.1016/St1001-0742\(11\)61042-5](https://doi.org/10.1016/St1001-0742(11)61042-5)
- [48] Valko M, Morris H, MTD C. Metals, toxicity and oxidative stress. *Current Medicinal Chemistry*. 2005;12:1161-1208
- [49] Ming-Ho Y. *Environmental Toxicology: Biological and Health Effects of Pollutants*, Chap.12. 2nd ed. Boca Raton, USA: CRC Press LLC; 2005 ISBN 1-56670-670-2
- [50] Roberto Chiarelli, Maria Carmela Roccheri Marine Invertebrates as Bioindicators of Heavy Metal Pollution *Open Journal of Metal*, 2014, 4, 93-106 Published Online December 2014 in SciRes

- [51] Hassan M. A. Sulieman & El Amin M. Suliman (2019) Appraisal of heavy metal levels in some marine organisms gathered from the Vellar and Uppanar estuaries Southeast Coast of Indian Ocean, Journal of Taibah University for Science, 13:1, 338-343, DOI: 10.1080/16583655.2019.1576276
- [52] Astrit Denaj, Vleresimi i gjendjes mjedisore tw zones tw Ish Sodw PVC- sw shpallur "HOT SPOT" pas rehabilitimit tw saj, fq. 50-57, 29.06.2018.
- [53] The sea-surface microlayer and its role in global change. GESAMP reports and studies number 59, <http://gesamp.imo.org/no59/index.htm>
- [54] WQA Technical Fact Sheet: Copper. Water Quality Association, National Headquarters & Laboratory 2013.
- [55] Lead Toxicity. Case studies in environmental medicine (CSEM). Agency for toxic substances and disease registry. June 12, 2017
- [56] Nickel metal and other compounds (as Ni). Immediately Dangerous to Life or Health Concentrations (IDLH). The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) May 1994.
- [57] Public Health Statement Zinc. Division of Toxicology. Department of Health and Human Services, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. August 2005
- [58] Stefania Gheorghe, Catalina Stoica, Gabriela Geanina Vasile, Mihai Nita-Lazar, Elena Stanescu and Irina Eugenia Lucaciu. Metals Toxic Effects in Aquatic Ecosystems: Modulators of Water Quality . Water Quality Chapter 4. January 18th 2017
- [59] R. SMITH A laboratory manual for the determination of metals in water and wastewater by atomic absorption spectrophotometry. National Institute For Water Research Council For Scientific And Industrial Research CSIR Technical Guide. https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/15/030/15030051.pdf
- [60] Srekanth Ponnada. Analysis of heavy metals by using atomic absorption spectroscopy from the samples taken around visakhapatnam. international Journal of Environment, Ecology, Family and Urban Studies (IJEFUS) Vol. 3, issue 1, Mar 2013, 127-132 .

- [61] J.M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [62] Sirdeshmukh D B, Sirdeshmukh L and Subhadra K G 2001 *Alkali Halides: a Handbook of Physical Properties* (Berlin: Springer)
- [63] *Quantum Physics of Light and Matter* 978-3-319-52998-1 XI, 244 Luca Salasnich 10.1007/978-3-319-52998-1 Springer International Publishing Copyright 2017
- [64] The Editors of Encyclopaedia Britannica Planck's radiation law Encyclopædia Britannica October 24, 2016 <https://www.britannica.com/science/Plancks-radiation-law>
- [65] J. W. M. DuMond and E. Richard Cohen, *Rev. Modern Phys.*, 1953, 25, 691, DOI: 10.1103/RevModPhys.25.691.
- [66] E. R. Williams, R. L. Steiner, D. B. Newell, and P. T. Olsen, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 81, 2404, DOI: 10.1103/PhysRevLett.81.2404.
- [67] A. W. Knudsen, *Am. J. Phys.*, 1983, 51, 725, DOI: 10.1119/1.13155.
- [68] R. hermann and C. T. J. Alkemade, *Chemical Analysis by Flame Photometry*, 2nd ed., p. 484. New York: Interscience, 1979.
- [69] W. E. L. Grossman, *J. Chem. Educ.*, 1989, 66, 697, DOI: 10.1021/ed066p697.
- [70] Y. Ralchenko, A. E. Kramida, and J. Reader, Developers, NIST Atomic Spectra Database, Version 5, updated 2012, www.nist.gov/pml/data/asd.cfm.
- [71] J. D. Ingle Jr. and S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, pp. 210–212, Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988.
- [72] V. Toal, *Introduction to Holography*, Boca Raton, FL: CRC Press, 2012; J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed., New York: Springer, 2006.
- [73] E. L. Dereniak and G. D. Rowe, *Optical Radiation Detectors*, New York: Wiley, 1984..
- [74] B. Kasalica, et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, 28, 92, DOI:10.1039/c2ja30239j.
- [75] J. D. Ingle Jr. and S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, pp. 212–230, Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988

