REPUBLIKA E SHQIPËRISË
UNIVERSITETI I TIRANËS
FAKULTETI I SHKENCAVE TË NATYRËS
DEPARTAMENTI I KIMISË

Studim i gjendjes mjedisore të Gjirit të Vlorës nëpërmjet parametrave kimiko fizikë të tij

KANDIDAT
SONILA KANE

UDHËHEQËS SHKENCOR
PROF. DR. PRANVERA LAZO

TIRANË 2013

Disertacion

i paraqitur nga

MSc. Sonila Kane

udhëhequr nga

Prof.Dr. Pranvera Lazo

Për marrjen e gradës shkencore

DOKTOR I SHKENCAVE

Tema: "STUDIM I GJENDJES MJEDISORE TË GJIRIT TË VLORËS NËPËRMJET PARAMETRAVE KIMIKO FIZIKË TË TIJ"

Mbrohet më dt. _____/_____/_____ para Jurisë:

Kryetar .....

Anëtar (Oponent) .....

Anëtar (Oponent) .....

Anëtar .....

Anëtar .....

FALENDERIME

Një ndër kënaqësitë e përfundimit është të kthesh kokën pas e të kujtosh të gjithë miqtë e familjarët të cilët më ndihmuan e mbështetën në këtë rrugë të gjatë por përmbushëse.

Doja të falënderoja të gjithë personat të cilët më kanë ndihmuar për të realizuar me sukses këtë punim. Falënderime të përzemërta dhe një mirënjohje e thellë i drejtohen udhëheqëses sime Prof Dr. Pranvera Lazo, për mbështetjen e inkurajimin që më ka dhënë, këshillat dhe idetë të cilat kanë qenë mjaft të vlefshme dhe më kanë ndihmuar për realizimin me sukses të kësaj teze. Puna, gatishmëria dhe ndihmesa e pakursyer e Profesores gjatë gjithë kohës kanë qenë një shtysë dhe motivim për mua në çdo hap të këtij studimi. E konsideroj një privilegj të veçantë që kisha për udhëheqëse të doktoraturës Profesore Verën dhe përzemërsisht e falënderoj që më dha mundësinë të bashkëpunoja me të.

Dua të falënderoj Prof. Dr. Fatos Ylli (Qendra Kërkimore e Fizikës Bërthamore, Tiranë) për ndihmesën e tij në realizimin e matjeve me fotometrinë IR për analizimin dhe studimin e komponimeve kompleksеve $Cu(DDTC)_2$, $Cd(DDTC)_2$, $Pb(DDTC)_2$ e DDTC.

Gjithashtu dua të falënderoj anëtarët e Seksionit të Kimisë Analitike (Departamenti i Kimisë, Fakulteti i Shkencave të Natyrës, Universiteti i Tiranës) për ndihmën e vazhdueshme dhe mundësinë për të punuar në Laboratorin Shkencor të Kimisë Analitike për realizimin e këtij punimi. Shpreh mirënjohje edhe për Universitetin e Vlorës "Ismail Qemali", në mënyrë të veçantë për kolegët e mi Dr. Flora Qarri, Prof As. Hajdar Kicaj dhe Dr. Denada Kasemi, të cilët në kuadër të projektit "Situata mjedisore e Gjirit të Vlorës" të fondit të Ekselencës më ndihmuan gjatë fazës së marrjes së mostrave të ujit të detit në Gjirin e Vlorës.

I detyrohem shumë familjes sime, veçanërisht prindërve të mi, të cilët më kanë inkurajuar dhe përkrahur në çdo hap të jetës sime personale e akademike dhe i falenderoj për të gjithë mbështetjen që më kanë dhënë për realizimin e doktoraturës.

Përzemërsisht Ju Faleminderit!

Sonila KANE

PËRMBAJTJA

		Faqe
	Falenderime	i
	Përmbajtja	ii
	Përmbajtja e materialit tabelor	v
	Përmbajtja e figurave	vii
	Lista e shkurtimeve	Ix
	PJESA TEORIKE	1
	Hyrje	1
	Kapitulli I	
1.	*Ekosistemet detare*	3
1.1	*Ndotja e ekosistemeve detare*	3
1.1.1	*Klasifikimi i ndotësve në ekosistemet detare*	4
1.1.2	*Ndotësit kryesorë dhe ndikimi potencial i tyre*	5
1.1.2.1	*Lëndët plastike*	5
1.1.2.2	*Pesticidet*	6
1.1.2.3	*Plehrat kimike*	6
1.1.2.4	*Ndotja organike (mbetjet shtëpiake dhe urbane dhe llumrat e zeza)*	6
1.1.2.5	*Ndotja nga karburantet*	7
1.1.2.6	*Komponimet organike*	7
1.1.2.7	*Eutrofikimi dhe lulëzimi i algave*	7
1.1.2.8	*Metalet e rënda*	8
1.1.2.9	*Aktivitetet akuakulturore*	8
	Metalet e rënda dhe nutrientët	9
1.2	*Nutrientët*	9
1.3	*Metalet e rënda dhe klasifikimi i tyre*	11
1.3.1	*Ndotja e ekosistemeve detare nga metalet e rënda*	11
1.3.2	*Origjina e metaleve të rënda në ujin e detit*	13
1.3.3	*Toksiciteti i metaleve të rënda*	15
1.3.4	*Mekanizmat e toksicitetit të metaleve*	16
1.3.5.	*Faktorët që ndikojnë në toksicitetin e metaleve të rënda*	17
1.3.6	*Speciet e metaleve të rënda në mjediset ujore*	18
1.4	*Përcaktimi i metaleve të rënda ne ekosistemet ujore*	19
1.4.1	*Metodat e përcaktimit të metaleve të rënda në ujërat detare*	20
1.4.2	*Metodat e përqendrimit dhe ndarjes*	21
1.4.2.1	*Ekstraktimi i metaleve të rënda me tretësa organike*	21
1.4.2.2	*Karakteristika të ditiokarbamateve*	22
1.4.2.3	*Përqendrimi i analitëve me rrëshirë jonokëmbyese (ekstraktimi në fazë të ngurtë)*	23
1.4.2.4	*Metoda e precipitimit/kooprecipitimit*	25
1.4.3	*Metodat analitike të përcaktimit të metaleve të rënda*	25
1.4.3.1	*Spektroskopia e absorbimit atomik SAA*	25
1.4.3.2	*Plazma e çiftuar me induksion (ICP)*	26
1.4.3.3	*ICP-AES*	26
1.4.3.4	*ICP-MS*	26
1.5	*Konsiderata të përgjithshme për Gjirin e Vlorës dhe lagunat Nartë e Orikum*	27
1.5.1	*Të dhëna të përgjithshme për Gjirin e Vlorës*	27
1.5.2	*Gjeomorfologjia e vijës bregdetare*	28
1.5.3	*Burimet e mundshme të ndotjes së Gjirit të Vlorës*	28
1.5.4	*Të dhëna të përgjithshme për lagunën e Nartës*	29

1.5.5	*Burimet e mundshme të ndotjes së lagunës së Nartës*	29
1.5.6	*Të dhëna të përgjithshme për lagunën e Orikumit*	30
1.5.7	*Burimet e mundshme të ndotjes së lagunës së Orikumit*	30
	PJESA EKSPERIMENTALE	
	Hyrje	31
	Qëllimi i studimit	33
	Kapitulli II	
2	*Optimizimi i metodës së ekstraktimit të metaleve të rënda me tretës organik pas lidhjes në komplekse metalo-organike të tyre*	35
2.1	*Vetitë kimiko-fizike të reagentit kompleksues DDTC (dietil ditiokaramat)*	36
2.2	*Studimi i rendimentit të formimit të komponimit kompleks $MR(DDTC)_2$*	37
2.3	*Identifikimi i formimit të komponimit kompleks $MR(DDTC)_2$ me metodën e Spektrofotometrisë UV-VIS*	38
2.3.1	*Studimi i qëndrueshmërisë së DDTC në përqendrime të ndryshme*	38
2.3.2	*Studimi i formimit të kompleksit $MR(DDTC)_2$ me anë të metodës SF UV-VIS*	40
2.3.3	*Studimi i spektrave të absorbimit në zonën UV-VIS të komponimeve komplekse $MR(DDTC)_2$ të disa metaleve të ndryshëm*	44
2.4	*Identifikimi i komponimit kompleks $MR(DDTC)_2$ me metodën FTIR*	47
2.4.1	*Analiza me FTIR e komponimit DDTC*	49
2.4.2	*Analiza me FTIR e komponimit kompleks $Pb(DDTC)_2$*	50
2.4.3	*Analiza me FTIR e komponimit kompleks $Cd(DDTC)_2$*	52
2.4.4	*Analiza me FTIR e komponimit kompleks $Cu(DDTC)_2$*	53
2.5	*Identifikimi i komponimit kompleks $MR(DDTC)_2$ me metodën e analizës termike diferenciale (DTA)*	57
2.5.1	*Analiza termodiferenciale e DDTC së pastër*	58
2.5.2	*Analiza termo-diferenciale e komponimit kompleks $Zn(DDTC)_2$*	*59*
2.5.3	*Analiza termo-diferenciale e komponimit kompleks $Cu(DDTC)_2$*	*60*
2.6	*Optimizimi i kushteve të ekstraktimit të komponimeve komplekse $MR(DDTC)_2$*	61
2.6.1	*Ndikimi i pH në formimin dhe ekstraktimin e komplekseve $MR(DDTC)_2$*	61
2.6.2.	*Studimi i ekstraktimit të $MR(DDTC)_2$ me kloroform dhe i metodës së çekstrakimit të tyre nga faza organike*	64
2.6.2.1.	*Studimi i ekstraktimit të metaleve të rënda me kloroform*	64
2.6.2.2	*Studimi i çekstraktimit të metaleve të rënda nga faza organike*	64
2.6.3	*Analiza e metaleve të rënda pas ekstraktimit me kloroform*	66
2.6.4	*Kontrolli i cilësisë së analizës*	69
2.7	*Përfundime*	69
	KAPITULLI III	
3	*Krahasimi ndërmjet metodës së ekstraktimit të metaleve të rënda me kloroform pas kompleksimit të tyre me DDTC dhe metodës së jonokëmbimit të metaleve në rrëshirën jonokëmbyese CHELEX 100*	71
3.1	*Përfundime*	74
	KAPITULLI IV	
	Studim i gjendjes mjedisore të Gjirit të Vlorës	
4	*Përcaktimi i parametrave fiziko-kimikë (pH, DO, TSS etj), nutrientëve dhe metaleve të rënda në Gjirin e Vlorës.*	75
4.1	*Materiale dhe metoda*	75
4.1.1	*Marrja e mostrave (Kampionimi)*	75
4.1.2	*Trajtimi paraprak i mostrave*	77
4.2	*Përcaktimi i parametrave fiziko-kimikë në mostrat e ujit*	78
4.2.1	*Materiale dhe metoda*	78
4.2.2	*Rezultate dhe Diskutime*	79
4.2.2.1	*Interpretimi i rezultateve eksperimentale të parametrave fiziko-kimikë në*	79

	lagunat Nartë e Orikum	
4.2.2.2	*Interpretimi i rezultateve eksperimentale të parametrave fiziko-kimikë në Gjirin e Vlorës*	81
4.3	*Krahasimi i gjendjes mjedisore të dy sistemeve lagunë e det i hapur të Gjirit të Vlorës, duke u bazuar në disa parametra fiziko-kimikë të tyre*	83
4.4	*Përcaktimi i nutrientëve (nitrate, nitrite, amonium, fosfate) në mostrat e ujit*	85
4.4.1	*Materiale dhe metoda*	85
4.4.2	*Rezultate dhe Diskutime*	85
4.4.2.1	*Interpretimi i rezultateve eksperimentale të nutrientëve në lagunat Nartë e Orikum*	85
4.4.2.2	*Interpretimi i rezultateve eksperimentale të nutrientëve në Gjirin e Vlorës*	87
4.5	*Krahasimi i gjendjes mjedisore të dy sistemeve lagunë e det i hapur të Gjirit të Vlorës, duke u bazuar në përmbajtjen e nutrientëve*	89
4.6	*Analiza multivariable*	90
4.6.1	*Analiza në grupe e stacioneve dhe elementeve (Cluster analysis)*	90
4.6.1.1	*Analiza në grupe për stacionet e marrjes së mostrave*	90
4.6.1.2	*Analiza në grupe e parametrave fiziko-kimikë dhe nutrientëve*	92
4.6.2	*Analiza Faktoriale*	95
4.7	*Përcaktimi i metaleve të rënda në ujin e detit*	96
4.7.1	*Materiale dhe metoda*	96
4.7.1.1	*Analiza kimike*	96
4.7.1.2.	*Aparatura*	97
4.7.1.3	*Përzgjedhja dhe optimizimi i teknikës analitike për përcaktimin e metaleve në ujin e detit*	97
4.7.1.4	*Ektraktimi i metaleve*	98
4.7.1.5	*Përgatitja e tretësirës së standardit bazë (C=50 μg/L)*	98
4.7.1.6	*Kalibrimi i metodës*	98
4.7.1.7	*Përcaktimi i metaleve të rënda*	102
4.7.2	*Trajtimi kimik i ujit të detit nëpërmjet oksidimit fotokimik UV*	102
4.7.3	*Përqendrimi dhe veçimi i metaleve të rënda nëpërmjet ekstraktimit me kloroform*	102
4.7.4	*Rezultate dhe diskutime*	103
4.7.4.1	*Interpretimi i rezultateve eksperimentale për metalet e rënda në lagunat Nartë e Orikum*	103
4.7.4.2	*Interpretimi i rezultateve eksperimentale për metalet e rënda në Gjirin e Vlorës*	109
4.8	*Krahasimi i gjendjes mjedisore të dy sistemeve lagunë e det i hapur të Gjirit të Vlorës, duke u bazuar në përmbajtjen e metaleve të rënda*	114
4.9	*Analiza multivariable*	115
4.10	*Përfundime*	116
5	*Rekomandime*	118
	Bibliografia	119
	Aneks 1	132
	Aneks 2	142
	Aneks 3	146
	Lista e Publikimeve	150
	Përmbledhje	151

PËRMBAJTJA E MATERIALIT TABELOR

Tabela		**Faqe**
Tabela 1.1	*Nivelet e pranueshme të azotit në ujërat e ëmbla e detare*	10
Tabela 1.2	*Vlerat e pranueshme të fosforit në trajta të ndryshme*	10
Tabela 1.3	*Vlerat maksimale të lejuara të metaleve të rëndë në ujërat detare(ng/ml) dhe klasifikimi në kategori sipas standardit të cilësisë së ujërave detare GB 3097-1997*	12
Tabela 1.4	*Klasifikimi i cilësisë së ujërave të ëmbla bazuar në përmbajtjen e metaleve të rënda në ujë e sediment sipas Institutit Norvegjez për kërkimin e ujërave NIVA,*	13
Tabela 1.5	*Efektet e disa metaleve të rënda në shëndetin e njeriut dhe normat e lejuara të tyre*	16
Tabela 1.6	*Speciet e metaleve të rënda në ujërat detare*	19
Tabela 1.7	*Rrëshirat dhe grupet funksionore të tyre*	24
Tabela 2.1	*Vetitë kimike të DDTC*	36
Tabela 2.2	*Rendimenti (%) i formimit të komplekseve $MR(DDTC)_2$*	37
Tabela 2.3	*Tretësirat standarde ujore të DDTC me përqendrime të ndryshme*	39
Tabela 2.4	*Vlerat e λ_{max}, absorbancës maksimale dhe koeficientit molar të absorbimit të kompleksit $Cu(DDTC)_2$*	40
Tabela 2.5	*Vlerat e λmax, absorbancës maksimale dhe koeficientit molar të absorbimit të komponimeve komplekse $Pb(DDTC)_2$ dhe $Cd(DDTC)_2$*	42
Tabela 2.6	*Vlerat e λ_{max}, absorbancës maksimale dhe koeficientit molar të absorbimit të komponimit kompleks $Zn(DDTC)_2$*	43
Tabela 2.7	*Parametrat: λ_{max} , A_{max} dhe ε_{max} të lakoreve të absorbimit të komponimeve komplekse $MR(DDTC)_2$*	45
Tabela 2.8	*Grupet funksionore të DDTC, $Pb(DDTC)_2$, $Cd(DDTC)_2$ dhe $Cu(DDTC)_2$ që kanë shfaqur shirita absorbimi në spektrin IR*	54
Tabela 2.9	*Përcjellshmëria elektrike e tretësirës së $Cd(DDTC)_2$ në pH=1-10*	62
Tabela 2.10	*Vlerat e absorbancave të tretësirave standarde 5 mg/L para dhe pas ekstraktimit të metaleve me kloroform*	64
Tabela 2.11	*Programi i furrës për matjet e kryera për elementin Cu*	67
Tabela 2.12	*Programi i furrës për matjet e kryera për elementin Cr*	67
Tabela 2.13	*Programi i furrës për matjet e kryera për elementin Pb*	68
Tabela 2.14	*Programi i furrës për matjet e kryera për elementin Cd*	68
Tabela 2.15	*Programi i furrës për matjet e kryera për elementin Zn*	69
Tabela 3.1	*Rezultatet e metaleve të rënda (ng/mL) të ekstraktuar me tretës organik dhe Chelex 100*	71
Tabela 3.2	*Vlerat maksimale të lejuara të metaleve të rënda në ujërat detare sipas kategorive (ng/mL) bazuar në standardin e cilësisë së ujërave detare GB 3097-1997*	73
Tabela 4.1	*Koordinatat e pikave të marrjes së mostrave*	76
Tabela 4.2	*Vlerat e lejuara të DO në ujërat e ëmbla dhe detare në shtete të ndryshme*	78
Tabela 4.3	*Parametrat fiziko-kimikë për stacionet e lagunës Nartë e Orikum*	79
Tabela 4.4	*Parametrat fiziko-kimikë në mostrat ujore të Gjirit të Vlorës*	81
Tabela 4.5	*Përpunimi statistikor i të dhënave për disa parametra fiziko-kimikë të përgjithshëm sipas sistemeve lagunë e det (EXCEL, statistika deskriptive)*	84
Tabela 4.6	*Përmbajtja e nutrientëve në lagunat Nartë e Orikum (mg/L) dhe Direktiva e KE CEE 78/659 (EC Fish Directive 44, 2006) për nutrientët*	85

Tabela 4.7	*Përmbajtja e nutrientëve në Gjirin e Vlorës (mg/L) dhe Direktiva e KE CEE 78/659 (EC Fish Directive 44, 2006) për nutrientët*	87
Tabela 4.8	*Përpunimi statistikor i rezultateve të nutrientëve sipas sistemeve lagunë e det (EXCEL, statistika deskriptive)*	89
Tabela 4.9	*Vëllimet e injektuara të tretësirës bazë (C= 50 μg/L) për elementët Cu, Pb, Cr*	99
Tabela 4.10	*Vëllimet e injektuara të tretësirës bazë (C= 5 μg/L) për elementin Cd*	99
Tabela 4.11	*Vëllimet e injektuara të tretësirës bazë (C= 2.5 μg/L) për elementin Zn*	99
Tabela 4.12	*Ekuacionet e regresit linear të lakoreve të kalibrimit dhe parametrat karakteristik*	99
Tabela 4.13	*Studim i cilësisë së përcaktimit të Pb,Cu,Cr me anë të tretësirave standarde (N=4)*	99
Tabela 4.14	*Studim i cilësisë së përcaktimit të Cd, Zn me anë të tretësirave standarde (N=4)*	100
Tabela 4.15	*Përmbajtja e metaleve të rënda në lagunat Nartë e Orikum (ng/mL)*	103
Tabela 4.16	*Përpunimi statistikor i rezultateve të metaleve të rënda në laguna (EXCEL, Statistika Deskriptive.)*	103
Tabela 4.17	*Vlerat maksimale të lejuara të metaleve të rënda në ujërat detare sipas kategorive (ng/mL) bazuar në Standardin e Cilësisë së Ujërave Detare GB 3097-1997*	104
Tabela 4.18	*Vlerat maksimale të lejuara të metaleve të rënda sipas Standardit të Cilësisë së Ujërave, të vendosur nga Mbretëria e Bashkuar*	105
Tabela 4.19	*Përmbajtja e metaleve të rënda në Gjirin e Vlorës (ng/mL)*	109
Tabela 4.20	*Përpunimi statistikor i rezultateve të metaleve të rënda në Gjirin e Vlorës (EXCEL, Statistika Deskriptive) në ng/mL*	109
Tabela 4.21	*Përpunimi statistikor i të dhënave sipas sistemeve lagunë e det (EXCEL, statistika deskriptive.)*	114