- [76] C. M. McLeod, M. W. Routh, and M. W. Tikkanen, in *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, 2nd ed., A. Montaser and D. W. Golightly, eds., Chap. 16, New York: Wiley-VCH, 1992.
- [77] I. B. Gornushkin, L. A. King, B. W. Smith, N. Omenetto, and J. D. Winefordner, *Spectrochim. Acta B*, 1999, 54, 1207, DOI: 10.1016/S0584-8547(99)00064-6.
- [78] B. Weiz and M. Sperling, *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd ed., New York: VCH Publishers, 1999
- [79] *Fundamentals Instrumentation and Techniques of Atomic Absorption Spectrometry* . J.E. Cantle eBook ISBN: 9780080875538 Imprint: Elsevier Science Published Date: 1st April 2000
- [80] Analytikjena contrAA®300 ContinuumSource Atomic Absorption Spectrometer
- [81] <https://manualzz.com/doc/6637890/-user-manual->
- [82] A. Acornero , L. Manfra , A. Salluzzo & F. Modestia/ Trace metal pollution in surface marine waters: Nearshore concentrations along Apulia and Albania. *Journal of Chemistry and Ecology* Volume 20, 2004 - i ssue Sup 1
- [83] A. Acornero, L. Manfra, A. Salluzzo & F. Modestia (2004) Trace metal pollution i n surface marine waters: Nearshore concentrations along Apulia and Albania, *Chemistry and Ecology*, 20:sup1, 195-203, DOI: 10.1080/02757540310001639782
- [84] Fulya YiJcesoy and Mustafa Ergin .Heavy-metal geochemistry of surface sediments from the southern Black Sea shelf and upper slope. *Chemical Geology*, 99 (1992) 265-287 265 Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam
- [85] Clesceri L. S., *Standard methods for the examination of Water and waste water*. In Arnold, E., Greenberg, Eaton, A.D. (Eds.): *Collection and Preservation of Samples And Metals*, pp.1-27, pp.1-35, pp.3-1, pp.3-21, APHA, AWWA, WEF, Washington DC 1998.
- [86] Esin Bozkurt, Öner Eliri , Mehmet Kesiktaş . *Analysis Of Heavy Metals i n Seawater Samples Collected From Beaches Of Asian Side Of i stanbul*. *Journal Of Recreation And Tourism Research (Jrtr)* 2014, 1 (1)

- [87] T.M. Ansari, I.L. Mar and N. Tariq. Heavy Metals i n Marine Pollution Perspective-A Mini Review. Journal of Applied Sciences. Volume 4 (1): 1-20, 2004
- [88] C. Radulescu , i .D. Dulama , C. Stihi, I. I Onita , A. Chilian , C. Necula⁴, Elena Daniela Chelarescu⁵, Determination Of Heavy Metal Levels i n Water And Therapeutic Mud By Atomic Absorption Spectrometry. Rom. Journ. Phys., Vol. 59, Nos. 9–10, P. 1057–1066, Bucharest, 2014
- [89] G.E.Batley^abD.Gardner^ab Sampling and storage of natural waters for trace metal analysis. Water Research, Volume 11, issue 9, 1977, Pages 745-756
- [90] Ioan Suciu, Constantin Cosma¹ Mihai Todica Sorana D. Bolboacă, and Lorentz Jäntschi, Analysis of Soil Heavy Metal Pollution and Patern i n Central Transylvania , Int J Mol Sci. 2008 Apr; 9(4): 434–453.
- [91] Astrit Denaj, Vleresimi i gjendjes mjedisore tw zones tw Ish Sodw PVC- sw shpallur "HOT SPOT" pas rehabilitimit tw saj, fq. 60-68, 29.06.2018.
- [92] Guidelines for the Risk Assessment of Contaminated Sites TA-1691/1999. Norwegian Pollution Control Authority. "Forurensning" www.sft.no
- [93] Charles B. Boss and Kenneth J. Freden Concepts, i nstrumentation and Techniques i n i nductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry . PerkinElmer Life and Analytical Sciences. PerkinElmer, USA, 2004
- [94] Neal Blossom. Copper in the Oceane environment. American Chemet Corporation, P.O. Box 1160, East Helena, MT 59635. Tel: (406)227-5302, Fax: (406) 227- 8522. https://www.chemet.com/assets/1/6/Copper_and_the_Ocean_Environment.pdf
- [95] S. P Theocharopoulou^a G.Wagner^b J. Sprengart^b M.-Mohr^b A Desaullesc H Muntaud M.Christoua P.Quevauvillere . European soil sampling guidelines for soil pollution studies Science of The Total Environment. Volume 264, i ssues 1–2, 8 January 2001, Pages 51-62
- [96] Charles E.Barker¹, Mark J.Pawlewicz. An empirical determination of the minimum number of measurements neded to estimate the mean random vitrinite reflectance of disseminated organic mater. Organic Geochemistry. Volume 20, issue 6, August 1993, Pages 643-651. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(93\)90050-L](https://doi.org/10.1016/0146-6380(93)90050-L)

- [97] https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/2edvol3d.pdf
- [98] Guidance on Choosing a Sampling Design for Environmental Data Collection. United States Office of Environmental EPA/240/R-02/005 Environmental Protection information December 2002 Agency Washington, DC 20460
- [99] Muhammet Boran , Ilhan Altınok. A Review of Heavy Metals in Water, Sediment and Living Organisms in the Black Sea. Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 10: 565-572 (2010)
- [100] C. Radulescu , I .D. Dulama , C. Stihi , i . i onita , A. Chilian , C. Necula , Elena Daniela Chelarescu. Determination Of Heavy Metal Levels in Water And Therapeutic Mud By Atomic Absorption Spectrometry . Rom. Journ. Phys., Vol. 59, Nos. 9–10, P. 1057–1066, Bucharest, 2014
- [101] Esin Bozkurt Öner Eliri Mehmet Kesikta. Analysis of Heavy Metals in Seawater Samples Collected From Beaches Of Asian Side Of i stanbul . Journal Of Recreation And Tourism Research (Jrtr) 2014, 1 (1)
- [102] The Effect of Ionic Strength on the Solubility of an Electrolyte Joan D. Willey Journal of Chemical Education 2004 81 (11), 1644 DOI: 10.1021/ed081p1644
- [103] T.M. Ansari, I .L. Mar and N. Tariq, 2004. Heavy Metals in Marine Pollution Perspective—A Mini Review. Journal of Applied Sciences, 4: 1-20.
- [104] Characterization and composition of heavy metals and persistent organic pollutants in water and estuarine sediments from Gao-ping River, Taiwan Ruey-anDoongaShih-huiLeeaChun-cheeLeeaYuh-changSunaShian-cheeWub Volume 57, Issues 6–12, 2008, Pages 846-857
- [105] Alfred Frasheri, Niko Pano. Outlok On Geological Setting And Seawaters Dynamics Factors For The Albanian Adriatic Coastline Developments. Itc.Upt.AL/~Nfra/Papers/
- [106] Niko Pano, Alfred Frasheri, Umberto Simeoni, Neki Frasheri. Outlok On Seawaters Dynamics And Geological Setting Factors For The Albanian Adriatic Coastline Developments. <https://Pdfs.Semanticscholar.Org/>