PËRMBAJTJA E FIGURAVE

Figura		**Faqe**
Figura 1.1	*Pamjaftueshmëria dhe teprica e elementëve gjurmë a) esencial, b) joesencial*	5
Figura 1.2	*Burimet e nutrientëve në ekosistemet ujore*	9
Figura 1.3	*Ndikimi i shiut acid në biodisponueshmërinë e metaleve në ujëra*	14
Figura 1.4	*Çlirimi në atmosferë, transporti dhe depozitimi i metaleve të rënda në ujin e detit*	14
Figura 1.5	*Stresi oksidativ i shkaktuar nga ROS e derivuar nga reduktimi monovalent i O_2. ROS mund të përftohen nga burime endogjene ose të jashtme si metalet e rënda, PAH-të hidrokarburet poliaromatike*	17
Figura 1.6	*Lidhja e dietil ditiokarbamatit (DDTC) me metalet e rënda*	23
Figura 1.7	*Ndryshimi i strukturës së Chelex 100 me rritjen e pH. Ø përfaqëson strukturën e polimerit.*	24
Figura 1.8	*Harta e Gjirit të Vlorës dhe lagunave Nartë e Orikum*	24
Figura 1.9	*Shkarkime të drejtpërdrejta të mbetjeve të fabrikës së Sodë PVC pranë Gjirit të Vlorës.*	28
Figura 2	*Skema parimore e analizës së mostrave ujore detare*	34
Figura 2.1	*Formula strukturore e DDTC-Na*	36
Figura 2.2	*Mekanizmi i veprimit të metaleve të rënda me DDTC*	36
Figura 2.3	*Lakoret e absorbimit të tretësirave ujore standarde të DDTC në përqendrime të ndryshme*	39
Figura 2.4	*Aparatura e përdorur për analizën UV VIS të DDTC dhe $MR(DDTC)_2$*	40
Figura 2.5	*Lakoret e absorbimit të kompleksit $Cu(DDTC)_2$ në përqendrime të ndryshme*	41
Figura 2.6	*Lakoret e absorbimit të komponimeve komplekse $Pb(DDTC)_2$ (blu) dhe $Cd(DDTC)_2$ (kuqe)*	42
Figura 2.7	*Lakorja e absorbimit të komponimit kompleks $Zn(DDTC)_2$*	44
Figura 2.8	*Lakoret e absorbimit të tretësirave ujore të komponimeve komplekse $MR(DDTC)_2$ në zonën UV-VIS*	45
Figura 2.9	*Skema e sistemit FTIR të përdorur për analizimin e komponimeve komplekse DDTC dhe* $Cu(DDTC)_2$	47
Figura 2.10	*Pamje e sistemit ATR*	48
Figura 2.11	*Rruga që bën rrezatimi kur bie në mostër në spektroskopinë ATR*	48
Figura 2.12	*Spektri FTIR për komponimin DDTC e pastër ($C_5H_{10}NS_2$)*	49
Figura 2.13	*Formula strukturore e DDTC*	50
Figura 2.14	*Spektri FTIR për komponimin kompleks $Pb(DDTC)_2$*	51
Figura 2.15	*Spektri FTIR për komponimin kompleks $Cd(DDTC)_2$*	52
Figura 2.16	*Spektri FTIR për komponimin kompleks $Cu(DDTC)_2$*	53
Figura 2.17	*Krahasimi i spektrave IR të DDTC dhe kompleksëve $MR(DDTC)_2$*	55
Figura 2.18	*Krahasimi i spektrave IR të komponimeve komplekse $MR(DDTC)_2$ në zonën e "shenjave të gishtërinjve" (finger printing 1500-500 cm^{-1})*	56
Figura 2.19	*Diagrama termike e DDTC së pastër*	58
Figura 2.20	*Diagrama termike e komponimit kompleks $Zn(DDTC)_2$*	59
Figura 2.21	*Diagrama termike e komponimit kompleks $Cu(DDTC)_2$*	60
Figura 2.22	*Tretësirat ujore të komponimit kompleks $Cd(DDTC)_2$ në pH=1-10*	61
Figura 2.23	*Grafiku i varësisë së përcjellshmërisë ndaj pH për $Cd(DDTC)_2$*	62
Figura 2.24	*Ndikimi i pH në absorbancën e kompleksëve Metal-DDTC (5mg/L, n=6)*	63
Figura 2.25	*Ndikimi i kohës së reaksionit në absorbancën e kompleksëve Metal-DDTC (5mg/L, n=6)*	63

Figura 3.1	*Krahasimi i rezultateve të përmbajtjes së metaleve në stacionin 3, të përcaktuar me SAA pas përqendrimit me $CHCl_3$ (pas kompleksimit me DDTC) dhe Chelex 100 (Përmbajtja totale dhe trajta e lirë e metaleve)*	72
Figura 3.2	*Krahasimi i rezultateve të përmbajtjes së metaleve në stacionin 5, të përcaktuar me SAA pas përqendrimit me $CHCl_3$ (pas kompleksimit me DDTC) dhe Chelex 100 (Përmbajtja totale dhe trajta e lirë e metaleve)*	72
Figura 4.1	*Harta e stacioneve të marrjes së mostrave*	75
Figura 4.2	*Pamje nga stacionet e marrjes së mostrave*	77
Figura 4.3	*Histograma e vlerave të a) pH, b) temperaturës, c) DO d) potencialit redoks në lagunat Nartë e Orikum*	79
Figura 4.4	*Histogramat e vlerave të a) TDS, b) kripshmërisë, c) përcjellshmërisë elektrike, d) TSS në lagunat Nartë e Orikum*	80
Figura 4.5	*Histograma e vlerave të a) pH b) temperaturës, c) DO d) potencialit redoks në Gjirin e Vlorës*	82
Figura 4.6	*Histograma e vlerave të TSS në Gjirin e Vlorës*	82
Figura 4.7	*Histograma e vlerave të përcjellshmërisë elektrike, kripshmërisë dhe TDS në Gjirin e Vlorës*	83
Figura 4.8	*Krahasimi ndërmjet dy sistemeve lagunë e det i hapur, bazuar në rezultatet e pH, T, DO*	84
Figura 4.9	*Krahasimi ndërmjet dy sistemeve lagunë e det i hapur, bazuar në rezultatet e përcjellshmërisë elektrike, kripshmërisë, TSS*	84
Figura 4.10	*Histogramat e vlerave të a) Nitrateve, b) Nitriteve, c) Amoniumit, d) Fosfateve në lagunat Nartë e Orikum*	86
Figura 4.11	*Histogramat e vlerave të a) Nitrateve, b) Nitriteve, c) Amoniumit, d) Fosfateve në Gjirin e Vlorës*	88
Figura 4.12	*Krahasimi i rezultateve të nutrientëve (nitrate, nitrite, amonium, fosfate) në dy sistemet, lagunë e det i hapur*	89
Figura 4.13	*Grupimi i stacioneve sipas ngjashmërisë së shpërndarjes së elementëve*	91
Figura 4.14	*Grupimi i parametrave sipas ngjashmërisë së shpërndarjes së stacioneve*	92
Figura 4.15	*a) Scree plot e parametrave pH….$PO_4^{3-}P$*	95
Figura 4.16	*Loading plot e parametrave pH….$PO_4^{3-}P$*	96
Figura 4.17	*Lakoret e kalibrimit të metaleve*	101
Figura 4.18	*Grafiku i shpërndarjes së vlerave të përqendrimit të elementëve*	104
Figura 4.19	*Histograma e përmbajtjes totale të Hg në lagunat Nartë e Orikum*	105
Figura 4.20	*Histograma e përmbajtjes totale të Cr në lagunat Nartë e Orikum*	106
Figura 4.21	*Histograma e përmbajtjes totale të Cd në lagunat Nartë e Orikum*	106
Figura 4.22	*Histograma e përmbajtjes totale të Zn në lagunat Nartë e Orikum*	107
Figura 4.23	*Histograma e përmbajtjes totale të Cu në lagunat Nartë e Orikum*	108
Figura 4.24	*Histograma e përmbajtjes totale të Pb në lagunat Nartë e Orikum*	109
Figura 4.25	*Grafiku i shpërndarjes së vlerave të përqendrimit të elementëve*	110
Figura 4.26	*Histograma e përmbajtjes totale të Hg në Gjirin e Vlorës*	110
Figura 4.27	*Histograma e përmbajtjes totale të Cd në Gjirin e Vlorës*	111
Figura 4.28	*Histograma e përmbajtjes totale të Zn në Gjirin e Vlorës*	112
Figura 4.29	*Histograma e përmbajtjes totale të Pb në Gjirin e Vlorës*	112
Figura 4.30	*Histograma e përmbajtjes totale të Cu në Gjirin e Vlorës*	113
Figura 4.31	*Histograma e përmbajtjes totale të Cr në Gjirin e Vlorës*	113
Figura 4.32	*Grafikët e shpërndarjes së vlerave të përqendrimit të elementëve në a) lagunë, b) det i hapur*	114
Figura 4.33	*Krahasimi i dy sistemeve lagunë e det i hapur në lidhje me vlerat mesatare të përmbajtjes së metaleve të rënda*	115

LISTA E SHKURTIMEVE

ADN	Acidi Dezoksiribonukleik
APHA	Shoqata Amerikane e Shëndetit Publik
ARN	Acidi Ribonukleik
ASV	Voltametria anodike stripping
BOD	Nevoja biologjike për oksigjen
CV-SAA	Spektroskopia e Absorbimit Atomik me avuj të ftohtë
DDTC	Dietil ditiokarbamat
DO	Oksigjeni i tretur
DTA	Analiza termike diferenciale
ICP	Plazma e çiftuar me induksion
FT-IR	Fourier Transform Infra red
ICP-AES	Metoda e induksionit të plazmës së çiftëzuar e kombinuar me spektroskopinë e emisionit atomik
ICP-MS	Metoda e induksionit të plazmës së çiftëzuar e kombinuar me masë spektroskopinë
MIBK	Metil izobutil ketone
MT	Metaltioneinat
PET	Polietilen (plastike)
ROS	Speciet reaktive të oksigjenit
SAA	Spektroskopia e Absorbimit Atomik
SAA/AET	Spektroskopia e Absorbimit Atomik me atomizim elektrotermik
SF UV VIS	Spektrofotometria në zonën ultravjollcë dhe të dukshme
SOD	Superoksid dismutazë
TAN	Azoti total amoniakor
TDS	Lëndët e ngurta të tretura
TSS	Lëndët e ngurta në pezulli
ANZECC	Këshilli i Australisë dhe Zelandës së Re për Ruajtjen dhe Mjedisin
AMEQC	Kriteret e ASEAN për Cilësinë e Mjedisit Detar
ASEAN	Lidhja e Kombit të Azisë Jugore
CCME	Këshilli Kanadez i Ministrave të Mjedisit
EPA	Agjensia e Mbrojtjes së Mjedisit
EPD	Departamenti i Mbrojtjes së Mjedisit
OATA	Shoqata Tregtare e Rregullimit (dekorimit) të Ujërave
SFT	Statens forurensningstilsyn (Autoritetet Norvegjeze për Kontrollin e ndotjes)

PJESA TEORIKE

Hyrje

Mjedisi është gjithçka që na rrethon: toka, uji, ajri dhe organizmat e gjallë. Ekuilibri midis aktiviteteve njerëzore dhe natyrore është prishur dhe për pasojë mjedisi ndryshon vazhdimisht. Një ndër këto ndryshime është ndotja, e cila është shndërruar në një problem global. Ndotja është kudo, në tokë ujë, ajër, prej tyre kalon në ushqim dhe këto të fundit përbëjnë rrezik për shëndetin publik (Nixon *et al*, 1994). Derdhjet e kontrolluara dhe të pakontrolluara të mbetjeve, shkarkimet aksidentale, nxjerrja e përpunimi i mineraleve dhe llumrat e zeza të përdorura në tokat bujqësore, janë përgjegjëse për shpërndarjen e ndotësve në zonat e pakontaminuara si: dhera ose rrjedha të ujit duke ndikuar në ndotjen e ekosistemit tonë (Ghosh M. *et al*., 2005). Ndotja shkaktohet nga një numër i madh substancash inorganike e organike si: metalet e rënda, lëndët e djegshme, mbetjet e rrezikshme, produktet eksplozive dhe ato të naftës, fenolet dhe ngjyronjësit e tekstileve (Ghosh M. *et al*., 2005; Gad N. S. *et al*., 2008; Jadhav J. P. *et al*., 2010).

Liqenet, lumenjtë, përrenjtë dhe sisteme të tjera ujore janë shumë të rëndësishme për jetën në planetin tonë. Fatkeqësisht këto rezerva ujore preken shpesh nga ndotja për shkak të shkarkimeve të pakontrolluara të industrisë së prodhimit të kimikateve, rrjedhjet nga tokat bujqësore etj (Grushko Yu. M., 1979; Manahan S.E., 2000; Connell D.W., 1997). Përrenjtë dhe lumenjtë duke filluar nga burimi i tyre, kalojnë nëpër shumë sisteme ujore natyrore dhe artificiale dhe përfundojnë në basenet detare dhe oqeanike. Në këtë mënyrë, ujërat e ëmbla me të gjitha dëmtimet në vetitë fizike, kimike dhe biologjike të tyre kushtëzojnë cilësinë e ujërave të detit dhe oqeaneve dhe për pasojë ndikojnë në jetën në këto sisteme të rëndësishme ekologjike.

Ndotja antropogjenike e ekosistemeve detare është një ndër faktorët që përcakton nevojën për një monitorim sistematik dhe kontroll të ndotësve (metale të rënda, radionuklide etj) që ndikojnë në biotën detare (Mee, 1992; Tuncer *et al*., 1998).

Ndotësit kryesorë inorganikë janë metalet e rënda, të cilët shfaqin probleme të ndryshme nga ato të ndotësve organikë (Ghosh M. *et al*., 2005; Gad N. S. *et al*., 2008; Jadhav J. P. *et al*., 2010). Ata janë ndër ndotësit më të përhapur në ujin e detit dhe derivojnë kryesisht nga zonat industriale ku kalojnë përrenjtë dhe lumenjtë. Edhe në përqendrime të ulëta, metalet e rënda shkaktojnë dëmtime graduale në mjedis duke qenë se me kalimin e kohës akumulohen në pjesë të ndryshme të organizmave të kafshëve e bimëve duke shkaktuar ndryshime në ekuilibrat biokimikë të tyre. Në këtë mënyrë, mund të pengohet zhvillimi i disa reaksioneve biokimike ose të nxitet zhvillimi i tyre në drejtime të padëshiruara. Për pasojë, shumë organizma mund të dëmtohen dhe të shkaktojnë ndryshime në mjedisin natyror. Prandaj, është shumë i rëndësishëm nga ana biologjike dhe mjedisore, një informacion i saktë për përmbajtjen e metaleve të rënda (Filov V.A. 1988).

Zhvillimi i metodave kimike dhe biologjike për monitorim efektiv të niveleve mjedisore të metaleve të rënda përbën një interes të veçantë dhe një hap kritik për menaxhimin e ndotjeve mjedisore (Allah A. T. *et al*., 1997). Ndër metodat më të përshtatshme për monitorimin e nivelit të metaleve të rënda në ujërat natyrore përmendim metodat SAA. Ato sigurojnë përcaktime të sakta dhe të shpejta të metaleve, por për përqendrime shumë të ulëta të këtyre ndotësve është i pamundur

zbatimi i drejtpërdrejtë i SAA pa një përqendrim dhe veçim të analitit nga mostra. Sot, ky problem i përqendrimit dhe veçimit të metaleve të rënda mund të zgjidhet duke përdorur aparatura mjaft moderne por të shtrenjta. Megjithatë mjaft laboratorë nëpër botë, të cilat nuk mund ti sigurojnë këto aparatura, ende aplikojnë metoda të tilla si: ekstraktimi lëng-lëng, ekstraktimi në fazë të ngurtë, avullimi, kooprecipitimi, etj. të cilat janë metoda me kosto të ulët (Mizuike A. 1983; Zolotov Y.A.*et al* 1990; Byr'ko V.M. 1984; Mizuike A *et al*., 1982). Disa prej këtyre metodave të thjeshta janë të shpejta, por disa prej tyre janë të ngadalta. Disa prej tyre nuk kërkojnë reaktivë të shtrenjtë, disa të tjera po.

Në këtë mënyrë, është shumë e rëndësishme zgjedhja e metodave të sakta, të shpejta dhe me kosto të ulët të cilat ndihmojnë në monitorimin e metaleve të rënda në ujin e detit.

I. Ekosistemet detare

Uji i detit është një element dinamik, vetitë e të cilit ndryshojnë në hapësirë e kohë. Lëvizjet, vetitë fizike (temperatura, kripshmëria, densiteti), gazet e tretura dhe mbetjet e ngurta krijojnë një shumëllojshmëri të kushteve mjedisore të cilat ndikojnë ndjeshëm në përbërjen e secilit komunitet biologjik që e popullon. Pjesa më e madhe e materialeve që mbërrijnë në det, shpërbëhen nëpërmjet reaksioneve kimike ose aktiviteteve bakteriale dhe organizmave më të mëdha. Megjithatë ka disa substanca të cilat janë shumë të qëndrueshme ose kanë një shkallë të ulët degradimi (http://www.aqualex.org).
Një sistem ujor mund të përmbajë pothuajse të gjithë elementët e tabelës së sistemit periodik (në forma kimike nga më të ndryshmet) si edhe një numër të pafund komponimesh organike, përqendrimet e të cilëve janë nën 10^{-6} mol/dm^3 dhe që shpesh mund të bien deri nën 10^{-10} mol/dm^3 (Ure A.M *et al*., 1995).

1.1 Ndotja e ekosistemeve detare

Zonat detare sigurojnë benefite të rëndësishme për njerëzit përsa i përket ushqimit dhe shërbimeve të tjera të ekosistemit. Për mijëra vjet, njerëzit e kanë shfrytëzuar gjerësisht detin si një depozitë të madhe ushqimore në luftën e tyre për mbijetesë. Gjatë shekullit të XX, vija bregdetare ka ndryshuar disi për shkak se dyndja e turistëve së bashku me ndotjen e shkaktuar prej tyre ka goditur plazhet. Por, zhvillimi në një shkallë të tillë nuk sjell të mira për të gjithë. Disa individë mund të përfitojnë ndërkohë që pjesa tjetër e komunitetit dhe popullatat duhet të përshtaten me një mjedis vazhdimisht të ndryshuar (http://www.aqualex.org).
Ndotja e ujërave shkaktohet nga shkarkimet e substancave toksike, mbetjeve urbane e industriale ose shkarkimet aksidentale (Nixon *et al*., 1994). Sipas Konventës së Kombeve të Bashkuara për ligjet për detin, ndotja përcaktohet si shkarkim i drejtpërdrejtë ose indirekt i substancave në mjedisin detar, përfshirë këtu edhe grykëderdhjet e lumenjve të cilat dëmtojnë burimet jetësore dhe jetën detare, përbëjnë rrezik për shëndetin e njeriut, pengojnë aktivitetet detare si peshkimi, ulin cilësinë e ujit të detit, etj. (Md. Shahidul Islam *et al*., 2004).
Rritja e aktiviteteve njerëzore pranë zonave detare ka shkaktuar një rritje në shkallë të konsiderueshme të nivelit të ndotësve (lëndë organike, mbetje urbane dhe industriale, derivate të naftës, metale të rënda, etj.) duke ndikuar drejtpërdrejtë në ekosistemet natyrore, veçanërisht në sistemet me shkallë të ulët të këmbimit të ujërave (të mbyllura) me një kapacitet të ulët ngarkesash (Correl *et al*., 1992; Lapointe *et al*., 1992; Lucena *et al*., 2002). Organizmat ujorë i absorbojnë këto komponentë dhe për shkak të akumulimit ato paraqesin përqendrime më të larta të tyre sesa mjediset ujore (Nixon *et al*., 1994). Sot, bota e veçanërisht Europa janë të shqetësuara përsa i përket ndotjes së mjediseve detare ku mund të dallohen dëmtime momentale dhe afatgjata në ekosistemet dhe habitatet bregdetare dhe detare (Valentukevičienė *et al*., 2008). Në të ardhmen është parashikuar që zhdukja e biodiversitetit dhe pasojat e tij të jenë më të larta në sistemet ujore se në ato tokësore (Sala *et al*., 2000).
Zhvillimi i vrullshëm industrial në botë ka shtuar përpjekjet e pandërprera për eliminimin e ndotjeve me natyrë njerëzore nga mjedisi, megjithatë ende nuk kanë mundur të gjejnë ritmin e duhur, në mënyrë që ti paraprijnë sasisë gjithnjë e në rritje të shkarkimeve të ndotësve. Kjo gjendje ka çuar në transformimin e sistemeve të tilla ujore si: liqene, lumenj apo ujëra bregdetare duke i shndërruar ato në grumbullime të

shkarkimeve të mbeturinave të ndryshme, ku balanca biologjike natyrore paraqet çrregullime serioze (Kane S., 2008). Pjesa më e madhe e zonave detare janë raportuar si të ndotura duke dëmtuar në këtë mënyrë peshkimin detar dhe bregdetar. Në këto kushte lind nevoja për një kontroll të ndotjes ujore në mënyrë që të kemi një menaxhim të qëndrueshëm dhe ruajtje të peshkimit dhe burimeve ujore (Williams 1996) dhe të gjenden zgjidhje të reja urgjente për të luftuar ndotjen.

1.1.1 Klasifikimi i ndotësve në ekosistemet detare

Ekosistemet detare konsiderohen si një depozitë e ndotësve të ndryshëm me origjinë njerëzore. Burimet e ndotjes bregdetare mund të jenë:

- pikësore
- të shpërndara.

Burimet pikësore përfshijnë shkarkimet e drejtpërdrejta me anë të tubacioneve të shkarkimit, të ujërave të ndotura të industrive bregdetare dhe shkarkimet e ujërave të zeza të zonave të zhvilluara (Clark R.B., 2001, GESAMP, 2001).
E kundërta, burimet e shpërndara janë rezultat i aktiviteteve me shtrirje më të gjerë si: bujqësia dhe pylltaria, dhe më tepër kanë të bëjnë me kalimin e nutrientëve në ujërat nëntokësore duke kaluar më pas në det. Të dy këto burime ndotjeje mund të takohen edhe në distancë nga bregdeti, në pjesën e sipërme të shtratit të lumenjve ku shkarkohen ndotësit (Clark R.B., 2001). Deri në grykëderdhjen e tyre, lumenjtë mund të kenë mbartur sasi të mëdha të ndotësve për në det. Në këtë mënyrë, zonat urbane bregdetare përbëjnë një ndër burimet kryesore të ndotjes (GESAMP. 2001).
Williams (1996) kritikon klasifikimin e ndotjes në kategori (p.sh ndotje të ajrit, ujit, tokës, etj.) pasi çdo ndotës qoftë në ajër apo në tokë, synon të mbërrijë në oqean. Prodhimi dhe shpërndarja e ndotësve zakonisht e ka origjinën nga zonat e banuara, shfrytëzimi i burimeve dhe ndërhyrjet si: zhvillimi i infrastrukturës dhe ndërtimet, aktivitetet bujqësore, aktivitetet industriale, urbanizimi, turizmi, etj. Ndër ndotësit më shqetësues, përmendim: ndotësit organikë persistent, nutrientët, vajrat, radionuklidet, metalet e rënda, patogjenet, sedimentet, mbeturinat, etj. (Williams C., 1996). Klasifikimi i ndotësve thjesht lehtëson diskutimin; pjesa më e madhe e ndotësve janë të ndërlidhur midis tyre duke vënë në rrezik mjedisin dhe organizmat e gjalla, në të njëjtën mënyrë dhe shkallë pavarësisht burimit të ndotjes (Williams C., 1996).
Morel dhe Schiff (1983) propozuan një tabllo të përgjithshme për të kuptuar rrugën në të cilën ndotësit organikë mund të shërbejnë për të vlerësuar rrezikun mjedisor duke i klasifikuar ata kryesisht në bazë të reaktivitetit ose qëndrueshmërisë së tyre. Kështu sipas Morel dhe Schiff ndotësit klasifikohen në:
I: Lehtësisht të degradueshëm
II: Mesatarisht të qëndrueshëm
III: Shumë të qëndrueshëm ndaj degradimit
Megjithatë, ky lloj klasifikimi në vetvete nuk nënkupton rrezikun. Nëse qëndrueshmëria shoqërohet edhe me toksicitetin dhe bioakumulimin, rreziku do të rritet duke kaluar nga klasa e I në klasën III (GESAMP 1986).
Një tjetër klasifikim që mund ti bëhet elementëve gjurmë është në esencial dhe joesencial. Figura 1.1 paraqet ndryshimin kryesor ndërmjet kategorive të sipërpërmendura; në figurën e parë sasi të vogla ose të moderuara të elementëve janë të domosdoshme për ekosistemin, ndërsa në përqendrime shumë më të ulëta ose të larta pengojnë funksionet biologjike jetësore. Në rastin e dytë, elementët nuk janë të

domosdoshëm për mjedisin dhe çdo rritje e përqendrimit çon në përkeqësim të kushteve mjedisore (http://www.aqualex.org).