- [107] T M El-Geziry & I G Bryden (2010) The circulation pattern in the Mediterranean Sea: issues for modeller consideration, *Journal of Operational Oceanography*, 3:2, 46-70, DOI: 10.1080/1755876X.2010.11020116.
- [108] Kane S, Qari F. and Lazo P. Environmental Situation of Vlora Bay, Albania Based on Physico-Chemical Parameters of Seawater. *Austin J Hydrol.* 2015; 2(1): 1016. i SSN : 2380-0763
- [109] Nastja Rogan Smuc,, Matej Dolenc, Sabina Kramar and Ana Mladenovic . Heavy Metal Signature and Environmental Assessment of Nearshore Sediments: Port of Koper (Northern Adriatic Sea). *Geosciences* 2018, 8(11), 398; <https://doi.org/10.3390/geoscienceSt8110398>
- [110] Environmental impact of the Midia Port - Black Sea (Romania), on the coastal sediment quality Irina Catianis Constantin Ungureanu Luca Magagnini Elisa Ulazzi Adrian Stanica Published Online: 2016-03-22 | DOI: <https://doi.org/10.1515/geo-2016-0018>
- [111] Gomez AG., Ondiviela B., Puente A., Juanes JA.,. Eenvironmental risk assessment of water quality in harbor areas: A new methodology applied to European ports. *Journal of Environmental Management.* 2015; 155: 77 – 88. pmid: 25819350
- [112] JJ Voslo. Data analysis and interpretation - NWU-IR Home. https://dspace.nwu.ac.za/bitstream/handle/10394/.../Voslo_JJ_Chapter_6.pdf?...7...
- [113] K. Danzer., Friedrich-Schiller-Universit/it Jena., Fresenius. *Analytical Chemistry - today's definition and interpretation . J Anal Chem* (1992) 343 : 827- 828 .
- [114] Study and interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water Second Edition Geological Survey Water-Supply Paper 1473. United States Government Printing Office, Washington: 1970
- [115] <https://towardsdatascience.com/a-brief-overview-of-outlier-detection-techniques-1e0b2c19e561>
- [116] A. Acornero, L. Manfra, A. Salluzzo & F. Modestia Trace metal pollution in surface marine waters: Nearshore *Journal of Chemistry and Ecology*, Volume 20, 2004 - issue sup1

- [117] S.P.C Tankere P.J.Statham. Distribution of dissolved Cd, Cu, Ni and Zn i n the Adriatic Sea. Marine Pollution Bulletin. Volume 32, i ssues 8–9, August–September 1996, Pages 623-630
- [118] <https://www.ru.nl/science/gi/facilities-activities/elemental-analysis/icp-oes/>
- [119] Philip S. Rainbow (1985) The biology of heavy metals i n the sea, international Journal of Environmental Studies,25:3, 195-211, DOI: 10.1080/00207238508710225
- [120] Ayansina Segun Ayangbenro and Olubukola Oluranti Babalola.A New Strategy for Heavy Metal Polluted Environments: A Review of Microbial Biosorbents. i nt J Env-iron Res Public Health. 2017 Jan; 14(1): 94.
- [121] Cuong DT, Karuppiah S, Obbard JP. Distribution of heavy metals in the dissolved and suspended phase of the sea-surface microlayer, seawater column and in sediments of Singapore’s coastal environment. Environ Monit Assess. 2008 Mar;138(1-3):205-22
- [122] T.M. Ansari, I .L. Mar and N. Tariq, 2004. Heavy Metals in Marine Pollution Perspec-tive–A Mini Review. Journal of Applied Sciences, 4: 1-20.
- [123] Lígia C. MelloI, I,*; Alessandro ClaudinoI; i vanise RizzatiI; Rodolfo L. BortoluzziI; Dilson R. ZaneteI, Analysis of trace metals Cu²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺ i n coastal marine wa-ter samples from Florianópolis, Santa Catarina State, Brazil. J. Braz. Chem. Soc. vol.16 no.3a São Paulo May/June 2005
- [124] Water Quality – Determination of suspended solids by filtration through glass – fibre filters. International Standard ISO 11923: 1997 (E)
- [125] Anna L. Campbell Stephanie ManganRobert P. EllisCeri Lewi. Ocean Acidification i ncreases Copper Toxicity to the Early Life History Stages of the Polychaete Arenicola marina i n Artificial Seawater. Environ. Sci. Technol.2014, 48, 16, 9745-9753
- [126] Cuong DT, Karuppiah S, Obbard JP. Distribution of heavy metals i n the dissolved and suspended phase of the sea-surface microlayer, seawater column and i n sediments of Sin-gapore’s coastal environment. Environ Monit Assess. 2008 Mar;138(1-3):255-72. Epub 2007 Jun 12.

- [127] A.M. De Biasi, G. Fabi ,L. Paciardi M. Puleti Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons near an off-shore gas-platform (Adriatic Sea): A 3-year monitoring. *Ati Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem., Serie B*, 114 (2007) pagg. 23-33
- [128] MartinSiS, D., Kwokal, ., Stoeppler, M. and Branica, M., 1987. Trace metals i n selected organisms from the Adriatic Sea. *Mar. Chem.*, 22: 207-220.
- [129] https://www.searates.com/port/Vlorw_al.htm
- [130] John H. Duffus tw al. international Union Of Pure And Applied Chemistry Chemistry And Human Health Division Clinical Chemistry Section, Commission On Toxicology * "Heavy Metals *Pure Appl. Chem.*, Vol. 74, No. 5, Pp. 793–807, 2002
- [131] Guiomar Ruiz, Constantino Tsallis .Nonextensivity at the edge of chaos of a new universality class of onedimensional unimodal dissipative maps . DOI: 10.1140/epjb/e2009-00054-2 · Source: arXiv
- [132] Umarov, Sabir; Tsallis, Constantino; Steinberg, Stanly (2008). "On a q-Central Limit Theorem Consistent with Nonextensive Statistical Mechanics" (PDF). *Milan j. math.* Birkhauser Verlag. 76: 307–328. doi:10.1007/s00032-008-0087-y. Retrieved 2011-07-27.
- [133] Dina Soualili Philippe Dubois Pol Gosselin Philippe Pernet Monique Guillou. Assessment of seawater pollution by heavy metals i n the neighbourhod of Algiers: use of the sea urchin, *Paracentrotus lividus*, as a bioindicator . i *CES Journal of Marine Science*, Volume 65, i ssue 2, March 2008, Pages 132–139,
- [134] Yolanda Echegoyen,a Edward A. Boyle,a,1 Jong-Mi Le,a,b Toshitaka Gamo,c Hajime Obata,c and Kazuhiro Norisuyed. Recent distribution of lead i n the i ndian Ocean reflects the impact of regional emissions. *Proc Natl Acad Sci U S A*. 2014 Oct 28; 111(43): 15328–15331.
- [135] S.P.C TankereP.J.Statham. Distribution of dissolved Cd, Cu, Ni and Zn i n the Adriatic Sea. *Marine Pollution Bulletin*. Volume 32, i ssues 8–9, August–September 1996, Pages 623-630
- [136] <https://web.stanford.edu/group/Urchin/mineral.html>