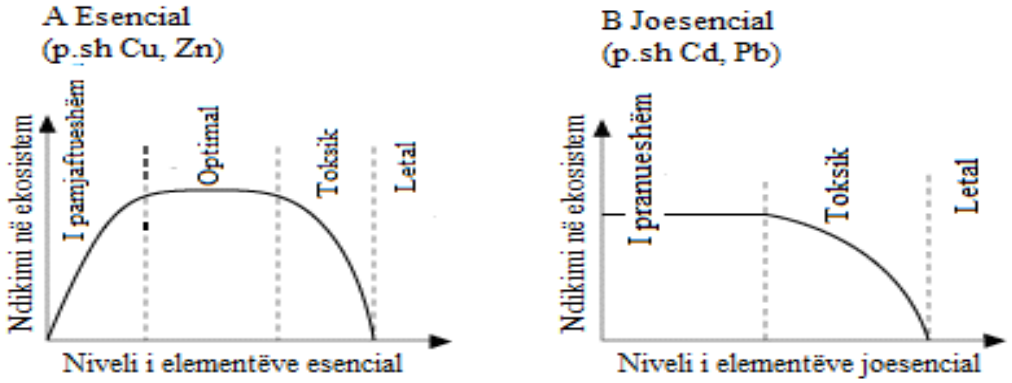


Figura 1.1: *Pamjaftueshmëria dhe teprica e elementëve gjurmë a) esencial, b) joesencial. (http://www.aqualex.org)*

Në mjaft vende të botës, sidomos në zonat e zhvilluara, mbetjet urbane dhe ujërat e zeza ende vazhdojnë të shkarkohen në det pa ndonjë trajtim paraprak të përshtatshëm (GESAMP 2001). Ndotësit që vijnë nga ujërat e zeza klasifikohen në katër klasa sipas Page (1983):

I: Nutrientët dhe lëndët organike natyrore në trajtë të ngurtë, amoniaku dhe lëndë të tjera natyrore që kërkojnë oksigjen. Këto materiale, normalisht qarkullojnë në ekosisteme në sasi të mëdha. Në këtë kategori bëjnë pjesë edhe mbetjet e djegies.

II: Pathogjenet**,** bakteret dhe viruset

III: Metalet e rënda si Pb dhe Cd në sasi më të mëdha se sa paraqiten në sistemet natyrore.

IV: Kimikatet toksike të cilat duke ndikuar në kodin gjenetik (gjenotoksike) mund të shkaktojnë efekte dhe sëmundje kancerogjene mutagjene dhe teratogjene. Në këtë klasë bëjnë pjesë shumë lëndë organike dhe radioaktive.

1.1.2 Ndotësit kryesorë dhe ndikimi potencial i tyre

1.1.2.1 Lëndët plastike

Lëndët plastike përbëjnë pjesën kryesore të mbeturinave dhe mbetjeve të ngurta të hedhura në mjedisin ujor. Ato gjenden në sasi të mëdha në plazhe, liqene dhe forma të tjera të masave ujore. Kështu, në pjesën veriperëndimore të Mesdheut lëndët plastike përbëjnë rreth 77% të mbeturinave (Goldberg, 1995). Ndotja e shkaktuar nga mbetjet e ngurta veçanërisht lëndët plastike, (më shpesh në trajtën e shisheve, gotave, qeseve plastike, etj.) të hedhura në bregun e detit, shërben si tregues mjaft i mirë i efekteve të aktiviteteve antropogjenë. Lëndët plastike dekompozohen shumë ngadalë dhe në këtë mënyrë janë të vështira për t'u eliminuar (http://www.aqualex.org). Ato grumbullojnë ngjyrues organikë, rërë dhe mbetje të tjera dhe depozitohen në fund të mjedisit ujor, ku krijojnë një ndarje e cila pengon këmbimin e nutrientëve dhe gazeve ndërmjet ujit dhe sedimenteve (Md. Shahidul Islam *et al.*, 2004). Këto mbeturina detare përbëjnë një problem jo vetëm nga ana estetike, por edhe për kafshët ujore (gëlltitja), peshkimin etj. (Gregory, 1999). Megjithatë është për t'u theksuar se pasojat e kësaj

lloj ndotjeje janë shumë të kufizuara apo të papërfillshme në krahasim me llojet e tjera të ndotjes (http://www.aqualex.org).

1.1.2.2 Pesticidet

Këto komponime organike përfundojnë në det, nëpërmjet rrjedhave të lumenjve apo nëpërmjet transportit me anë të erës. Pesticidet dhe mbetjet e tyre janë ndër agjentët shkatërrues më të fuqishëm për ekosistemet dhe organizmat ujore, duke ndikuar në të gjitha hallkat e zinxhirit ushqimor (Duursma and Marchand, 1974). Nga njëra hallkë në tjetrën, përqendrimet e pesticideve dhe kimikateve në inde dhe organe të tjera rriten shumë. Në majë te zinxhirit ushqimor (përfshirë njeriun) vihen re përqendrime shumë të larta të tyre (Md. Shahidul Islam *et al*., 2004). Me të mbërritur në det ato hyjnë në ciklin biologjik të disa organizmave dhe nëpërmjet mekanizmit të bioakumulimit, një pjesë e tyre depozitohet në indet yndyrore të disa organizmave detare. Ky depozitim nuk ka efekte të dukshme në këto organizma me përjashtim të rasteve kur ka mungesë të ushqimit dhe përdoren depozitat yndyrore. Pikërisht atëherë, sasi të mëdha të komponimeve kimike hyjnë në ciklin metabolik me pasojë të mundshme vdekjen (http://www.aqualex.org/).

1.1.2.3 Plehrat kimike

Aktivitetet bujqësore shkaktojnë rreth 50% të ndotjes së përgjithshme të ujërave sipërfaqësore nëpërmjet rritjes së sasisë së nutrientëve, kryesisht joneve amonium (NH_4^+) dhe nitrate (NO_3^-) që vijnë nga shkarkimet bujqësore. Jonet amonium kanë ndikimin kryesor në acidifikimin e mjedisit veçanërisht në zonat me ferma të shumta blegtorale (Joly, 1993).
Plehrat kimike janë produkte të pasura me kripëra ushqyese veçanërisht nitrate, fosfate dhe përdoren për të rritur prodhimin bujqësor. Këto kripëra janë të tretshme në ujë dhe shpesh me anë të shiut kalojnë në përrenj dhe lumenj dhe më pas në det. Nutrientët, janë të rëndësishëm për prodhimin si në mjedisin tokësor edhe atë detar. Në këtë kuptim ata nuk mund të konsiderohen si faktorë ndotës me përjashtim të rasteve kur ndodhen në sasi shumë të mëdha, duke stimuluar në këtë mënyrë rritjen e prodhimit bimor në nivele shqetësuese për kapacitetin e ekosistemit (http://www.aqualex.org/).

1.1.2.4 Ndotja organike (mbetjet shtëpiake dhe urbane dhe llumrat e zeza)

Ndotja organike ose "pasurimi organik", është një ndër ndotjet më të zakonshme dhe të vjetra të planetit. Për shkak të urbanizimit, pra rritjes së popullsisë humane në një sipërfaqe të kufizuar, u pa e nevojshme kanalizimi i ujërave të zeza, i cili zakonisht përfundon në det (Md. Shahidul Islam *et al*., 2004). Ujërat e zeza përmbajnë agjentë të ndryshëm ndotës si: patogjenët, substancat organike, metalet e rënda dhe elementët gjurmë, etj. të cilat shkaktojnë efekte të drejtpërdrejta dhe indirekte në ekosisteme dhe organizma. Ujërat e zeza kanë natyrë kryesisht organike, pra të prirur për shkatërrim bakterial. Për shkak të aktivitetit bakterial, përqendrimi i O_2 në ujë ulet, për këtë arsye mund të themi se ujërat e zeza karakterizohen nga një BOD e lartë. Kjo mund të zvogëlojë sasinë e oksigjenit për të cilin ka nevojë jeta ujore, duke mundësuar shkatërrimin e proteinave dhe komponimeve të tjera të azotit dhe për pasojë çlirimin e hidrogjenit, squfurit dhe amoniakut, lëndë mjaft toksike për organizmat ujore në

përqendrime të ulëta (HMSO, 1990). Studimet kanë treguar se sa më e lartë është ndotja dhe ekspozimi i njerëzve ndaj ujërave të zeza, aq më i madh është rreziku i infeksioneve në vesh, hundë e fyt, çrregullimet në stomak si gastroenteriti etj. (Md. Shahidul Islam *et al*., 2004).

1.1.2.5 Ndotja nga karburantet

Që prej mesit të shekullit të IXX ndotja nga nafta për shkak të rritjes së veprimtarive të cisternave të naftës, përdorimit të saj, dëmtimeve të cisternave dhe aksidentet e shoqëruara me derdhje të naftës, ka tërhequr vëmendjen gjithnjë e më shumë (Md. Shahidul Islam *et al*., 2004). Nafta është një përzierje lëndësh organike shumica e të cilave janë toksike për organizmat detare. Rreth 15% e rasteve të ndotjes nga nafta rezultojnë nga aksidentet në cisterna dhe këto janë shumë të njohura për shkak të pasojave të tyre dramatike **(**http://www.aqualex.org/). Rafineritë në bregdet janë një tjetër rrezik i dukshëm i ndotjes nga nafta sepse miliona gallon të naftës bruto përpunohen dhe ruhen në to. Nafta bruto përpunohet për të prodhuar karburante, lubrifikant, solventë. Gjatë këtyre proceseve mund të shkaktohen ndotje në shkallë të ulët për shkak të rrjedhjeve, derdhjeve, dëmtimeve të pajisjeve etj. Ujërat e përdorur gjatë këtyre proceseve në mënyrë të pashmangshme ndoten me naftë e produkte të saj dhe kur shkarkohen mbartin sasi të konsiderueshme nafte. Një tjetër burim ndotjeje nga nafta janë mbetjet e anijeve e peshkarexhave (Md. Shahidul Islam *et al*., 2004).

1.1.2.6 Komponimet organike

Mjaft kimikate organike sintetike (komponimet klororganike, organofosfatet, PAH-të dhe organometalet), po rrisin shqetësimin mjedisor për shkak të toksicitetit dhe qëndrueshmërisë së lartë të tyre në mjedis dhe sistemet biologjike. Shumë prej këtyre komponimeve ksenobiotike gjenden në sasi shumë të vogla në mjedis dhe ende nuk njihen mirë problemet që ato shfaqin për jetën detare dhe shëndetin e njeriut (Md. Shahidul Islam *et al*. 2004). Niveli i ndotjes nga komponimet klororganike varet gjerësisht nga dieta, gjinia, mosha dhe sjellja e specieve. Shumë komponime klororganike janë cilësuar si dëmtues të endokrinës, ulin riprodhimin e suksesshëm duke ndikuar në procesin e zhvillimit dhe/ose uljen e funksionit imunitar (Borrell *et al*., 1999).

1.1.2.7 Eutrofikimi dhe lulëzimi i algave

Eutrofikimi shkakton ndryshimet kryesore në përbërjen e specieve, strukturën dhe funksionin e komuniteteve detare në zona të gjera. Kështu, përgjigja e komunitetit të fitoplanktonit ndaj eutrofikimit ka të bëjë me rritjen dhe produktivitetin e biomasës (Riegman, 1995). Në lidhje me lëndët kimike dhe faktorët fizikë që shkaktojnë eutrofikimin, një ndër pasojat më të rëndësishme të ndotjes ujore është zhvillimi i algave toksike shpesh e njohur si "dallgët e kuqe". Zhvillimi shumë i madh i algave përbën dëm serioz ekologjik, humbje ekonomike dhe kërcënim për shëndetin publik (Qi Y. *et al*., 1993).
Rritja gjithnjë e më shumë e algave dhe për pasojë shkatërrimi i fitoplanktonit kanë shkaktuar zona të konsiderueshme me ujëra të varfëruara me oksigjen, (Malakoff, 1998) sidomos në vende shumë të zhvilluara industriale si Europa, Amerika e Veriut dhe Qëndrore dhe disa zona të Azi-Paqësorit.

1.1.2.8 Metalet e rënda

Ndotja e ekosistemeve detare nga metalet e rënda është një problem mbarë botëror. Metalet e rënda nuk janë të dukshëm si llojet e ndotësve të sipërpëmendur, por duke u bazuar nga pozicioni i tyre (të fshehur në sedimente) mund të konsiderohen si ndotës mjaft të rrezikshëm detar. Metalet e rënda janë të lidhura me aktivitete të ndryshme njerëzore (http://www.aqualex.org).
Metalet e rënda mund të emetohen në mjedis si nga burimet natyrore edhe nga ato antropogjene ku më kryesoret janë këto të fundit (Hutton M. *et al*., 1986; Battarbee R. *et al*., 1988; Nriagu JO, 1989). Ato mund të emetohen si në trajtë elementare ashtu edhe në trajtë komponimesh (organike e inorganike):

- Plumbi, i cili gjendet në karburantin e makinave, çlirohet në atmosferë dhe më pas hyn në ciklin e ujit.
- Ujërat e zeza gjithashtu përmbajnë sasi të konsiderueshme të metaleve të rënda të cilat derivojnë nga prodhimet shtëpiake e industriale që përdorin komponimet e metaleve të rënda, si dhe nga disa lloj detergjentësh etj.
- Djegia e lëndëve është një tjetër faktor, i cili shkakton një rritje të përqendrimit të grimcave në atmosferë që përmbajnë metale të rënda, ku fenomeni i ciklit të ujit bën që këto grimca të mbërrijnë në det.

Megjithatë disa metale të rënda në det vijnë për shkak të shkarkimeve natyrore, veçanërisht për shkak të erozionit të mineraleve, të cilat kanë një nivel të lartë të komponimeve të metaleve të rënda (http://www.aqualex.org).

1.1.2.9 Aktivitetet akuakulturore

Akuakultura po përhapet gjithnjë e më shumë në pjesën më të madhe të vendeve të zhvilluara e në zhvillim, në mjedise të ujërave të ëmbla e detare (Tacon *et al*., 1995). Kultivimi intensiv i peshkut dhe molusqeve në ujërat bregdetare mund të jetë një burim i çrregullimeve mjedisore të shoqëruara me përqendrime të larta jonatyrore dhe depozitim të lëndës organike. Kulturat e molusqeve kanë një ndikim të fuqishëm në ciklin e azotit duke rritur depozitimin e lëndës organike në sedimente, reduktimin e oksigjenit të lirë duke shkaktuar procese te ndryshme në ciklin e azotit (Gilbert *et al*., 1997).

Metalet e rënda dhe nutrientët

1.2 Nutrientët

Përmbajtja e nutrientëve në zonat bregdetare është rritur mjaft në dekadat e fundit si rezultat i aktiviteteve njerëzore dhe urbanizimit (Newton *et al*., 2003; Newton & Mudge, 2005) (figura 1.2).

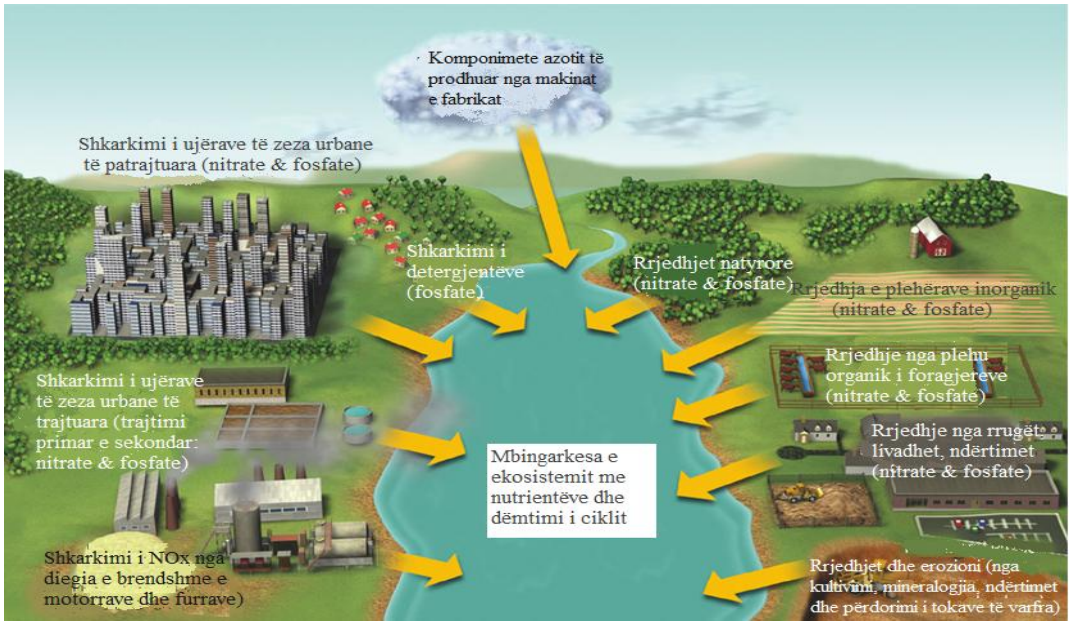


Figura 1.2: *Burimet e nutrientëve në ekosistemet ujore*

Kjo ka shkaktuar eutrofikimin dhe përkeqësimin e cilësisë së ujërave në shumë zona bregdetare në botë (Nixon, 1995; Kjerfve *et al*., 1997; Braga *et al*., 2000; Newton *et al*., 2003). Eutrofikimi i zonave bregdetare mund të jetë i rëndë duke qenë se këto zona sillen si filtra natyrorë për nutrientët që vijnë nga toka për në detin e hapur. Efektet më të dukshme të eutrofikimit janë rritja e lulëzimit të algave të dëmshme dhe hipoksia në fundin e kolonës së ujit (Vollenweider, 1992; Nixon, 1995), të cilat ndikojnë në uljen e peshkimit dhe mund të ndikojnë edhe në shëndetin e njeriut (Braga *et al*., 2000; Carreira *et al*., 2002).

Ndryshimet e përkohshme të mjediseve ujore mund të kenë efekte të drejtpërdejta ose indirekte në faktorët që ndikojnë në shkarkimet e nutrientëve (Thayer, 1971). Për këtë arsye, përqendrimet e nutrientëve dhe shpërndarja e tyre thuhet se kanë karakter sezonal (Baird & Ulanowicz, 1989; Morris, 2000).

Azoti është një ndër elementët kufizues gjatë procesit të fotosintezës, i cili hyn në sistemin ujor nëpërmjet shirave, fiksimit in-situ të N_2, shkarkimeve të lumenjve dhe difuzionit nga sedimentet. Azoti kontrollohet gjerësisht nga reaksionet redoks të ndërmjetësuara nga fitoplanktoni dhe bakteret si: rimineralizimi, amonifikimi, nitrifikimi, denitrifikimi dhe fiksimi (PHILMINAQ, http://www.aquaculture.asia).

Jonet nitrate janë trajta më e zakonshme e azotit në ujëra. Burimet natyrore të tyre janë shkëmbinjtë vullkanikë, kalbëzimi i bimëve dhe mbetjet e kafshëve. Niveli i nitrateve mbi 5 mg/L në ujërat natyrore është tregues për ndotjen antropogjene. Ndër burimet e ndotjes antropogjene përmendim: plehrat kimike, mbetjet blegtorale, shkarkimet urbane, gropat septike, dhe shkarkimet e lëngëta. Në përgjithësi nitratet janë më pak toksike se amoniaku

apo nitritet por, në nivele të larta bëhen toksike sidomos për fëmijët. Ndërsa në mjediset ujore, në përqendrime mbi 30 mg/L nitratet bëhen toksik për peshqit (Keith Bellingham, http://www.stevenswater.com). Nivelet e larta të nitrateve dhe fosfateve shkaktojnë eutrofikimin, i cili nxit rritjen e algave dhe ul sasinë e oksigjenit të tretur në ujë (Murdoch *et al.*, 2001).

Përsa i përket nitriteve, është supozuar se përqendrimet e tyre në ujërat e ëmbla janë të papërfillshme (Stanley & Hobbie, 1981; Paul & Clarke, 1989) dhe përqendrimi mesatar botëror është vlerësuar të jetë 1 mg nitrite/litër (Meybeck, 1982). Gjithsesi nëse shfaqen në nivele të larta, mund të shkaktojë hipoksinë si rezultat i deaktivimit të hemoglobinës në gjakun e peshqve e njohur si "sëmundja e gjakut kaf" (Lawson, 1995).

Në tabelën 1.1 janë paraqitur standarde të vendosura nga shtete të ndryshme për NH_4^+, NO_3^-, NO_2^- për ujërat e ëmbla dhe detare.

Tabela 1.1: *Nivelet e pranueshme të azotit në ujërat e ëmbla e detare (PHILMINAQ, http://www.aquaculture.asia)*

Shteti	**NH_4^+-N (mg/L)**		**NO_3^--N (mg/L)**		**NO_2^--N (mg/L)**		**Referenca**
	Ujëra të ëmbla	Ujëra detare	Ujëra të ëmbla	Ujëra detare	Ujëra të ëmbla	Ujëra detare	
Azi						0.055	AMEQC,1999
Australi	< 1.0	< 1.0	50	< 100	0.10	< 0.10	ANZECC, 2000
Kanada					0.06		CCME, 1994
Malajzia	0.3 (TAN)		7.0		0.40		
Zelanda e Re	< 1.0	< 1.0	50	< 100	0.10	< 0.10	ANZECC 2000
Filipine			10				DAO1990-34
Australia e Jugut	0.5	0.2					EPA

Shënim: TAN (azoti total amoniakor)

Fosfori është një tjetër element kufizues i nevojshëm për rritjen e bimëve ujore dhe algave. Gjithsesi rritja e përqendrimit sidomos në lumenj e liqene shkakton lulëzim të algave. Liqenet me përqendrime të fosfateve nën 0.010 mg/L konsiderohen oligotrofik, në përqendrime midis 0.010 dhe 0.020 mg/L tregojnë për mezotrofi dhe në përqendrime mbi 0.020 mg/L konsiderohen eutrofike (Mueller & Helsel, 1999).

Në tabelën 1.2 janë paraqitur vlerat e pranueshme të fosforit në ujërat e ëmbla dhe detare *(PHILMINAQ, http://www.aquaculture.asia).*

Tabela 1.2: *Vlerat e pranueshme të fosforit në trajta të ndryshme (PHILMINAQ, http://www.aquaculture.asia)*

Shteti	**Ujërat e ëmbla** (mg/L)	**Ujërat detare** (mg/L)	**Referenca**
Australia	< 0.10 (PO_4)	< 0.05 (PO_4)	ANZECC, 2000
Azia		0.015 (P i tretur)	AMEQC, 1999
Malajzia	0.10 – 0.20 (P)		
Zelanda e Re	< 0.10 (PO_4)	< 0.05 (PO_4)	ANZECC, 2000
Norvegji	< 0.025 (P)	< 0.025 (P)	SFT
Filipine	0.05 - 0.10 (P) (liqene dhe rezervuar)	0.20 (gjithë të tjerat) (P) Nil (si organofosfate)	DAO 1993-34
Shtetet e Bashkuara	0.05 (burime pikësore) 0.10 (burime jopikësore)		EPA

Fosfatet nuk janë toksike për njerëzit dhe kafshët me përjashtim të rasteve kur janë në përqendrime të larta. Nivelet e larta të fosfateve mund të shkaktojnë probleme digjestive. Ndër burimet kryesore të fosforit janë shkarkimet e ujërave të zeza, detergjentët, plehrat, shkarkimet industriale dhe materialet sintetike të cilat përmbajnë organofosfate si: insekticidet.
Fosfori mund të përcaktohet në trajtën e fosforit total (TP), ku përfshihen të gjitha format e fosforit në mostrat e ujit ose në trajtën e fosforit reaktiv (SRP), ku përfshihen organofosfatet, format e tretshme inorganike të fosforit që mund të ndajthithen nga bimët

1.3 Metalet e rënda dhe klasifikimi i tyre

Termi "metale të rëndë" i referohet çdo elementi me një densitet të lartë, i cili është toksik ose helmues në përqendrime të ulëta (Lenntech, 2004). Në përgjithësi përdoret për grupin e metaleve dhe metaloideve me densitet më të madh se 4 g/cm^3 ose 5 herë (apo edhe më shumë) më të lartë se uji (Huton and Symon, 1986; Battarbee *et al*., 1988; Nriagu JO *et al*., 1988; Nriagu JO, 1989; Garbarino JR. *et al*., 1995, Hawkes JS. 1997). Megjithatë, të qenit një metal i rëndë më shumë ka të bëjë me vetitë shqetësuese kimike që ai paraqet, sesa me densitetin e tij. Brenda Komunitetit Europian trembëdhjetë elementët që sjellin shqetësimet më të larta janë: arseniku, kadmiumi, kobalti, kromi, bakri, mërkuri, mangani, nikeli, plumbi, kallaji dhe taliumi, emisionet e të cilëve janë të rregulluara në furrat e djegies së mbeturinave. Disa nga këto elementë janë vërtetë të nevojshëm për njerëzit në sasi minimale (siç është kobalti, bakri, kromi, nikeli). Ndërsa të tjerët janë kancerogjenë ose toksikë; p.sh në sistemin nervor qendror ndikon mangani, mërkuri, plumbi, arseniku; në veshka apo në mëlçi ndikojnë mërkuri, plumbi, kadmiumi, bakri, ndërsa në lëkurë, kocka ose në dhëmbë ndikon nikeli, kadmiumi, bakri dhe kromi (Qarri F., 2012)
Metalet janë përbërës natyrorë të shkëmbinjve, tokës, sedimenteve dhe ujit. Megjithatë, rreth 200 vjet pas industrializimit, kanë ndodhur ndryshime të mëdha në përmbajtjen globale të kimikateve kritike në sipërfaqen e tokës, duke sfiduar në këtë mënyrë sistemet rregullatorë të cilëve ju deshën miliona vjet për të evoluar (Wood J.M. *et al*., 1983). Emisioni i metaleve në atmosferë nga burimet natyrore në mbarë botën (mijëra ton në vit) është vlerësuar: Ni: 26, Pb: 19, Cu: 19, As: 7.8, Zn: 4, Cd: 1.0, Se: 0.4, (ton x10^3/vit), kurse nga burimet antropogjenë Pb: 450, Zn: 320, Ni: 47, Cu: 56, As:24, Cd: 7.5, Se: 1.1 (ton x10^3/vit). Siç shihet edhe nga të dhënat, Pb, Zn, Ni dhe Cu janë ndotësit kryesorë nga aktivitetet njerëzore (Clark RB *et al*., 1997).
Ndërsa nga pikëpamja e ndotjes së mjedisit metalet klasifikohen në tre klasa (Wood 1974):

- Jokritikë (Na, Mg, Fe, K, Ca, Al, Sr, Li, Rb)
- Toksikë por shumë të patretshëm ose shumë të rrallë (Ti, Hf, Zr, W, Ta, Ga, La, Os, Ir, Ru, Ba, Rh)
- Shumë toksikë dhe që hyjnë lehtësisht (Be, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Cr, As, Se, Te, Ag, Cd, Hg, Tl, Pb, Sb, Bi).

1.3.1 Ndotja e ekosistemeve detare nga metalet e rënda

Një ndër problemet më shqetësuese të viteve të fundit në mbarë botën është bërë ndotja e mjediseve ujore nga metalet e rënda, duke qenë se ata nuk shpërbëhen dhe pjesa më e madhe e tyre ka efekt toksik në organizëm (MacFarlane G. B. *et al*., 2000).

Toksiciteti i drejtpërdrejtë te njeriu e bota ujore dhe toksiciteti indirekt si rezultat i akumulimit të metaleve në zinxhirin ushqimor ujor, janë thelbi i këtij problemi (Greaney K.M., 2005). Metalet e rënda, të cilët gjenden edhe në mënyrë natyrore në ujërat detare në nivele të rendit µg–ng/L, përfaqësojnë kategorinë më të studiuar të ndotësve, falë efekteve që mund të kenë në qëniet e gjalla (CISM, 2008).
Përmbajtja e metaleve të rënda në ekosistemet ujore zakonisht monitorohet nëpërmjet përcaktimit të përqendrimit të tyre në ujë, sedimente dhe biotë (Camusso M. *et al*., 1995). Përqendrimet e tyre rezultojnë të ulëta në mostra ujore, por arrijnë në nivele të konsiderueshme në sedimente dhe biotë (Namminga H.N. *et al*., 1976).
Duke u bazuar në nivelin e përqendrimit të joneve të metaleve të rënda, dhe në klasifikime të ndryshme të cilësisë së ujërave (bazuar në përmbajtjen e metaleve të rënda në to), mund të gjykohet se deri në ç'masë është e ndotur një zonë.
Kështu, në tabelën 1.3 janë paraqitur nivelet e lejuara të metaleve të rënda dhe disa parametrave të tjerë në ujërat detare të dhëna nga Standardi i Cilësisë së Ujërave Detare GB 3097-1997 të Republikës së Kinës (Wang B., *et al*., 2011). Ky është një klasifikim i zonave detare në kategori në lidhje me përmbajtjen e metaleve në ujin e detit. Por ky klasifikim për cilësinë e ujërave detare, mund të zbatohet vetëm për një numër të kufizuar metalesh e parametrash të ujërave.

Tabela 1.3: *Vlerat maksimale të lejuara të metaleve të rënda në ujërat detare (ng/ml) dhe klasifikimi në kategori sipas Standardit të Cilësisë së Ujërave Detare GB 3097-1997 (Wang B., et al., 2011)*

Parametri	Kategoritë e klasifikimit të ujërave					
	Kategoria I i pastër	Kategoria II relativisht i pastër	Kategoria III lehtësisht i ndotur		Kategoria IV mesatarisht i ndotur	më e dobët se kateg. IV (shumë i ndotur)
DO (mg/L)	>6	>5	>4		>3	<3
COD(mg/L)	≤2	≤3	≤4	≤5		≥5
BOD_5(mg/L)	≤1	≤3	≤4	≤5		≥5
N inorg. (si N) (mg/L)	≤0.20	≤0.30	≤0.40		≤0.50	≥0.50
Fosfate (si P) (mg/L)	≤0.015	≤0.030		≤0.045		≥0.045
Hg (ng/ml)	≤0.05	≤0.2		≤0.5		≥0.5
Cd(ng/mL)	≤1	≤5		≤10		≥10
Pb(ng/mL)	≤1	≤5	≤10		≤50	≥50
Cr(VI) (ng/mL)	≤5	≤10	≤20		≤50	≥50
Cr tot (ng/mL)	≤50	≤100	≤200		≤500	≥500
As(ng/mL)	≤20	≤30		≤50		≥50
Cu(ng/mL)	≤5	≤10		≤50		≥50
Zn(ng/mL)	≤20	≤50	≤100		≤500	≥500
Vajrat	≤50	≤300		≤500		≥500

Në tabelën 1.4 është paraqitur një klasifikim i cilësisë së ujërave, sipas Institutit Norvegjez për Kërkimin e Ujërave NIVA, bazuar në përmbajtjen e metaleve të rënda në ujë dhe sedimente (Bratli L.J., 2000). Ky është një klasifikim në lidhje me përmbajtjen e metaleve të rënda në ujërat e ëmbla, por mund të përdoret edhe për ujërat detare duke qenë se klasifikimet në lidhje me këto ujëra janë të kufizuara.

Tabela 1.4: *Klasifikimi i cilësisë së ujërave të ëmbla bazuar në përmbajtjen e metaleve të rënda në ujë e sediment sipas Institutit Norvegjez për Kërkimin e Ujërave, NIVA (Bratli L. J., 2000)*

Lloji i mostrës	KLASA E CILËSISË SË UJËRAVE					
	Elementët	I Lehtësisht e ndotur	II Mesatarisht e ndotur	III E ndotur	IV Shumë e ndotur	V Tej mase e Ndotur
Ujë (µg/L)	Cu	<0.6	0.6-1.5	1.5-3	3-6	>6
	Zn	<5.0	5.0-20.0	20-50	50-100	>100
	Cd	<0.04	0.04-0.1	0.1-0.2	0.2-0.4	>0.4
	Pb	<0.5	0.5-1.2	1.2-2.5	2.5-5	>5
	Ni	<0.5	0.5-2.5	2.5-5	5.0-10.0	>10
	Cr	<0.2	0.2-2.5	2.5-10	10.0-50.0	>50
	Hg	<0.002	0.002-0.005	0.005-0.01	0.01-0.02	>0.02
Sediment (mg/kg)	Cu	<30	30-150	150-600	600-1800	>1800
	Zn	<150	150-750	750-3000	3000-9000	>9000
	Cd	<0.5	0.5-2.5	2.5-10	10-20	>20
	Pb	<50	50-250	250-1000	1000-3000	>3000
	Ni	<50	50-250	250-1000	1000-3000	>3000
	As	<5	5-25	25-100	100-200	>200
	Hg	<0.15	0.15-0.6	0.6-1.5	1.5-3	>3

1.3.2 Origjina e metaleve të rënda në ujin e detit

Metalet e rënda, gjenden në mënyrë natyrore në ujërat detare duke qenë se janë komponentë të litosferës dhe çlirohen në mjedis nëpërmjet vullkaneve dhe erozionit të shkëmbinjve (Fergusson J.E., 1990). Megjithatë, pjesa më e madhe e metaleve të çliruara në mjedisin ujor, vjen si rezultat i ndërhyrjeve njerëzore (Mance, 1987, Denton, *et al*., 1997). Zonat bregdetare janë zonat mjedisore më të ndjeshme dhe ende janë subjekt i ndikimeve njerëzore në rritje (David, 2003), si rezultat i rritjes së urbanizimit, zhvillimit industrial dhe aktiviteteve argëtuese.

Shumë aktivitete njerëzore kanë një ndikim negativ në procese të ndryshme biologjike dhe padyshim këto do të vazhdojnë të ndikojnë në funksionimin e ekosistemeve bregdetare mjaft produktive (autorë të ndryshëm të cituar në Guzman & Garcia, 2002). Pothuaj të gjithë proceset industriale që shkarkojnë mbetje, janë burime potenciale të metaleve të rënda në mjedisin ujor, ku mund të përmendim mineralogjinë, shkrirjen dhe përpunimin e mineraleve (Denton, *et al*. 2001).

Ujërat dhe llumrat e zeza, shkarkimet urbane dhe rrjedhat nga zonat ku janë depozituar mbetje të ngurta janë gjithashtu burime të dukshme të metaleve të rënda në lumenj e grykëderdhjet e tyre dhe ujërat bregdetare (Mance 1987). Një sasi e metaleve të depozituara në sedimentet e ujërave të brigjeve pranë zonave të zhvilluara industriale e urbane, vjen si rezultat i djegies së karburanteve. Burime të tjera potenciale përfshijnë: portet, limanet, zonat e ankorimit, si dhe shkarkime të metaleve të rënda nga aktivitetet çlodhëse, tregtare, ushtarake, shëtitjet me varkë, aktivitetet me anije (Denton, *et al.*, 1997).

Shirat acide që vijnë si rezultat i tretjes së H_2S, SO_2 dhe NO_x kanë ndikuar në ndryshimin e aciditetit të tokave dhe ujërave të ëmbla (figura 1.3). Për rrjedhojë kemi rritje të biodisponueshmërisë së shumë metaleve të rënda në biotën e ujërave (Sprenger M *et al*., 1989).

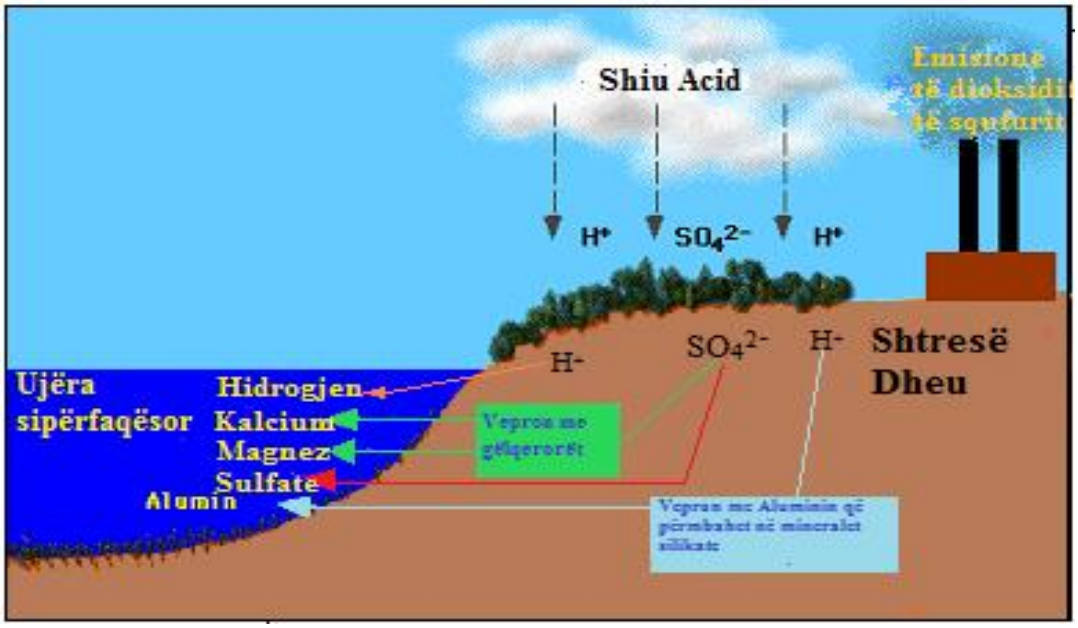


Figura 1.3: *Ndikimi i shiut acid në biodisponueshmërinë e metaleve në ujëra*

Në mënyrë të përmbledhur, burimet kryesore të metaleve të rënda që ndotin ujërat detare janë (Marine pollution Heavy Metals. BIO 508-001 EVPP 505-001):

1. Ajri

Metalet mund të barten nga atmosfera në trajtën e gazeve apo të grimcave (aerosoleve) dhe mund te bien prej saj në tokë ose në det në mënyrë të drejtpërdrejtë dhe ky quhet depozitim i thatë, ose nëpërmjet reshjeve dhe ky quhet depozitim i njomë. Si rezultat i avullimit të sipërfaqes së ujërave detare mund të çlirohen grimca që përmbajnë metale. Pra mund të themi se kemi një shkëmbim të metaleve midis atmosferës dhe detit (figura 1.4).

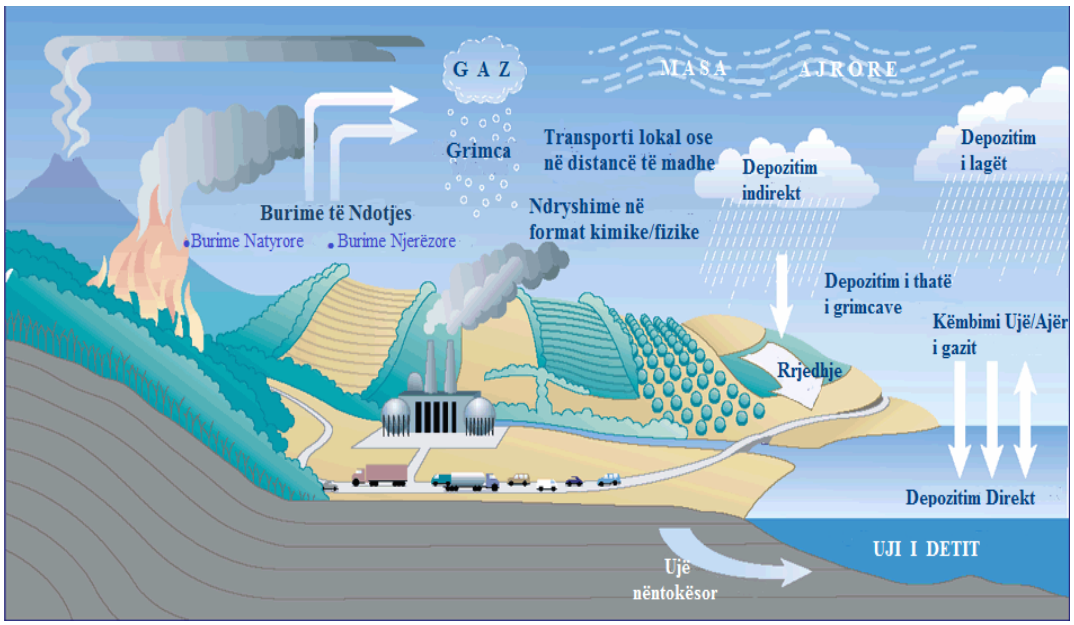


Figura 1.4: *Çlirimi në atmosferë, transporti dhe depozitimi i metaleve të rënda në ujin e detit*

2. Lumenjtë

Këta mund të sjellin një sërë metalesh në ujërat detare për arsye të ndryshme si: për shkak të erozionit të shkëmbinjve nga të cilët ata formohen apo nga spastrimi i masave sipërfaqësore të grimcave metalike të formuara në mënyrë natyrore dhe antropogjene.

Shpesh, metalet e rënda lidhen me sendimentet dhe depozitohen aty, por ato sërish mund të hyjnë në mjedisin detar nëpërmjet disa proceseve si:

- Procesi i gërmimit nën ujë
- Peshkimi
- Fenomenet meteorologjike

3. Depërtimi i ujërave nëntokësore

Ndotja e tokës mund të ndodhë nga drenazhimi i ujërave në të dhe substancat e tretura mund të transportohen nëpërmjet lëvizjes së ujërave nëntokësore deri në det. Pra ndotja kalon nga toka në ujërat nëntokësore dhe nga ujërat nëntokësore në ato detare.

4. Shkarkimet e qëllimshme si:

- Hedhja e mbeturinave të ndotura
- Shkarkimet industriale dhe bujqësore
- Shkarkimet e ujërave të zeza

5. Shkarkimet aksidentale si:

- Ndotja me hidrokarbure nga anijet e transportit
- Ndotja nga platformat e nxjerrjes së naftës etj.