- [137] Y. Kamaruzzaman, 2 M.C. Ong and 1 S.Z. Rina Concentration of Zn, Cu and Pb i n Some Selected Marine Fishes of the Pahang Coastal Waters, Malaysia . American Journal of Applied Sciences 7 (3): 309-314, 2010 .
- [138] Le, S., Chung, J. & Le, YW. Bull Environ Contam Toxicol (2018) 101: 185. <https://doi.org/10.1007/s00128-018-2380-y>
- [139] Jerry M Neff. Bioacumulation in Marine Organisms. Chapter 10 – Zinc i n the Ocean. <https://doi.org/10.1007/s00128-018-2380-y>
- [140] S. Paul Hansard¹ and William M. Landing. Determination of iron(I) in acidified seawater samples by luminol chemiluminescence. Limnol. Oceanogr.: Methods 7, 2009, 222–234 © 2009, by the American Society of Limnology and Oceanography, i nc.
- [141] ECHA - Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Appendix R.7.13-2 (July 2008): Environmental risk assessment for metals and metal compounds, http://guidance.echa.europa.eu/docs/guidance_document/information_requirements_r7_13_2_en.pdf (last visited: 25.11.2011).
- [142] Reactive oxygen species (ROS) homeostasis and redox regulation in cellular signaling Paul D. Ray, Bo-Wen Huang, Yoshiaki Tsuji Cell Signal. Author manuscript; available in PMC 2013 May 1. Published in final edited form as: Cell Signal. 2012 May; 24(5): 981-990. Published online 2012 Jan 20. doi: 10.1016/j.cellsig.2012.01.008

Lista e publikimeve

Artikuj në Konferenca Shkencore

1. **Valbona Tahiri**, Astrit Denaj, Ilir Vullkaj, “Assessment Of Heavy Metals Content In Vlora Bay Using Atomic Absorption Spectrometry” ICSTR Lisbon – International Conference on Science & Technology Research, Lusofona University, Lisbon, Portugal, 27-28 June 2019.
2. **Valbona Tahiri**, Astrit Denaj, Aurora Bakaj, Ilir Vullkaj, Fatjon Musli, “A study of physicochemical parameters and heavy metals concentration levels in Orikumi Lagoon, Vlora,” ICSTR Lisbon – International Conference on Science & Technology Research, Lusofona University, Lisbon, Portugal, 27-28 June 2019.
3. **Valbona Tahiri**, Ilir Vullkaj, Astrit Denaj, “The concentrations levels of some heavy metals in Lagoon’s water column by ICP-OES”, 2nd International Conference on Information Technology, Biomedical Engineering, Basic & Applied Sciences (ITBE), Titania Hotel Panepistimiou 52, Athens 10678 – Greece, July 20-21, 2019.

Artikuj në Revista Shkencore

1. **Valbona Tahiri**, Astrit Denaj, Ilir Vullkaj, “Assessment of lead (pb) concentration in coastal waters of Vlora , Albania, using Flame Atomic Absorption Spectrometry”, European science review, Premier Publishing s.r.o. Vienna, Austria, No. 5-6 2019. ISSN 2310-5577.
2. **Valbona Tahiri**, Ilir Vullkaj, Astrit Denaj, “Determination of Cr, Cu, Ni, Zn, Mn concentration levels in sea waters by ICP-OES”, The European Journal of Technical and Natural Sciences, Premier Publishing s.r.o. Vienna, Austria, No. 4 2019. ISSN 2414-2352.
3. **Valbona Tahiri**, Astrit Denaj, Fatjon Musli, “Assessment of selected heavy metals in water samples from Vlora Bay, by using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)”, Journal of Agriculture and Environmental Sciences, Published by American Research Institute for Policy Development, Madison, WI 53714, United States, Vol. 8, No. 2 2019. ISSN: 2334-2404 (Print) 2334-2412 (Online).