1.3.3 Toksiciteti i metaleve të rënda

Metalet e rënda qofshin esencial ose joesencial kanë një rëndësi të veçantë në ekotoksikologji falë persistencës së lartë të tyre dhe efektit toksik që shfaqin në organizmat e gjalla (Storelli *et al*., 2005). Metale të tilla si bakri, hekuri, kromi, dhe nikeli janë metale esenciale dhe luajnë një rol të rëndësishëm në sistemet biologjike ndërsa kadmiumi apo plumbi janë metale joesencial, duke qenë se ata shfaqin veti toksike edhe në nivele gjurmë (Fernandes *et al*., 2008). Edhe pse shumë metale janë esenciale, të gjithë në përqendrime të larta shfaqin veti toksike sepse shkaktojnë stresin oksidativ nëpërmjet formimit të radikaleve të lira. Një tjetër arsye pse metalet mund të shfaqin veti toksike, është se ata mund të zëvendësojnë metalet esenciale në pigmente ose enzima, duke dëmtuar funksionin e tyre (Ghosh M. *et al*., 2005).

Metalet hyjnë në organizëm nëpërmjet:

- ushqimit
- ujit
- ajrit
- thithjes me anë të lëkurës (kur ata janë në kontakt me të)

Ekspozimi afatgjatë mund të ndikojë në zhvillime të ulëta fizike, muskulare dhe degjenerim të proceseve neurologjike të ngjashme me sëmundjen Alzajmer, Parkinson, sklerozë dhe madje mund të shkaktojë kancer. Toksiciteti i metaleve të rënda mund të ndikojë në dëmtime ose çrregullime mendore, funksionet nervore qendrore, dëmtime të përbërjes së gjakut, mushkëri, mëlçi dhe organe të tjera vitale (Kane S., 2008).

Në tabelën 1.5 janë paraqitur vlerat e lejuara dhe efektet në organizmin e njeriut të disa metaleve të rënda që shfaqin veti toksike.

Tabela 1.5: *Efektet e disa metaleve të rënda në shëndetin e njeriut dhe normat e lejuara të tyre*

Ndotësi	Burimet kryesore	Efektet në shëndetin e njeriut	Vl e lejuar (mg/L)
As	Pesticidet, fungicidet, shkrirja e metaleve	Bronkit, dermatit, helmim	0.02
Cd	Saldimi, galvanizimi, plehërimi me pesticide, bateritë e Cd e Ni, centrali i ndarjes bërthamore	Mosfunksionimi dhe dëmtim i veshkave, sëmundje dhe kancer i mushkërive, defekte të kockave (osteomalacia, osteoporosis), rritje të presionit të gjakut, bronkit, çrregullime gastrointensinale, kancer të palcës	0.06
Pb	Bojërat, pesticidet, duhani, emisionet e automjeteve, mineralogjia , djegia e qymyrit	Prapambetje mendore te fëmijët, vonesë në zhvillim, encefalopati fatale te të porsalindurit, paralizë kongjenitale, shurdhësi e sensorëve neutralë dhe dëmtime akute ose kronike të sistemit nervor, epilepsi, dëmtime të mëlçisë, veshkave dhe gastrointensinale	0.1
Mn	Saldimi, karburantet, prodhimet ferromagnetike	Thithja ose kontakti shkakton dëmtime në sistemin nervor qendror	0.26
Hg	Pesticidet, bateritë, industria e letrës	Dridhje, gingivit, ndryshime të vogla psikologjike, akrodinia e karakterizuar nga skuqje e duarve dhe këmbëve, abort spontan, dëmtime të sistemit nervor, helmime të protoplazmës	0.01
Zn	Rafineritë, përpunimi i tunxhit, përpunimi i metaleve, pajisjet hidraulike	Avujt e Zn kanë efekt gërryes për lëkurën, shkakton dëme në membranat nervore	15
Cr	Burimet dhe nxjerrja e mineraleve	Dëmton sistemin nervor, lodhje, irritim	0.05
Cu	Nxjerrja e mineraleve, pesticidet, industria kimike	Anemi, dëmtim të veshkave dhe mëlçisë, irritime të stomakut dhe intestinale	0.1

1.3.4 Mekanizmat e toksicitetit të metaleve

Mekanizmi sipas të cilit metalet shfaqin toksicitetin e tyre në organizmat e gjallë është i ndryshëm, sidomos pjesëmarrja e tyre në reaksionet biokimike oksiduese që çojnë në formimin e specieve reaktive të oksigjenit ROS (Goyer RA, 1991; Viarengo A., 1989) të tilla si: radikali i peroksidit (O_2^-), oksigjeni singlet ($^1O_2$), peroksidi i hidrogjenit (H_2O_2), radikali hidroksil ($-OH^-$) dhe ujë (H_2O) (Figura 1.5). ROS kanë veti toksike falë aftësisë së tyre për të vepruar shpejt me molekulat biologjike (proteina, lipide, ADN) duke shkaktuar stresin oksidativ, i cili mund të çojë deri në vdekjen e qelizave (Kannan & Jain, 2000). Stresi oksidativ ndodh si rezultat i prishjes së ekuilibrit midis prodhimit të ROS dhe aftësisë së sistemeve biologjike për të detoksifikuar me lehtësi speciet reaktive të ndërmjetme ose për të riparuar dëmet e shkaktuara.
Metaljonet hyjnë në brendësi të qelizës duke ndërprerë metabolizmin e saj dhe në disa raste mund të hyjnë në bërthamë. Metaljonet mund të lidhen me ADN nëpërmjet lidhjeve jonike koordinative në mënyrë të kthyeshme, por nuk mund të shkaktojnë të gjitha dëmtimet e vëzhguara në kromatinën qelizore. Prandaj. në dëmtimin e ADN-së,

konsiderohen mjaft të rëndësishme jo vetëm efektet e drejtpërdrejta, por sidomos efektet indirekte të metaleve në kromatinën nukleare.

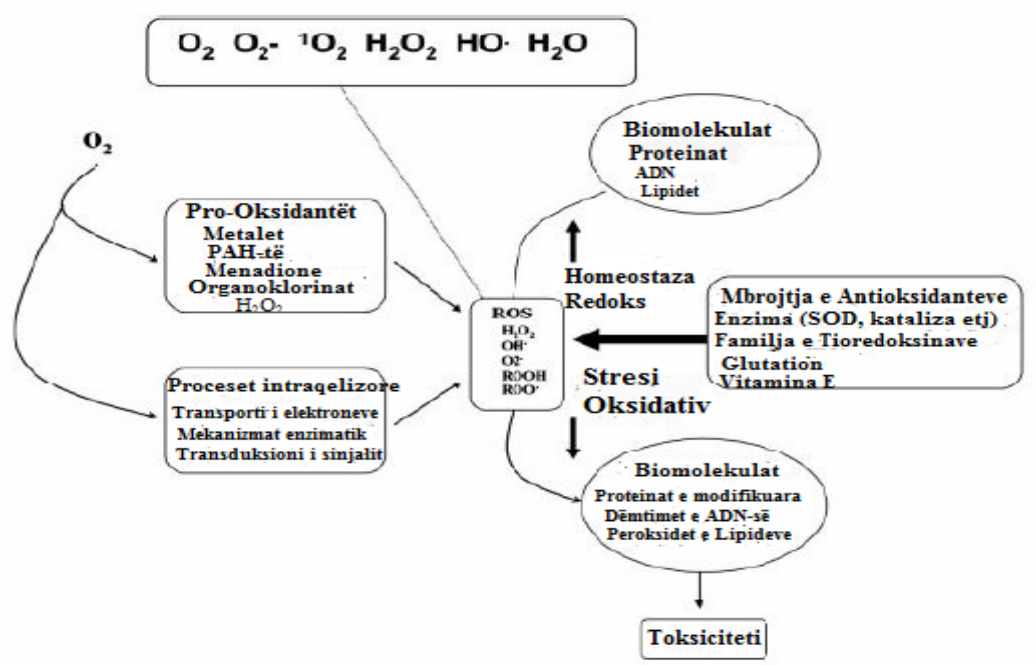


Figura 1.5: *Stresi oksidativ i shkaktuar nga ROS e derivuar nga reduktimi monovalent i O_2. ROS mund të përftohen nga burime endogjene ose të jashtme si metalet e rënda, PAH-të hidrokarburet poliaromatike (burimi: Dowling & Sheehan, 2006)*

Në dekadën e fundit është provuar se efekti kancerogjen i metaleve është ndërmjetësuar nga gjenerimi i radikaleve të lira reaktive (sidomos radikalet hidroksile, HO•) dhe ROS (Kasprzak KS., 1995). Hyrja e metaleve të tillë në bërthamë, mund të rrisë sintezën e ARN që ka kodin (informacionin) për metalotioneinat. Metaltioneinat (MT) janë peptide që përmbajnë një grup tiol (-SH) dhe gjenden kryesisht në citosol, lizozome, bërthamë, peptide me masë të ulët molekulare dhe peptide me masë të lartë në cisteinën e acideve. Grupi tiol mundëson lidhjen e MT me metalet e rënda. MT mund të nxiten falë metaleve esencial dhe joesencial në organizmat ujore (molusqe, krustace). Nxitja e MT mund të shkaktojnë ndryshime në procese të ndryshme biologjike, të cilët përdoren si tregues të ekspozimit dhe vlerësimit të ndotjes në mjedisin detar (Hamer D.H., 1986).
Detoksifikimi i ROS ndodh kryesisht nëpërmjet prodhimit të antioksidantëve si enzimat (superoksid dismutazë SOD, katalazë, peroksidazë), familja e tioredoksinave, glutationet dhe vitamina E (Dowling & Sheehan, 2006).

1.3.5 Faktorët që ndikojnë në toksicitetin e metaleve të rënda

Toksiciteti i metaleve të rënda në mjediset detare varet gjerësisht nga disponueshmëria biologjike e tyre (Campbell, 1995; Sunda & Huntsman, 1998), që përcaktohet nga gjendja kimike dhe fizike e tyre (Langston, 1990). P sh:

- Toksiciteti i metaleve të rënda mund të zvogëlohet kur ato absorbohen në lëndën organike në pezulli, duke zvogëluar në këtë mënyrë fraksionet e tyre jonike në kolonën e ujit.

- pH dhe potenciali redoks ndikojnë në toksicitetin e metaleve të rënda duke ulur disponueshmërinë e tyre (Peterson *et al*., 1984). Në vlera të ulëta të pH metalet zakonisht ekzistojnë si katione të lira, në pH alkaline ata tentojnë të precipitojnë në trajtën e hidroksideve të patretshme, oksideve, karbonateve ose fosfateve (Florence *et al*., 1984).
- Ndikimi i kripshmërisë dhe temperaturës në toksicitetin e metaleve të rënda njihen pak. Temperatura mund të ndikojë në kiminë e ujit (Fritioff *et al*., 2005), i cili (uji) mund të ndikojë në toksicitetin e metaleve të rënda. Megjithatë, shkaqet e rritjes së toksicitetit me rritjen e temperaturës ende nuk janë kuptuar mirë (Förstner & Wittmann, 1979).
- Nga autorë të ndryshëm është raportuar se, përqendrimet e larta të nutrientëve si fosfatet dhe nitratet ulin toksicitetin e metaleve të rënda (Haglund *et al*., 1996).

1.3.6 Speciet e metaleve të rënda në mjediset ujore

Përbërja kimike e ujërave të detit dhe atyre të ëmbla ndikojnë në masë të konsiderueshme në speciet e metaleve të rënda. Në mjedisin detar, metalet e rënda mund të gjenden në trajtën e shpërbërë të joneve të lira ose në trajtën e joneve komplekse të kelatuara me disa lloje ligandësh inorganikë si: Cl^-, OH^-, CO_3^{2-}, and NO_3^-; dhe në disa raste metalet e rënda mund të formojnë komplekse me ligandë organikë si: acidi fulvik, aminat, acidet humike dhe proteinat (Beijer & Jerenlöv, 1979; Batley *et al*., 2004). Metalet e rënda mund të jenë të pranishme edhe në trajtë grimcash të ndryshme si: koloidet apo agregatet, të lidhura në grimca, precipitate në trajtën e shtresës metalike mbi grimca, të inkorporuara në lëndën organike si algat, etj. (Beijer and Jerenlöv, 1979). Format fizike dhe kimike të metaleve të rënda në mjedisin detar varen nga parametrat mjedisorë si: kripshmëria, temperatura, pH, potenciali redoks, lënda organike, grimcat, aktivitetet biologjike dhe vetitë e metaleve (Lobban & Harrison, 1994). Tipet e specieve të metaleve të rënda në ujëra janë: (Byrne R. H., 2002)

- *Jonet e lira të metaleve të rënda* (p.sh. Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}). Kjo trajtë e metaleve të rënda është shumë toksike për organizmat e gjallë. Këto specie formojnë komplekse toksike në organizma dhe bioakumulohen shumë lehtë.
- *Komplekset inorganike* (ku kemi $NiCl_2$, $HgCl_4$, $CuCO_3$) gjenden më tepër në ujërat e fortë dhe ata alkaline, pra në prezencë të joneve Mg^{2+}, Ca^{2+}, CO_3^{2-}. Kompleksimi i metaleve me jonet karbonate ndikon në zvogëlimin e toksicitetit të tyre në ujërat detare.
- *Komplekset organike me masë molekulare të vogël* (fulvate të Zn, Cu-aminoacide, komponime të metaleve të alkiluara, etj). Prania e lëndës organike në ujërat detare ndonjëherë mund të ndryshojë specifikimin e metaleve pasi ato mund të formojnë komplekse shumë të qëndrueshme me metalet e rënda duke zvogëluar toksicitetin e tyre në këto ekosisteme. Nga ana tjetër komplekset e alkil metaleve janë më toksike se vetë jonet e lira të tyre sepse këto komponime, janë të tretshme në yndyrna dhe kalojnë nëpër membranën biologjike duke dëmtuar atë dhe organet e tjera.
- *Komplekset organike me masë molekulare të madhe* (humatet e metaleve, Cu-yndyra, etj). Ky lloj kompleksimi e ul toksicitetin e metaleve në mikrobiotën detare.
- *Speciet metalike të adsorbuara në koloide inorganike ose të lidhura me mbeturinat* (p.sh. Co-MnO_2, Pb-$Fe(OH)_3$, Zn-CuS etj). Zakonisht në ujëra nuk janë hasur produkte të tretshme të këtyre komponimeve, por janë gjetur në trajtën e grimcave të ngurta.

- *Speciet e metaleve të adsorbuara në lëndën në suspension dhe në sendimente* (p. sh. metal-argjilë). Grimcat koloidale, lënda në suspension dhe sendimentet përmbajnë sasinë më të madhe të metaleve të rënda në ujëra. Mineralet argjilore zotërojnë sipërfaqe me ngarkesë negative dhe për rrjedhojë kanë aftësi të adsorbojnë jonet e metaleve. Këto bëjnë që të ulet toksiciteti për biotën në këto mjedise, por nuk duhet harruar fakti se metalet e adsorbuara në grimcat e ngurta mund të ritreten përsëri nëpërmjet kompleksimit me ligantë të ndryshëm me origjinë nga shkarkimet e ujërave nëntokësore dhe/ose të lumenjve në këto ekosisteme. Në tabelën 1.6 janë paraqitur speciet sipas përmasave të tyre:

Tabela 1.6: *Speciet e metaleve të rënda në ujërat detare*

Përmasat e grimcave	Speciet e metaleve	Shembuj	Gjendja fazore
< 1 nm	Jonet e lira të metaleve të rënda	Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}	E tretshme
1-10 nm	Komplekset inorganike Komplekset organike me masë molekulare të vogël	$NiCl_2$, $HgCl_4$, $CuCO_3$ Fulvate të Zn, Cu-amino acide, komponime të metaleve të alkiluara	E tretshme
10-100 nm	Komplekset organike me masë molekulare të madhe	Humate të metaleve, Cu-yndyra	Koloidale
100-1000 nm	Speciet metalike të adsorbuara në koloide inorganike ose të lidhura me mbeturinat	Co-MnO_2, Pb-$Fe(OH)_3$, Zn-CuS	Grimca të ngurta
>1000nm	Speciet e metaleve të adsorbuara në lëndën në suspension dhe në sendimente.	metal-argjilë	Grimca të ngurta

1.4 Përcaktimi i metaleve të rënda në ekosistemet ujore

Përmbajtja e metaleve të rënda në ekosistemet ujore zakonisht monitorohet nëpërmjet përcaktimit të përqendrimit të tyre në ujë, sedimente dhe biotë (Camusso *et al*., 1995). Specifikat e secilës nga analizat e sipërpërmendura janë:

Specifikat e përcaktimit në ujërat detare

Kjo lloj analize përbën një problem të vështirë nga pikëpamja analitike sepse:
- Nivelet e metaleve në ujërat detare janë shumë të ulëta, shpesh herë më të ulëta se kufijtë e diktimit të metodave bashkëkohore të analizës.
- Kripshmëria e lartë është një pengesë e analizës kimike të metaleve gjurmë për shkak të interferencës së matricës, duke shkaktuar gabime sistematike të rënda.

Nivelet e substancave ndotëse (të metaleve të rënda) në ujëra pasqyrojnë gjendjen momentale të ndotjes dhe përmbajtjen e përgjithshme të tyre.

Specifikat e përcaktimit në sendimente

Kjo lloj analize në dallim nga dy të tjerat:
- Jep ndotjen afatgjatë të ujërave.
- Pasqyron një pamje të përgjithshme dhe integrale të shkallës së ndotjes nga metalet e rënda.

Pra analizat e sedimenteve pasqyrojnë kushtet mjedisore për periudha kohore relativisht të gjata, dhe rezultatet e tyre nuk ndryshojnë në varësi të bilanceve ujorë, siç ndodh me rezultatet e analizave të ujërave. Sedimentet veprojnë si rezervuar të substancave ndotëse të cilat në kushte të caktuara bëhen të disponueshme për ujërat dhe biotën ujore. Kjo ndodh sepse në mjediset ujore mund të ndodhin dy procese natyrore me pjesëmarrjen e sedimenteve:

a. Imobilizimi i metaleve të rënda nëpërmjet procesit të precipitimit, jonokëmbimit dhe absorbimit.
b. Mobilizimi i metaleve duke kaluar nga shtresa e sedimentit në ujë gjatë ndryshimit të pH, potencialit redoks dhe kompleksimit me lëndët humike. Ky proces varet shumë nga format specifike të metaleve në sendimente.

Specifikat e përcaktimit në biotë

Përcaktimi i përqendrimit të metaleve të rënda në biotën ujore, konsiderohet mjaft i përshtatshëm për vlerësimin e ndotjes së ujërave nga këto metale. Monitorimi i cilësisë së ujërave nëpërmjet analizave kimike të biotës ka disa përparësi në krahasim me analizat kimike të ujërave dhe sedimenteve:

- Biota paraqet pamje integrale të metaleve në ujëra për një periudhë afatmesme (për kohën e jetës së biotës)
- Nivelet e substancave ndotëse në indet e biotës janë shumë herë më të larta se në ujëra për shkak të bioakumulimit të tyre, çka e bën më të lehtë dhe më të besueshme analizën.
- Përmbajtja e substancave ndotëse në biotë është një tregues i pjesës së bioakumulueshme të tyre, ndryshe nga përmbajtja në sedimente dhe ujëra të cilat paraqesin përmbajtjen e përgjithshme (e cila mund të mos jetë e gjitha e dëmshme për biotën).

1.4.1 Metodat e përcaktimit të metaleve të rënda në ujërat detare

Cilësia e ujit të detit është e mjaft e rëndësishme si për florën e faunën që popullojnë atë, ashtu edhe për njerëzit. Meqenëse ndotja e organizmave detare vazhdon të rritet për shkak të industrializimit të shpejtë, është e nevojshme përdorimi i metodave analitike të shpejta dhe me kosto efektive që do të mundësojnë monitorimin e mjediseve detare. Metalet gjurmë në ujin e detit janë studiuar gjerësisht për të kuptuar ciklet gjeokimike dhe biologjike të tyre në mjedisin detar, si dhe për monitorime mjedisore (Rao T P *et al*., 2005). Përqendrimet natyrore të këtyre metaleve në ujin e detit janë shumë të ulëta (nën shkallën µg/L), prandaj kërkesa për metodat analitike është që ato të kenë ndjeshmëri dhe selektivitet të lartë (Eldan M. *et al*., 2007). Me zhvillimin e mjaft teknikave të ndjeshme analitike, kimistët që studiojnë ekosistemet detare janë në gjendje të përcaktojnë dhe vlerësojnë metalet gjurmë në ujin e detit edhe në nivele µg/L deri në ng/L. Ndër teknikat analitike më të rëndësishme për përcaktimin e metaleve të rënda në nivele të ulëta në ujërat detare janë:

- *Spektroskopia e absorbimit atomik (SAA)*
- *Kombinimi i metodës së induksionit të plazmës së çiftëzuar me spektroskopinë e emisionit atomik (ICP-AES)*
- *Kombinimi i metodës së induksionit të plazmës së çiftëzuar me masë spektroskopinë (ICP-MS).*

Këto metoda analitike janë tepër të ndjeshme për analizat e metaleve gjurmë. Kohët e fundit studimet janë përqendruar dhe në metodat elektrokimike, si voltametria anodike stripping (ASV) si një metodë mjaft e përshtatshme për përcaktimin e elementëve gjurmë.
Gjithsesi, prania e një matrice me përmbajtje të lartë kripe gjithmonë ka shkaktuar ndërlikime analitike (Rao T P *et al*., 2005).
Për sa më sipër, për analizën e elementeve gjurmë, shpesh është e nevojshme, një përqendrim dhe/ose ndarje e elementëve gjurmë nga matrica e mostrës (Ahmadi F. *et al*., 2009). Për këtë arsye, janë përdorur gjerësisht metoda të ndryshme për largimin selektiv të mjaft joneve interferuese dhe përqendrimin e metaleve për uljen e mëtejshme të kufirit të diktimit si:

- *Metoda e ekstraktimit me tretës organik*
- *Metoda e adsorbimit në rrëshira jonokëmbyese*
- *Metoda e kooprecipitimit*

1.4.2 Metodat e përqendrimit dhe ndarjes

Së fundmi, theksi për largimin e joneve metalike toksike ka çuar në një zhvillim të konsiderueshëm të metodave të reja analitike për ekstraktimin, ndarjen dhe përcaktimin e joneve metalike të ndryshme. Përcaktimi i drejtpërdrejtë i joneve të metaleve gjurmë në materiale biologjike si: flokë, gjak, urinë etj. në mostra të ujërave natyrore si uji i pijshëm, ujë burimi, ujë deti si dhe në mostra gjeologjike është i vështirë për shkak të faktorëve të ndryshëm, veçanërisht për shkak të përqendrimit të ulët të tyre dhe matricës së mostrës (Doğan M., 2008).
Mjaft teknika analitike nuk janë shumë të ndjeshme që të mund të përdoren për përcaktimin e drejtpërdrejtë të pjesës më të madhe të elementëve gjurmë në matrica komplekse. Gjithashtu matricat natyrore shkaktojnë shpërndarjen e sinjalit analitik të elementëve. Përqendrimi dhe veçimi i metaleve mund ti zgjidhin këto probleme.

Metodat më të zakonshme të përqendrimit të metaleve gjurmë janë:

- **Ekstraktimi me solvent.** Kjo metodë përqendrimi bazohet në ndryshimin e tretshmërisë së elementeve (metaleve) dhe komponimeve të tyre në dy faza të lëngshme të papërzieshme me njëra tjetrën.
- **Ekstraktimi në fazë të ngurtë.** Procedura e përgjithshme është largimi i komponentëve të padëshiruar nga mostrat natyrore duke e kaluar mostrën nëpër fazën e ngurtë, analitët e dëshiruar adsorbohen në këtë fazë, më pas bëhet eluimi i tyre me një tretës të përshtatshëm dhe matja direkt e përqendrimit të tyre me metodat instrumentale të analizës.
- **Kooprecipitimi.** Metodat e bashkëprecipitimit për përqendrimin e metaleve gjurmë bazohen në dallimet e tretshmërisë së komponimeve të tyre në tretësira ujore.

1.4.2.1 Ekstraktimi i metaleve të rënda me tretës organik

Ekstraktimi lëng-lëng i njohur edhe si ekstraktim me tretës organik është një metodë që përdoret për ndarjen e komponentëve bazuar në tretshmërinë e tyre në dy lëngje të ndryshme që nuk përzihen me njëri-tjetrin, zakonisht ujë dhe tretës organik. Kjo

metodë ekstraktimi është një metodë bazë e përdorur në laborator e cila realizohet duke përdorur një hinkë ndarëse (Wikipedia). Avantazhet e kësaj metode janë:

- Shpejtësia
- Thjeshtësia
- Ripërsëritshmëria më e lehtë e analizës
- Fusha e gjerë e përdorimit (Reem Kamal Shah, 2011)
- Ekstraktimi me anë të kësaj metode bëhet për disa minuta
- Nuk kërkon aparatura të posaçme, përveçse një hinke ndarëse.

Kripërat metalore të thjeshta nuk kanë veti të treten në tretësa organikë, prandaj ekstraktimi i tyre nga mjediset ujore kërkon që paraprakisht të kemi formimin e specieve të ekstraktueshme. Formimi i specieve të ekstraktueshme ka të bëjë me formimin e kelatit të metalit. Si substancë kelatuese mund të përdoren disa komplekse organike, ku kripa dietil ditiokarbamati i natriumit ($C_5H_{10}NS_2Na$) ose Na-DDTC, është një reagent kelatues shumë i përshtatshëm për metalet e rënda në mostrat e ujërave detare, sepse kjo kripë organike formon komplekse shumë të qëndrueshëm me metalet e rënda dhe kombinohet me një gamë të gjerë të metaleve.
Kelatet ose komplekset e metaleve me DDTC (MR-DDTC), ekstraktohen duke përdorur një tretës organik të përshtatshëm. Faza organike ekstraktuese duhet të ketë këto karakteristika:

- Të mos përzihet me fazën ujore.
- Të ketë tretshmëri të lartë të kelatit metalor.
- Të ketë veti djegëse të përshtatshme në procesin e atomizimit.

Ka disa tretësa organikë që i plotësojnë më së miri këto kërkesa si diklormetani (CH_2Cl_2), metil izobutil ketonet (MIBK), kloroformi ($CHCl_3$), etj. Si tretës për kelatin MR-DDTC u zgjodh kloroformi, pasi garantohet:

- tretshmëri mjaft e lartë e precipitatit të kelateve MR–DDTC,
- veçim mjaft i mirë i fazës ujore nga ajo organike (kloroformi nuk tretet në ujë dhe nuk përzihet me të për shkak të peshave specifike të ndryshme, gjë që sjell veçim të mirë të fazave),
- rritje e ndjeshmërisë së analizës nëpërmjet përqendrimit të joneve të metaleve në fazën organike,
- pastrim i matricës së mostrës duke qenë se NaCl nuk kalon në fazën organike,
- rritje e saktësisë së përcaktimit të metaleve gjurmë me SAA.

1.4.2.2 Karakteristika të ditiokarbamateve

Agjentët kelatues zakonisht janë reagentë organikë me më shumë se një atom elektrodonator, të cilët zëvendësojnë më së miri molekulat e solvatuara të lidhura me jonet e metaleve duke formuar në këtë mënyrë komponime kelate neutrale. Agjentët kelatues më të përdorur për ekstraktimin e metaleve gjurmë janë: ditizonet (Agudo *et al*., 1993), 8-hidroksikinolina (Klinkharnmer, 1980) dhe ditiokarbamatet (Sturgeon *et al*., 1980; McLeod *et al*., 1981; Mok and Wai, 1983; Simonoff *et al*., 1984; Williams *et al*., 1986; Hsieh and Liu, 1993; Brenner *et al*., 1997; Batterham *et al*., 1997; Vanderpool and Buckley, 1999).

Ditiokarbamatet janë përdorur gjerësisht për përqendrimin e metaleve. Ato formojnë komplekse koordinimi të patretshëm me shumë metale transitore, ndërsa me metalet alkaline dhe alkaline tokësore si Na, Mg dhe Ca nuk veprojnë (Watanabe et a1.,1972; Elder *et al.*, 1975). Vetitë kompleksuese të ditiokarbamateve i dedikohen pranisë së dy atomeve elektro-donatore të squfurit, të cilët përcaktojnë sesi lidhen metalet me ta dhe sa të forta janë këto lidhje. Në figurën 1.6 është paraqitur kelati i formuar ndërmjet ditiokarbamateve dhe metaleve të rënda.

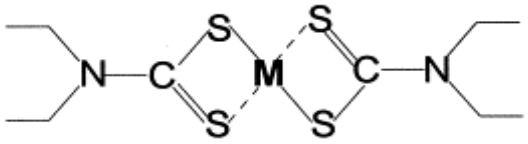


Figura 1.6: *Lidhja e dietil ditiokarbamatit (DDTC) me metalet e rënda*

Ditiokarbamatet mund të klasifikohen në tre grupe bazuar në vetitë e komplekseve të formuara me zëvendësues të ndryshëm organikë (Hulanicki, 1967):

- Ditiokarbamate me zëvendësues hidrofobikë të cilët formojnë komplekse të patretshme në ujë që mund të ekstraktohen me solventë organikë, p.sh dietilditiokarbamati.
- Ditiokarbamatet me grupe hidrofilike si -OH, -COOH të cilët formojnë komplekse të tretshme në ujë dhe të patretshëm në tretësa organikë, p.sh bis(karboksimetil ditiokarbamati)
- Ditiokarbamatet me dy grupe donatore CS_2^- të cilat janë kelate polimere të patretshme në asnjë tretës, p.sh piperazino 1, 4 bis(ditiokarbamati)

Nga këto tre grupe, grupi i parë i ditiokarbamateve është përdorur më gjerësisht, si për ektraktimin e metaleve me tretës organik edhe në metodën e precipitimit dhe kooprecipitimit. Duke qenë se është një ligand anionik bidentat monovalent, DDTC formon precipitate me ngjyrë me më shumë se 30 elementë në pH mbi 4 (Ueno *et al.*, 1992).

1.4.2.3 Përqendrimi i analitëve me rrëshirë jonokëmbyese (ekstraktimi në fazë të ngurtë)

Përqendrimi dhe veçimi i elementëve gjurmë në mostra ujore, nëpërmjet metodës së ekstraktimit në fazë të ngurtë, realizohet duke kaluar mostat nëpër rrëshirat jonokëmbyese.

Rrëshirat jonokëmbyese janë polimerë me struktura shumë poroze, të cilat në sipërfaqen e brendshme të tyre mund të adsorbojnë dhe pastaj të desorbojnë një shumëllojshmëri të gjerë analitësh. Falë aftësisë së tyre për ndarjen dhe përqendrimin e analitëve, rrëshirat jonokëmbyese janë përdorur gjerësisht në teknikat e spekrometrisë atomike (Alfassi Z.B. & Wai C.M. 1992; Garg B.S. *et al.*, 1999; M. de Godoi Pereira &M.A.Z. Arruda, 2003) duke zvogëluar kufizimet që lidhen me ndjeshmërinë dhe selektivitetin e këtyre metodave. Në këtë drejtim, përparësitë e metodave të jonokëmbimit janë: kosto e ulët e rrëshirave dhe kolonës, të thjeshta në përdorim, faktorët e parapërqendrimit arrijnë mbi 100 dhe mundësia e izolimit të specieve jonike nga matrica shpeshherë të ndërlikuara është e padiskutuar. Ndër disavantazhet e kësaj metode përmendim kohën e gjatë të procedurës dhe problemet me sasinë e eluentit të analitit. Një ndër problemet më shqetësuese është eluimi sasior

i specieve të adsorbuara nga rezina duke përdorur një vëllim të ulët eluenti. Rrëshirat e forta jonokëmbyese që lidhen fort me analitin dhe kanë kapacitet të lartë këmbimi, kërkojnë sasi të madhe eluenti (N. Lihareva *et al*., 1997; M.I. Rucandio, 1997; D. Vildhagen *et al*., 1997). Përkundrazi, jonokëmbyesit e dobët kërkojnë sasi të vogël eluenti por janë më të prekura nga efektet e matricës dhe helmimi (M. Pesavento *et al*., 1993; B. Prusisz *et al*., 1999).

Një tjetër disavantazh i përdorimit të rrëshirave jonokëmbyese është selektiviteti i ulët i tyre ndaj anioneve dhe kationeve të ndryshme. Për këtë arsye rrëshirat jonokëmbyese para përdorimit të tyre për përqendrimin e analitëve të ndryshëm i nënshtrohen procesit të kelatimit dhe modifikimit me grupe jonogjenike që janë grupe kimikisht të lidhur me matricën e tyre polimere dhe janë përgjegjëse për jonokëmbimin me mostrat natyrore. Pjesa më e madhe e rrëshirave jonokëmbyese janë të përbëra nga ligandët të lidhur te polimerët. Në tabelën 1.7 janë paraqitur disa prej rrëshirave të përdorura dhe grupet funksionore të tyre.

Tabela 1.7: *Rrëshirat dhe grupet funksionore të tyre*

Rrëshira	**Grupi funksionor**	**Zonat e lidhjes**	**Referenca**
Chelex-100	Iminodiacetat	Tridentate	Bio-rad, 2004;Wu & Lau, 1996
Poly(4-vinylphyridine)	Pyridina	Monodentate	Wu & Lau, 1996
Amberlite IR-122	Sulfonat	Monodentate	Wu & Lau, 1996
Sephadex SP C-25	Sulfonat	Monodentate	Wu & Lau, 1996
Amberlite CG 50	Karboksilat	Bidentate	Pesavento *et al*, 1994
Retardion 11A8	Gr kuaternar i amoniumit dhe karboksilat	Amfoterike	Samczy ski & Dybezy ski, 1997

Nga rrëshirat e paraqitura ne tabelë vetëm Amberlite CG50 dhe Chelex-100 përdoren më shpesh për kërkimet ujore. Chelex 100 është më efikase se Amberlite CG50, falë një grupi funksional me afinitet të lartë për metalet e rënda. Ky afinitet i detyrohet lidhjeve të forta midis azotit dhe metaleve si dhe qëndrueshmërisë për shkak të lidhjeve të tjera të grupeve karboksilike fqinjë. Jonet më të bollshme të Na dhe Mg tentojnë të lidhen vetëm me grupet karboksilike duke e bërë Chelex ideale për ndarjen e metaleve gjurmë nga pjesa më e madhe e tretësirave (Bio-Rad, 2004). Në figurën 1.7 janë paraqitur ndryshimet që pëson struktura e grupeve funksionore (acidit iminodiacetik) me rritjen e pH (Stockdale A., 2005).

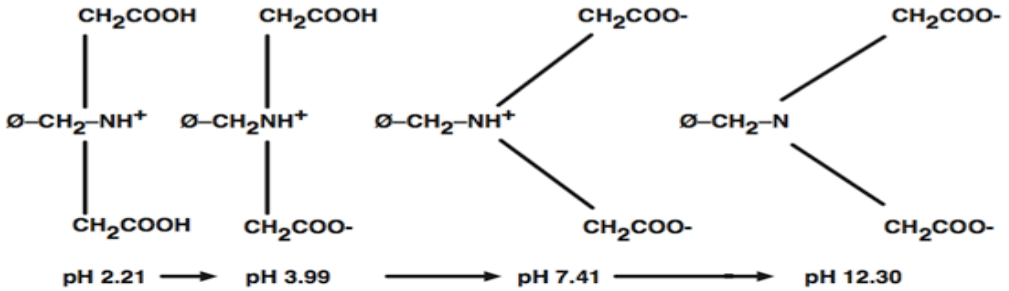


Figura 1.7: *Ndryshimi i strukturës së Chelex 100 me rritjen e pH (Bio-rad, 2004). Ø përfaqëson strukturën e polimerit.*

Ekstraktimi i metaleve ndodh në kushtet alkaline të mostrave të ujit për shkak të strukturës së rrëshirës.

1.4.2.4 Metoda e precipitimit/kooprecipitimit

Precipitimi është një tjetër metodë klasike ndarjeje, ndërkohë që kooprecipitimi është konsideruar si një problem i padëshiruar. Në të vërtetë termi kooprecipitim i referohet ndotjes nga jone të huaja të precipitateve, të cilat në kushtet e eksperimentit nuk mund të precipitonin (Minczewski *et al*.,1982). Por më vonë kooprecipitimi u pa si një proces mjaft efektiv për përqendrimin e elementëve gjurmë duke qenë se vetë precipitatet, duke pasur parasysh sasinë mjaft të vogël të tyre, janë të vështira për tu trajtuar. Gjatë analizës së ujërave natyrore, për shkak të përqendrimeve shumë të ulëta të pjesës më të madhe të elementëve, është mjaft i vështirë rikuperimi sasior nëpërmjet precipitimit Bach për disa arsye:

- Ekzistencës së një tretësire shumë të ngopur dhe/ose
- Formimit të precipitatit në trajtë grimcash shumë të vogla të cilat mund ta kalojnë filtrin (Leyden and Wegscheider, 1981).

Një ndër metodat më të njohura për të kapërcyer këtë problem është shtimi i një joni transportues (grumbullues) me përqendrim më të lartë se i analitit, i cili jo vetëm formon një precipitat por shkakton bashkëprecipitimin e joneve të tjerë me interes. Precipitatet në sasi të mëdha janë më të lehtë për tu trajtuar dhe përcaktuar me metodat instrumentale.
Precipitatet mund të analizohen në mënyrë të drejtpërdrejtë ose të ritreten dhe të analizohen me anë të analizave spektroskopike si AAS, ICP-ES dhe ICP-MS.

1.4.3 Metodat analitike të përcaktimit të metaleve të rënda

Ndër metodat analitike më të përdorura për përcaktimin e metaleve të rënda në ujërat detare janë metodat spektroskopike ku përmendim: Spektroskopia e Absorbimit Atomik (SAA) dhe metoda e induksionit të plazmës së çiftëzuar e kombinuar me Spektroskopinë e Emisionit Atomik (ICP-AES) dhe me masë spektroskopinë (ICP-MS). Këto metoda bazohen në tipet e bashkëveprimeve rrezatim-lëndë, dhe për shkak të gjithë këtyre bashkëveprimeve ndodhin ndryshime në energjinë e rrezatimit dhe energjinë e brendshme të grimcave bashkëvepruese. Kohët e fundit studimet janë përqendruar edhe në metodat elektrokimike, si voltametria anodike stripping (ASV), mjaft e përshtatshme për përcaktimin e elementeve gjurmë.

1.4.3.1 Spektroskopia e absorbimit atomik SAA.

SAA është një teknikë që përdoret kryesisht për përcaktimin e një metali të veçantë në një mostër (García R. *et al*., 2012). Kjo metodë bazohet në dukurinë e absorbimit të rrezatimit nga atomet e lira në gjendjen bazë. Atomizimi arrihet nga energjia termike e flakës ose energjia elektrotermike e një furre elektrike. Atomet absorbojnë rrezatim në një gjatësi vale të caktuar, karakteristikë e elementit, dhe matja e shkallës së absorbimit të rrezatimit përbën bazën e përcaktimeve sasiore.
SAA është një teknikë e përdorur gjerësisht për përcaktimin e elementëve gjurmë në një numër të madh mostrash biologjike e mjedisore, për shkak jo vetëm të ndjeshmërisë e përzgjedhshmërisë së lartë, por edhe të shpejtësisë e fushës së gjerë të përdorimit. Me anë të SAA mund të përcaktohen rreth 70 elementë, ku për shumicën e tyre kufijtë e diktimit janë në intervale nga disa pjesë për bilion (μg/L) kur përdoren teknikat me atomizim elektrotermik, deri në disa pjesë për milion (mg/L) kur si teknikë atomizuese përdoret flaka. Faktorët që ndikojnë në kufirin e diktimit janë

kushtet e atomizimit, sistemi optik i aparatit dhe niveli i zhurmave, sistemi i leximit dhe interferencat e ndryshme në matje. Për të arritur një limit diktimi sa më të lartë punohet për optimizimin e kushteve të matjeve në atomizim, zgjedhjen e çarjes spektrale, kohës së integrimit etj. (http://vedyadhara.ignou.ac.in/)

1.4.3.2 Plazma e çiftuar me induksion (ICP)

Plazma e çiftuar me induksion është një metodë analitike, e cila për atomizimin e mostrës përdor pishtarin e plazmës dhe energjia fitohet nga rrymat elektrike që prodhohen nga induksioni elektromagnetik. Burimi i ngacmimit (pishtari i plazmës) ka një temperaturë shumë të lartë (7000-8000^{o}K), dhe kjo bën që ajo në mënyrë efikase të thajë, avullojë, eksitojë dhe jonizojë atomet, pra ti atomizojë atomet me efikasitet shumë të lartë. Ky burim ngacmimi ka bërë që të mënjanohen shumë lloje interferencash dhe të rritet ndjeshmëria e përcaktimit, duke rritur përdorimin e metodës. Burimi i ICP-së është përdorur për të eksituar atomet për spektroskopinë e emisionit atomik (AES) dhe për të jonizuar atomet për spektroskopinë e masës (MS), pra kombinohet mjaft mirë me këto dy metoda të spektroskopisë atomike.

1.4.3.3 ICP-AES

ICP-AES është një metodë e spektroskopisë së emisionit, prandaj dihet fakti që elektronet e ngacmuara pasi emetojnë energji në një gjatësi valë të caktuar, karakteristike për elementin, kthehen në gjendjen bazë dhe pikërisht intensiteti i kësaj energjie matet. Intensiteti i matur është përpjestimor me sasinë e elementit në mostrën e analizuar. Kjo lloj metode paraqet disa përparësi analitike të rëndësishme si:

- ndjeshmëri e lartë
- kufij diktimi shumë të ulët
- përdorim universal
- analiza kimike të njëkohshme, pra mund të përdoret për disa elementë njëkohësisht
- mungesë e interferencave kimike për shkak të temperaturës së lartë dhe mjedisit inert te argonit dhe atyre të jonizimit (kjo për shkak të tepricës së elektroneve që dalin nga jonizimi i argonit).

Këto përparësi e bëjnë një metodë të parapëlqyer për analizat kimike elementare:
Por krahas përparësive të sipërpërmendura kjo metodë ka edhe kufizimet e veta:

- mundësi për interferenca spektrale
- kosto shumë e lartë e aparaturave
- mostra duhet të futet në plazmë në gjendje tretësire dhe përmbajtje të përgjithshme të kripërave nën 1%.

1.4.3.4 ICP-MS

ICP-MS është një metodë analitike multielementare, shumë e përshtatshme për analiza të shpejta cilësore, gjysmësasiore dhe sasiore. Një ndër përparësitë më të mëdha të ICP-MS është kufiri më i ulët i diktimit në krahasim me ICP-AES dhe i krahasueshëm, madje ndonjëherë edhe më i ulët se SAA me atomizim elektrotermik. Gjithashtu zëvendësimi i spektrometrit optik me një spektrometër mase, bën të mundur edhe mënjanimin e interferencave spektrale, por kjo rrit shumë koston e analizës.

1.5 Konsiderata të përgjithshme për Gjirin e Vlorës dhe lagunat Nartë e Orikum

1.5.1 Të dhëna të përgjithshme për Gjirin e Vlorës

Gjiri i Vlorës përfaqëson një ndër zonat bregdetare më tërheqëse të Shqipërisë dhe është cilësuar si një zonë turistike mjaft e rëndësishme. Fatkeqësisht shqetësim për këtë zonë ka qenë rritja e nivelit të ndotjes në vitet e fundit për shkak të aktiviteteve njerëzore. Ai ndodhet në jug të Shqipërisë dhe përfaqëson kufijtë natyrorë ndërmjet detit Adriatik e Jon. Është një gji gjysmë i mbyllur me një këmbim të kufizuar të ujërave me detin Adriatik nëpërmjet kanalit hyrës (Rivaro.*et al*., 2011).

Figura 1.8: *Harta e Gjirit të Vlorës dhe lagunave Nartë e Orikum*

Pas Gjirit të Durrësit, ai është më i madhi dhe më i rëndësishmi nga pikëpamja gjeografike dhe industriale. Gjiri i Vlorës ka një sipërfaqe prej 305 km², gjatësi prej 21 km dhe gjerësi 17 km. Ai nis në veri me Kepin e Triporteve dhe përfundon në perëndim me Kepin e Gjuhëzës. Hapësira ujore e Gjirit të Vlorës ndahet në dy pjesë të dallueshme:

- Pjesa jugore që fillon në jug të Ujit të Ftohtë dhe quhet Gjiri i Dukatit, i cili është më i ngushtë dhe më i thellë.
- Pjesa veriore që quhet Gjiri i Vlorës, i cili paraqitet më i gjerë dhe më i cekët.

Thellësia maksimale e Gjirit të Vlorës është 50 m dhe ndodhet në pjesën jugore të tij. (Kotori P., 2006). Grykëderdhja (delta) e lumit të Vjosës dhe laguna e Nartës përbëjnë

kufirin verior të Gjirit të Vlorës. Ishulli i Sazanit me brigjet e tij shkëmbore e bën këtë zonë një ndër zonat natyrore më të sigurta të detit Adriatik (Corsi I. *et al.*, 2011).

1.5.2 Gjeomorfologjia e vijës bregdetare

Vija bregdetare e Gjirit të Vlorës shquhet për një larmi formash e procesesh morfologjike dhe morfogjenetike. Vija bregdetare ndahet në dy tipe kryesore morfologjike:

- Bregdeti i ulët, ranor kryesisht akumulues që shtrihet në pjesën veriore.
- Bregdet i lartë, shkëmbor që shtrihet në pjesën jugore dhe perëndimore të Gjirit të Vlorës.

Në veri të Gjirit të Vlorës derdhet lumi Vjosa, i cili përshkon gjithë zonën jugore të Shqipërisë. Për shkak të rrymave detare, llumrat e sjella nga lumi Vjosa depozitohen në pjesën veriore të këtij Gjiri. Kështu, përbërja mineralogjike e sedimenteve të kësaj zone ndikohet nga karakteristikat gjeologjike të materialit të sjellë nga lumi Vjosa. Në bregdetin e Vlorës vërehet tendenca e pakësimit të rërës për shkak të ndryshimeve si natyrore ashtu edhe nga ndërhyrja e njeriut.

Gjiri i Vlorës zotëron një potencial të madh për zhvillimin e sektorit të turizmit, edhe pse në stadin aktual një pjesë e këtij bregdeti prezanton një karakteristikë degradimi dhe ndotjeje, sidomos pranë zonave bregdetare ku kanë funksionuar mjaft fabrika dhe ndërmarrje prodhimi, e cila është quajtur edhe zona industriale e Vlorës.

Zona industriale e Vlorës bën pjesë në zonën ranore dhe në të kanë ushtruar aktivitete prodhuese Uzina e Sodë-PVC, Uzina Mekanike, Fabrika e llambave elektrike, kompleksi ushqimor i prodhimit të vajit dhe sapunit, etj (Kotori P 2006).

1.5.3 Burimet e mundshme të ndotjes së Gjirit të Vlorës

Zonat bregdetare sot janë shndërruar në kolektorë të shkarkimeve industriale dhe urbane, përfshirë edhe bregdetin e Vlorës. Mjedisi detar dhe bregdetar i Vlorës përbën burime me vlera të larta ekonomike dhe ekologjike për vendin. Si rezultat i keqmenaxhimit të këtyre burimeve, gjatë viteve të fundit sasi të konsiderueshme mbetjesh janë shkarkuar në det në mënyrë të drejtpërdrejtë apo nëpërmjet lumenjve e depozitimeve atmosferike (Corsi I. *et al*, 2011).

Figura 1.9: *Shkarkime të drejtpërdrejta të mbetjeve të fabrikës së Sodë-PVC pranë Gjirit të Vlorës. (Foto P. Kotorri)*

Që prej vitit 1967 deri në 1992 (kur u ndërpre prodhimi), Uzina e Sodë-PVC (e cila prodhonte sodë dhe klorur polivinili duke përdorur një teknologji të vjetruar) e cila shtrihej 4 km në veri të qytetit të Vlorës, shkarkonte drejtpërdrejtë në det sasi të konsiderueshme mbetjesh të lëngëta me një përmbajtje të lartë të mërkurit dhe ndotësve të tjerë (Rivaro.*et al.*, 2011). Përveç kësaj, janë depozituar në një dampë (rreth 25 ha) llumra të ndotur me një përmbajtje të lartë mërkuri (CISM, 2008).
Tjetër burim ndotjeje është lumi i Vjosës, i cili buron nga Greqia e kalon në të gjithë pjesën jugore të Shqipërisë e derdhet në pjesën veriore të Gjirit të Vlorës, duke marrë me vete materiale erozioni në pezulli me përmbajtje relativisht të lartë të Ni, Cr si dhe ndotës të shumtë urban e tokësorë (Rivaro.*et al.*, 2011). Si rezultat i shkallës së ulët të qarkullimit të ujit në gjire, burim ndotjeje janë edhe aktivitetet e transportit detar, të cilët shkarkojnë ndotës të ndryshëm si karburant, metale gjurmë, nutrientë, dhe komponime organometalike (UNEP, 1990). Së fundmi, përbërja natyrore e ujërave ndikohet nga ndotjet antropogjene si rezultat i shkarkimeve urbane nga zonat përreth (Tursi *et al.*, 2011).

1.5.4 Të dhëna të përgjithshme për lagunën e Nartës

Laguna e Nartës ndodhet në veri-perëndim të qytetit të Vlorës, në detin Adriatik me koordinata gjeografike 40° 32’ N gjerësi, 19° 28’ E gjatësi, me një thellësi maksimale prej 0.9 m dhe një thellësi mesatare prej 0.7 m (Lami, 2004). Narta është një ndër lagunat më të mëdha në Shqipëri me një sipërfaqe 2773 ha. Laguna lidhet me detin nëpërmjet dy kanaleve artificiale; Dajlani i Madh në veri, me gjatësi 660 m dhe gjerësi 30 m, dhe Dajlani i Vogël në jug, me gjatësi rreth 70 m dhe gjerësi 16 m. Aktualisht, kanali i jugut është thuajse i bllokuar. Nëpërmjet këtyre kanaleve realizohet procesi i ujëkëmbimit me detin gjatë periudhave të baticave dhe zbaticave (Pano N. *et al.*, http://itc.upt.al). Për shkak të shkallës së ulët të këmbimit të ujit midis lagunës dhe detit Adriatik, thellësisë së vogël dhe shkallës së lartë të avullueshmërisë, sipërfaqja e përgjithshme e lagunës gjatë stinës së nxehtë reduktohet në masën 30% (Shehu M. *et al.*, 2010).
Përbërja kimike e ujërave të lagunës, ndryshon sipas sasisë së ujit në të, pra në stinë të ndryshme dhe në periudha të ndryshme baticë-zbaticë në det. Për këto arsye ndryshon kripshmëria e ujit, e cila në vende të ndryshme brenda lagunës paraqet vlera mjaft të ndryshme (Instituti Hidrometeorologjik Tiranë, 2001). Laguna e Nartës shquhet për biodiversitet të lartë dhe me qëndrueshmëri tipike.

1.5.5 Burimet e mundshme të ndotjes së lagunës së Nartës

Ndër burimet e mundshme të ndotjes së kësaj lagune përmendim:

1. Uzina e Sodë-PVC është burimi më i rëndësishëm potencial i ndotjeve kimike për lagunën e Nartës. Nga studimet e kryera gjatë një periudhe 10 vjeçare në Seksionin e Kimisë Analitike të FSHN për ndotjet e shkaktuara nga kjo Uzinë (Çullaj A. *et al*, 2003), ka rezultuar një ndotje e konsiderueshme me mërkur e territorit të Uzinës dhe e zonës detare rreth saj. Mund të pritet që, ndotjet e ujërave dhe sedimenteve në këtë zonë detare fare pranë lagunës së Nartës të kenë pasur ndikimin e tyre edhe në lagunë, për shkak të komunikimit të ujërave të saj me ato detare. Mund të thuhet se ky proces do të vazhdojë për një kohë të gjatë, meqenëse, sipas literaturës (UNEP, 2002) ndikimi i sedimenteve të ndotura në ujërat në kontakt do të vazhdojë edhe për disa dekada pas ndërprerjes së burimeve të ndotjes.

2. Mbeturinat urbane janë një tjetër burim potencial i ndotjes së lagunës. Shkarkimi i ujërave të zeza të vendbanimeve të reja përreth saj përbën një faktor ndotës për mjedisin e lagunës.
3. Eutrofikimi për arsye të ndryshme si: ndotjet urbane dhe bujqësore, peshkimi pa kriter etj.
4. Shkarkimet e lëngëta të Fabrikës së birrës "Norga", të cilat derdhen në kanalin që shkarkohet në lagunë, në fshatin Nartë. Ato përmbajnë nivele shumë të larta të lëndëve organike që konsumojnë oksigjenin e ujit, kimikate të ndryshme dhe në veçanti fosfate (Lazo P. *et al.*, 2004).

1.5.6 Të dhëna të përgjithshme për lagunën e Orikumit

Laguna e Orikumit ndodhet në zonën jug-perëndimore të rrethit të Vlorës me koordinata 40° 19' N gjerësi; 19° 25' E gjatësi. Kjo lagunë ka një sipërfaqe prej 1500 ha. Thellësia maksimale e saj shkon deri në 3.5 m ndërsa thellësia mesatare është 2.5 m (PHARE, 2002). Laguna lidhet me detin nëpërmjet dy kanaleve, nga të cilët njeri është hapur artificialisht. Ky kanal ndodhet në pjesën lindore të lagunës, pothuajse ngjitur me postbllokun e Bazës Ushtarake të Pashalimanit. Kanali është i shkurtër (kanali i Dajlanit) dhe me prurje uji mjaft të ulët. Aftësia ujëpërcjellëse e kanalit është e pamjaftueshme, prandaj në periudha të caktuara vërehen ndryshime të nivelit ujor të lagunës. Përbërja kimike e ujërave të lagunës, ndryshon sipas sasisë së ujit në lagunë, pra në stinë të ndryshme dhe në periudha të ndryshme të baticë-zbaticës në det. Po kështu, për shkak të furnizimit me ujë të ëmbël të lagunës në pjesën jug-perëndimore, kripshmëria e ujit në pjesë të ndryshme të saj paraqitet me mjaft ndryshime dhe luhatet nga 15 në 27‰ (Instituti Hidrometeorologjik Tiranë, 2001). Edhe kjo lagunë paraqet një biodiversitet të pasur (jo sa laguna e Nartës). Laguna e Orikumit është e përmendur në veçanti për specie të peshqve me cilësi si p.sh. kocja. Peshkimi përbën gjithashtu një burim ekonomik për banorët që ushtrojnë këtë aktivitet.

1.5.7 Burimet e mundshme të ndotjes së lagunës së Orikumit

Burimin më të rëndësishëm potencial të ndotjeve për lagunën e Orikumit e përbën baza detare e Pashalimanit, e cila shtrihet në afërsi të bregut perëndimor të saj. Në pjesën veriore të bazës janë derdhur në det, për një periudhë 22 vjeçare, shkarkimet e repartit të galvanizimit të Uzinës Ushtarake të Pashalimanit (tashmë e mbyllur pas viteve 1990). Ndër proceset kryesore që janë realizuar në këtë repart kanë qenë ato të nikelimit, kromimit, zinkimit dhe bakërzimit. Në këtë zonë ndodhet, gjithashtu, një "varrezë" e baterive alkaline të nëndetëseve, e cila paraqet një rrezik tjetër si burim ndotës i mjedisit nga metalet e rënda. Burim ndotjeje i mundshëm për ujërat e lagunës kanë qenë shkarkimet e ujërave të zeza të repartit ushtarak në afërsi të pjesës perëndimore të lagunës (Lazo P. *et al*., 2004).

PJESA EKSPERIMENTALE

HYRJE

Për vlerësimin e shkallës së ndotjes në ekosistemet detare të Gjirit të Vlorës, janë marrë në studim mostra uji nga lagunat Nartë e Orikum (dy zona të rëndësishme jo vetëm për Gjirin e Vlorës por për të gjithë vijën bregdetare të vendit tonë), si dhe në det të hapur të cilat u përdorën:

- si objekt studimi për përcaktimin e disa parametrave fiziko-kimikë, nutrientëve dhe metaleve të rënda
- për krahasimin e dy sistemeve, det e lagunë ndërmjet tyre.
  Lagunat janë më të preferuara si zona studimi për përcaktimin dhe vlerësimin e ndotjes së ujërave sidomos nga metalet e rënda në krahasim me detin e hapur. Kjo ndodh sepse niveli i metaleve të rënda në laguna është më i lartë sesa në det, për shkak të vëllimit relativisht të ulët të qarkullimit të ujit në to.

Përcaktimi i përqendrimit të metaleve të rënda në ujërat detare përbën një problem të vështirë nga pikëpamja analitike për dy arsye kryesore:
1. Nivelet e metaleve të rënda në ujërat detare janë shumë të ulëta, shpesh herë më të ulëta se kufijtë e diktimit të metodave bashkëkohore të analizës.
2. Prezenca e NaCl në përmbajtje mjaft të lartë (kripshmëria mesatare është rreth 3.8%), është pengesë e rëndësishme në analizat kimike të metaleve gjurmë për shkak të interferencave të matricës së mostrës që shkakton gabime sistematike (bias) të rëndësishme (Lazo P. *et al*., 2004) si dhe një sfond mjaft të fuqishëm gjatë përcaktimit të tyre me metodën e absorbimit atomik me furrë.

Për të përmirësuar kufirin e diktimit dhe selektivitetin gjatë analizës së elementëve gjurmë, shpesh është i nevojshëm një para-përqendrim dhe/ose veçim i elementëve gjurmë nga matrica e mostrës (Ahmadi F. *et al*, 2009). Metoda e jonokëmbimit në rrëshira jonokëmbyese, është një metodë e përdorur rutinë në laboratorin e Kimisë Analitike të Fakultetit të Shkencave të Natyrës për këtë qëllim. Kjo është një metodë nëpërmjet së cilës bëhet përqendrimi i metaleve në mostra ujore duke përdorur rrëshirat jonokëmbyese. Avantazhet kryesore të kësaj metode janë: faktori i lartë i përqendrimit (më shumë se 100 herë) dhe largimi i pjesës më të madhe të matricës së mostrës. *Por kjo metodë ka një disavantazh të madh, që është rendimenti relativisht i ulët ndaj kationeve të ndryshme si dhe koha e gjatë e analizës.*
Për këtë arsye gjatë këtij studimi, për përqendrimin dhe veçimin e metaleve në mostrat e ujit të detit u përdor "metoda e ekstraktimit me tretës organik", si një metodë e përdorur për herë të parë në laboratorin e Kimisë Analitike të Fakultetit të Shkencave të Natyrës. Kjo është një metodë, e cila bazohet në veçimin e metaleve të rënda nga matrica e mostrës nëpërmjet kompleksimit të tyre me dietil ditiokarbamat natriumi (DDTC-Na) dhe më pas, ekstraktimin e kompleksit $MR(DDTC)_2$ me një tretës organik të përshtatshëm siç është kloroformi (CH_3Cl). Avantazhet e kësaj metode janë: shpejtësia, thjeshtësia, ripërsëritshmëria më e lehtë e analizës, fusha e gjerë e përdorimit dhe kostoja e ulët e analizës (Reem Kamal Shah, 2011). Ekstraktimi me anën e kësaj metode bëhet për disa minuta, dhe nuk kërkon aparatura

të posaçme, përveçse një hinke ndarëse. Një disavantazh i kësaj metode është përdorimi i kloroformit si ekstraktues i kompleksit $MR(DDTC)_2$, për shkak të problemeve që paraqet përdorimi i tretësve organikë në Spektroskopinë e Absorbimit Atomik, sidomos tek ajo me furrë grafiti.

Rezultatet e fituara nëpërmjet metodës së optimizuar (metodës së ekstraktimit të metaleve të rënda me tretës organik), u krahasuan me rezultatet e fituara duke përdorur metodën e përqendrimit të metaleve të rënda me rrëshirë jonokëmbyese Chelex 100.

Krahas metaleve të rënda në ujëra, për të pasur një vlerësim më të mirë të gjendjes mjedisore të Gjirit të Vlorës dhe dy lagunave, u përcaktuan disa parametra kimiko-fizikë (pH, temperatura, TSS, TDS, kripshmëria, përcjellshmëria, DO) e nutrientët (nitrite, nitrate, amonium e fosfate) në mostrat ujore.

QËLLIMI I STUDIMIT

Objektivi kryesor i këtij studimi është dhënia e një panorame të qartë të gjendjes mjedisore të Gjirit të Vlorës nëpërmjet vlerësimit të shkallës së ndotjes së ujërave detare të tij. Puna jonë studimore dhe eksperimentale u përqendrua në përcaktimin e metaleve të rënda, nutrientëve dhe disa parametrave si: pH, oksigjen i tretur, TSS, TDS, temperaturë, kripshmëri, etj. në mostra ujore të Gjirit të Vlorës.
Përcaktimi i përmbajtjes së metaleve të rënda u krye duke përdorur metodën e Spektroskopisë së Absorbimit Atomik me atomizim elektrotermik SAA/AET (Pb, Cd, Cr, Cu e Zn). Për përcaktimin e Hg u përdor SAA me avuj të ftohtë. Në mjaft raste, përcaktimi i drejtpërdrejtë i metaleve të rënda në ujërat detare duke përdorur këtë metodë, është i vështirë për shkak të përqendrimeve shumë të ulëta të metaleve të rënda (shpesh herë në nivele përqendrimi më të ulëta se kufiri i diktimit të metodës) dhe efektit interferues të matricës së mostrës. Për të mënjanuar këto ndikime, shpesh rekomandohet disgregim paraprak i mostrës, por në disa raste acidet e përdorura për disgregim mund të shkaktojnë pasiguri të metodës e cila bazohet në kalibrimin e jashtëm me tretësira standarde ujore. Për këtë arsye, për të përmirësuar kufirin e diktimit dhe për të rritur selektivitetin e përcaktimit me SAA, është i nevojshëm veçimi dhe përqendrimi paraprak i metaleve (Jin Q, *et al*.,1999, Cambell A D, 1992; Tasev K. *et al*., 2005; Trung D. Q. *et al*., 2001; Tuzen M. *et al*., 2005; Hasegawa S. *et al*., 2000; Uzun A. *et al*., 2001).
Një tjetër objektiv i rëndësishëm i këtij studimi ishte optimizmi i metodës së ekstraktimit me kloroform të metaleve të rënda pas kompleksimit të tyre me DDTC. Kjo metodë u përdor gjatë këtij punimi për përqendrimin dhe veçimin e metaleve nga matricat mjaft komplekse të mostrave të ujit të detit, përpara analizimit të tyre me SAA.
Përcaktimi i përmbajtjes së nutrientëve u krye duke përdorur metodën e spektrofotometrisë në zonën UV dhe VIS.

Objektivat më të rëndësishëm të ndjekur gjatë këtij punimi janë:

- Përcaktimi i disa parametrave fiziko-kimikë dhe nutrientëve në ujërat detare të Gjirit të Vlorës.
- Optimizimi i metodës së ekstraktimit të metaleve të rënda me kloroform pas kompleksimit të tyre me DDTC.
- Përcaktimi i metaleve të rënda në ujërat detare me metodën SAA (sistemi me furrë), duke i përqendruar më parë me metodën e ekstraktimit me kloroform në prezencë të kripës kompleksoformuese DDTC-Na (dietil ditiokarbomat i natriumit). Për përcaktimin e Hg u përdor metoda CV-SAA.
- Krahasimi i gjendjes mjedisore të dy sistemeve të ndryshme të Gjirit të Vlorës, lagunë e det i hapur.
- Vlerësimi i impaktit mjedisor të nutrientëve dhe metaleve të rënda në ujërat detare duke u bazuar në nivelet e përmbajtjes së tyre në këto ujëra.

Për realizimin e këtij studimi u morën disa mostra uji në lagunat Nartë e Orikum (dy ndër lagunat më të rëndësishme të vendit tonë) dhe në disa stacione në det, në Gjirin e Vlorës. Metalet e rënda të përcaktuara në këto mostra ujore gjatë këtij studimi ishin: Pb, Cd, Cr, Cu, Zn e Hg, të cilët konsiderohen ndër elementët gjurmë më të

rëndësishëm për mjediset ujore dhe janë metalet me impakt më të madh në Gjirin e Vlorës. Më poshtë janë paraqitur skematikisht disa ndër hapat kryesore të ndjekur gjatë kryerjes së këtij punimi.

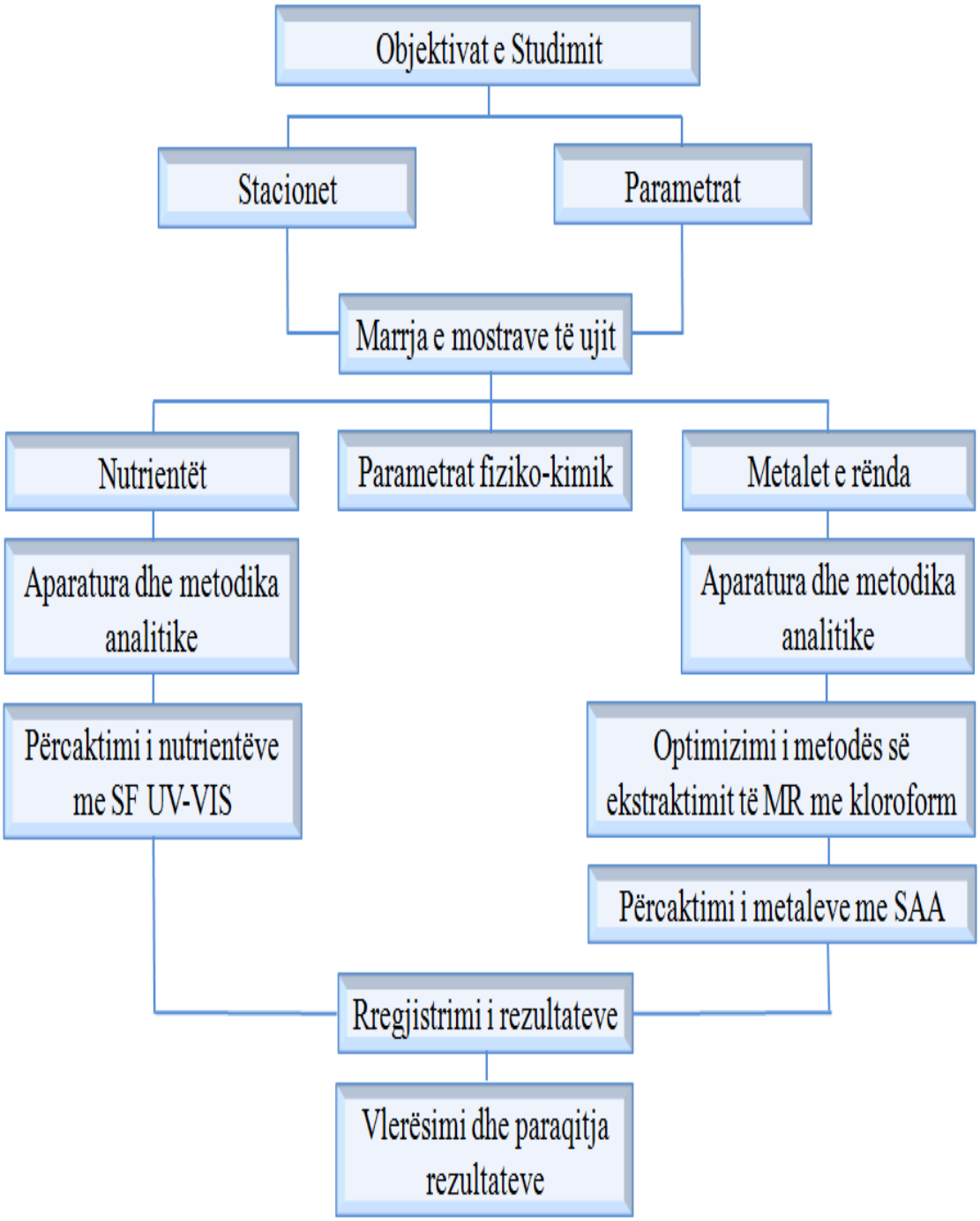


Figura 2: *Skema parimore e analizës së mostrave ujore detare*

KAPITULLI II

2. Optimizimi i metodës së ekstraktimit të metaleve të rënda me tretës organik pas lidhjes në komplekse metalo-organike të tyre

Metodat e ndarjes dhe/ose përqendrimit të elementëve gjurmë para përcaktimit të tyre, janë studiuar gjerësisht gjatë dekadave të fundit (Carabias-Martinez *et al*., 2000). Këto janë stade të rëndësishme të analizës duke qenë se metodat analitike nuk kanë ndjeshmëri të mjaftueshme ose selektiviteti i tyre ndikohet nga prania e ndotësve (Coelho *et al*., 2005) të ndryshëm. Ndër teknikat e përdorura për këtë qëllim mund të përmendim disa metoda si: ekstraktimi lëng-lëng, jonokëmbimi, kooprecipitimi, sistemet micelare, etj (Carabias-Martinez *et al*., 2000; Cave *et al*., 1999).
Metoda e përqendrimit të metaleve të rënda me rrëshira jonokëmbyese, ka gjetur një përdorim të gjerë në shumë laboratorë, si një metodë mjaft efikase por që kërkon një procedurë shumë të gjatë pune. Për këtë arsye, një vëmendje e veçantë gjatë këtij studimi, iu kushtua optimizimit të metodës së ekstraktimit me tretës organik për përqendrimin e metaleve të rënda dhe veçimin e tyre nga matrica e mostrës. Kjo është një metodë gjithashtu mjaft efikase, por më e rëndësishmja e shpejtë dhe nuk kërkon ndonjë aparaturë të veçantë përveçse një hinkë ndarëse.

Ekstraktimi me tretës organik është i bazuar në dy hapa kryesore:

- Formimi i një komponimi kompleks të patretshëm në ujë, ndërmjet specieve jonike të metaleve të rënda të pranishme në mostër dhe reagentit kompleksues.
- Ekstraktimi i kompleksit në tretës organik dhe ndarja e fazës organike nga ajo ujore, pas migrimit të komplekseve të formuara në fazën organike.

Për ekstraktimin e një specieje të veçantë në trajtë anioni, kationi apo në trajtë komplekse duke përdorur tretës organik, është thelbësore që ajo të jetë e pranishme ose të formojë një molekulë neutrale në tretësirat ujore, duke qenë se komponimet jonike në përgjithësi janë të tretshme në ujë dhe të patretshme në tretësa organikë, ndërsa komponimet kovalente treten në tretësa organikë. Kjo molekulë neutrale mund të jetë një kelat metalik ose një çift jonik. Për këtë arsye, një ndër hapat kryesore të kësaj metode përqendrimi është kompleksimi (kelatimi) i metaleve të rënda duke përdorur DDTC-Na (dietil ditiokarbamat Na) si reagent kelatues. Komplekset $MR(DDTC)_2$ të formuara, ekstraktohen me një tretës organik të përshtatshëm siç është kloroformi (CH_3Cl).
Përpara optimizimit të kësaj metode, gjithashtu është i nevojshëm studimi i reagentit kompleksues dhe identifikimi i komplekseve $MR(DDTC)_2$ të formuara duke përdorur teknika të ndryshme analitike si:

- Spektrofotometria UV-VIS
- Analiza termike diferenciale DTA
- Spektrometria FTIR

2.1 Vetitë kimiko-fizike të reagentit kompleksues DDTC (dietil ditiokaramat)

Si një reagent kelatues mjaft i mirë, DDTC (dietil ditiokarbamati) formon komplekse shumë të qëndrueshme me metalet e rënda. Në të njëjtën kohë ai nuk vepron me elementët alkalinë, alkalino-tokësorë dhe disa metale të tjera (Chanthai S. *et al.*, 2011). Në figurën 2.1 është paraqitur formula strukturore e DDTC-Na, ndërsa në tabelën 2.1 janë dhënë formula molekulare dhe vetitë kimike të këtij komponimi organik, i cili do të përdoret si agjent kelatues i metaleve në metodën e ekstraktimit të tyre me tretës organik.

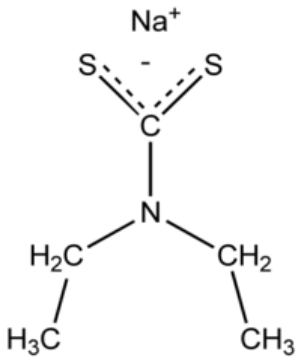


Figura 2.1: *Formula strukturore e DDTC-Na*

Tabela 2.1: *Vetitë kimike të DDTC (Wikipedia)*

	Vetitë kimike
Emri	Dietil ditiokarbamat Na (DDTC-Na)
Formula kimike	$C_5H_{10}NS_2$-Na
Masa molekulare	171.26 g/mol
Gjendja	I ngurtë
Pika e shkrirjes	95°C
Densiteti	1.1 g/cm^3
Tretshmëria	I tretshëm në ujë
Qëndrueshmëria	I qëndrueshëm në kushte të zakonshme

Mekanizmi i veprimit të metaleve të rënda me DDTC jepet nëpërmjet reaksionit:

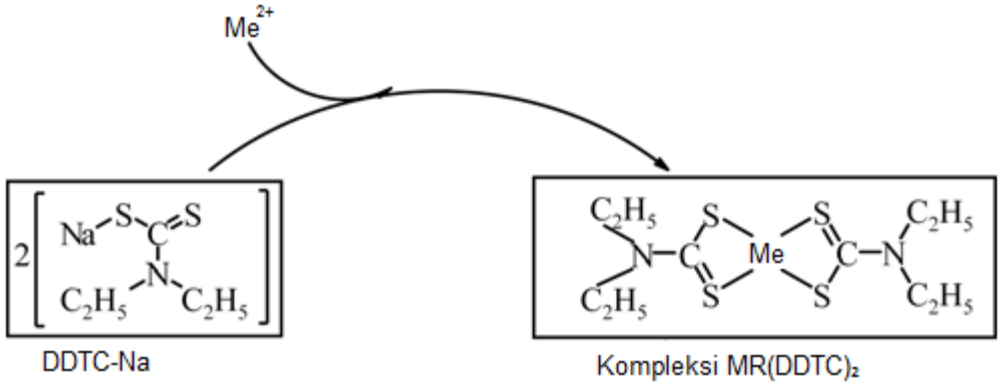


Figura 2.2: *Mekanizmi i veprimit të metaleve të rënda me DDTC*

Nga literatura e studiuar (Ahmadi F. *et al.*, 2009; S. Touati *et al.*, http://www.nt.ntnu.no), si dhe nga eksperienca disa vjeçare e studimeve të grupit të analizave instrumentale të Departamentit të Kimisë, është i njohur fakti që DDTC formon komponime komplekse të qëndrueshme me metalet e rënda, të cilat treten mjaft mirë në tretësa organikë apolar, por jo në ujë. Për këtë arsye, u fokusuam në këtë metodë për veçimin e metaleve të rënda nga mjedisi mjaft i rënduar me NaCl i ujit të detit (i cili pengon përcaktimin e metaleve të rënda me metodën SAA me furrë), dhe përqendrimin e tyre për të garantuar nivel të përshtatshëm matjeje me këtë teknikë.
Për sa më sipër, fillimisht studiuam rendimentin e formimit të komponimeve komplekse të Cu, Pb dhe Cd me DDTC.

2.2 Studimi i rendimentit të formimit të komponimit kompleks $MR(DDTC)_2$

Për të studiuar rendimentin e formimit të komponimit kompleks $MR(DDTC)_2$, morëm në konsideratë formimin e komplekseve $Cu(DDTC)_2$, $Pb(DDTC)_2$ dhe $Cd(DDTC)_2$ sipas procedurës:
Një mmol metal (1 mmol të një kripe të tij) e tret në 25 ml H_2O të distiluar dhe pasi u shtua DDTC me tepricë (rreth 4 mmol DDTC-Na me masë 685.04 mg), u formua një precipitat ($Cu(DDTC)_2$ ishte precipitat i zi ndërsa $Pb(DDTC)_2$ dhe $Cd(DDTC)_2$ kishin ngjyrë të bardhë). Tretësira së bashku me precipitatin u tund për 10 minuta në tundës, u la 1 orë në qetësi dhe u filtrua në filtër blu (diametri i poreve 40 μm) të peshuar paraprakisht. Filtri, së bashku me precipitatin u tha në termostat në temperaturën 60^oC për një natë, u la të ftohet në eksikator dhe e peshua.
Metalet Cu, Pb dhe Cd janë metale dy valentë dhe lidhen me DDTC në raportin 2:1 (pra 1 mmol MR me 2mmol DDTC) sipas reaksionit:

$$MR^{2+} + 2\ Na\text{-}DDTC = \downarrow MR(DDTC)_2 + 2Na^+$$

Llogaritja e rendimentit të formimit të kompleksit $MR(DDTC)_2$ u bë duke përdorur formulën:

$$\eta\% = \frac{masa_eksperimentale_(mg)}{masa_teorike_(mg)} * 100$$

Për të llogaritur masën teorike të kompleksit:

masa e kompleksit = m e MR + m e DDTC (duke marrë parasysh largimin e Na)
masa e MR = n*M =1 mmol*M (mg/mmol)
masa e DDTC = 2 mmol * 148.26 mg/mmol = 296.52 mg
0
(Llogaritja e rendimentit të formimit të komplekseve $Cu(DDTC)_2$, $Cd(DDTC)_2$ dhe $Pb(DDTC)_2$ është paraqitur në Aneks 1, Pika 1)

Në tabelën 2.2, në mënyrë të përmbledhur janë dhënë rendimentet e formimit të komplekseve $Cu(DDTC)_2$, $Pb(DDTC)_2$ dhe $Cd(DDTC)_2$ që mendohet se janë formuar gjatë eksperimentit:

Tabela 2.2: *Rendimenti (%) i formimit të komplekseve $MR(DDTC)_2$*

Nr	Kompleksi	Ngjyra	Masa eksperimentale (mg)	Masa teorike (mg)	Rendimenti (%)
1.	$Cu(DDTC)_2$	I zi	350.3	360.52	97.2
2.	$Pb(DDTC)_2$	I bardhë	497.1	503.7	98.7
3.	$Cd(DDTC)_2$	I bardhë	418.3	408.92	102

Vlerat mjaft të larta të rendimentit η =97-102%, tregojnë për një shkallë të lartë të formimit sasior të komponimit kompleks pra një humbje minimale të analitit gjatë kompleksimit të tij.
Theksojmë se, përdorimi me tepricë i reagentit kompleksues DDTC-Na (4mmol në vend të 2 mmol që është sasia stekiometrike e nevojshme për tu kompleksuar me

metalin) garantoi një ecuri mjaft të mirë të procesit të kompleksimit duke bërë që reaksioni i kompleksoformimit të shkojë deri në fund.
Mendoj se vlera e rendimentit prej 102% mund të ketë rezultuar për shkak të pranisë së molekulave të ujit në molekulën e $Cd(DDTC)_2$ (duke qenë se komponimet e dietil ditokarbamateve kanë veti higroskopike) pra i dedikohet lagështisë së molekulës pas tharjes në temperaturën 55-60ºC (më e ulët se temperatura e shkrirjes së dietilditio karbamatit).

Për të vërtetuar se precipitatet e formuar u takojnë kompleksëve $MR(DDTC)_2$ dhe jo një përzierjeje mekanike të metaleve (Cu, Pb ose Cd) me DDTC, komplekset në trajtë të ngurtë u analizuan duke përdorur metodat:

- Spektrofotometria UV-VIS
- Spektroskopia FTIR.
- Metoda diferenciale termike (DTA)

2.3 Identifikimi i formimit të komponimit kompleks $MR(DDTC)_2$ me metodën e Spektrofotometrisë UV-VIS

Spektrofotometria UV-VIS është një ndër metodat e përdorura në këtë pjesë të studimit, për të identifikuar formimin e komplekseve të metaleve të rënda me DDTC duke testuar katër prej tyre, konkretisht $Cu(DDTC)_2$, $Pb(DDTC)_2$, $Cd(DDTC)_2$ dhe $Zn(DDTC)_2$. Me anën e kësaj metode u tentua studimi i disa problemeve si:

1. Përcaktimi i sasisë optimale të DDTC së nevojshme për formimin sasior të komponimeve komplekse $MR(DDTC)_2$, duke garantuar rendiment sa më të lartë të formimit të secilit kompleks në tretësirën ujore.
2. Identifikimi i formimit të komponimeve komplekse nëpërmjet krahasimit të lakoreve të absorbimit të gjithsecilit prej tyre me atë të DDTC së pastër.
3. Studimi i spektrave të absorbimit të metaleve të rënda në zonën SF UV-VIS pas kompleksimit të tyre me DDTC në trajtën e komponimit $MR(DDTC)_2$.

2.3.1 Studimi i qëndrueshmërisë së DDTC në përqendrime të ndryshme

Bazuar në stekiometrinë e formimit të komponimeve komplekse $MR(DDTC)_2$, raporti molar MR^{n+}: DDTC është 1:2. Në mënyrë që reaksioni i formimit të komplekseve të shkojë deri në fund, rekomandohet që sasia e ligandit të jetë me tepricë. Për të përcaktuar sasinë optimale të DDTC së nevojshme për kompleksimin e metaleve të rënda, u studiua qëndrueshmëria e tij, në tretësira standarde me përqendrime të ndryshme duke përdorur metodën e spektrofotometrisë UV-VIS.
Spektrofotometria UV-VIS është një metodë analitike e përdorur gjerësisht për përcaktimin cilësor dhe sasior të komponimeve, duke u bazuar në lakoren e absorbimit të rrezatimit elektromagnetik në zonën UV dhe VIS. Pozicioni i shiritave të absorbimit përdoret për të identifikuar tipet e lidhjeve në molekulë, ndërsa shkalla e absorbimit (absorbanca) përdoret për përcaktimin sasior të komponimit nëpërmjet ligjit të Berit:

$$A = \varepsilon * C * l$$

Ku: l - është gjatësia e rrugës së dritës në tretësirën absorbuese.
ε - është koeficienti molar i absorbimit
C - është përqendrimi i analitit

Për të studiuar qëndrueshmërinë e komponimeve organike, ku bën pjesë edhe DDTC, në varësi të përqendrimit të tij (Jaume Dunach, 1985; Aguirresacona *et al.* 1989) u përgatitën tretësira standarde të DDTC me përqendrime si në tabelën 2.3, të cilat u analizuan me SF UV-VIS. Analiza SF UV-VIS u krye duke përdorur aparaturën model *UV-2401 PC (UV-VIS Recording Spectrophotometer Shimadzu),* me kyveta kuarci l=1 cm. Nga kjo analizë u përftuan lakoret e absorbimit të paraqitura në figurën 2.3.

Tabela 2.3: *Tretësirat standarde ujore të DDTC me përqendrime të ndryshme*

Përqendrimi i DDTC (mol/L)	Ngjyra e lakores
$1.8*10^{-4}$	Gjelbër
$3.6*10^{-4}$	Portokalli
$7.3*10^{-4}$	Lejla
$1.4*10^{-3}$	Kuqe
$2.5*10^{-3}$	Blu
$5.8*10^{-3}$	Gri

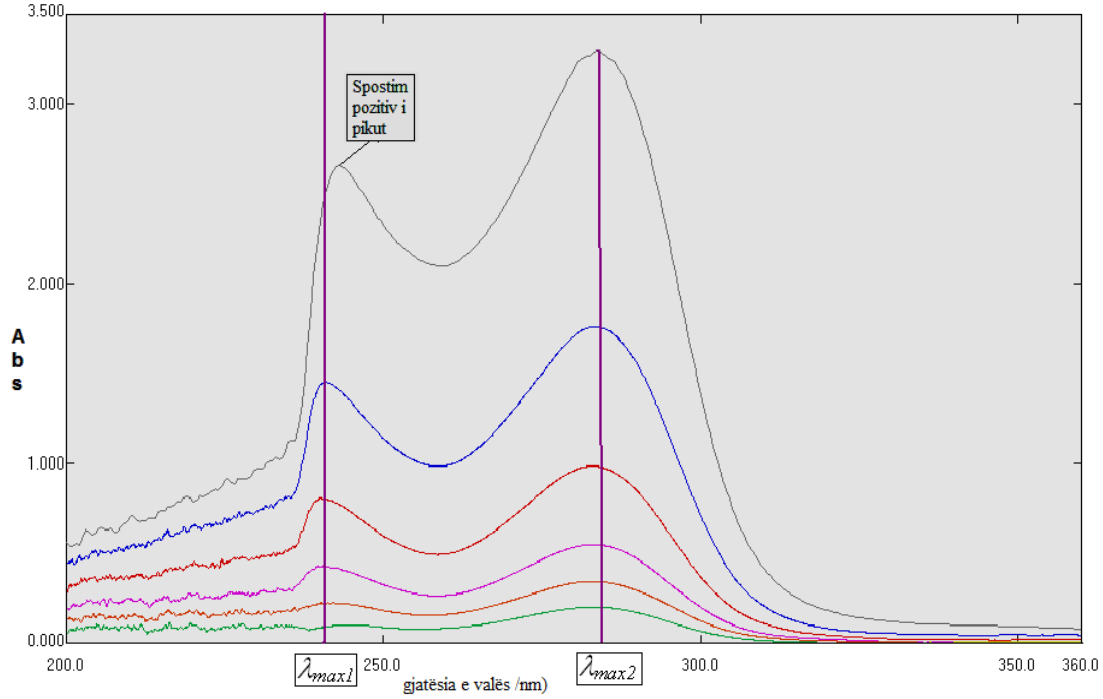


Figura 2.3: *Lakoret e absorbimit të tretësirave ujore standarde të DDTC në përqendrime të ndryshme*

Siç mund të shihet edhe nga lakoret e absorbimit, aftësia absorbuese e DDTC do të rritet me rritjen e përqendrimit të tretësirës (në përputhje me ligjin e Lambert Beer-it A = ε*C*l). Nga figura 2.3 shohim se DDTC absorbon dukshëm në dy gjatësi vale, konkretisht në λ_1=247 nm (koeficienti molar i absorbimit rreth ε_1=579.6 L mol^{-1} cm^{-1}) dhe λ_2=290 nm (koeficienti molar i absorbimit rreth ε_2= 737.6 L mol^{-1} cm^{-1}).
Për përqendrime të tretësirave ujore standarde të DDTC deri në $2.5*10^{-3}$ mol/L, lakoret e absorbimit janë simetrike ndaj njëra-tjetrës dhe nuk kemi ndryshime të gjatësisë së valës në të cilën ky komponim absorbon. Kjo do të thotë se deri në këtë përqendrim të DDTC në tretësirë ujore, nuk kemi kalim të tij në trajta të tjera të asocijuara. Më tej, me rritjen e përqendrimit deri në $5.8*10^{-3}$ mol/L, vihet re një

spostim pozitiv i gjatësisë së parë të valës (λ_{max1}), çka tregon se në këto vlera të përqendrimit kanë filluar proceset e kalimit në forma të tjera të DDTC.
*Nga sa më sipër, mund të themi se përqendrimi optimal i DDTC në të cilin ky komponim është i qëndrueshëm është C<5.8*10^{-3} mol/L. Për këtë arsye DDTC duhet të përdoret në përqendrime më të ulëta se ky përqendrim.*

2.3.2 Studimi i formimit të komponimit kompleks MR(DDTC)$_2$ me anë të metodës SF UV-VIS

Për të studiuar dhe verifikuar formimin e komponimit kompleks MR(DDTC)$_2$, u krahasuan lakoret e absorbimit të komplekseve Cu(DDTC)$_2$, Pb(DDTC)$_2$, Cd(DDTC)$_2$ dhe Zn(DDTC)$_2$, me lakoren e DDTC së pastër duke përdorur $CHCl_3$ si tretës.

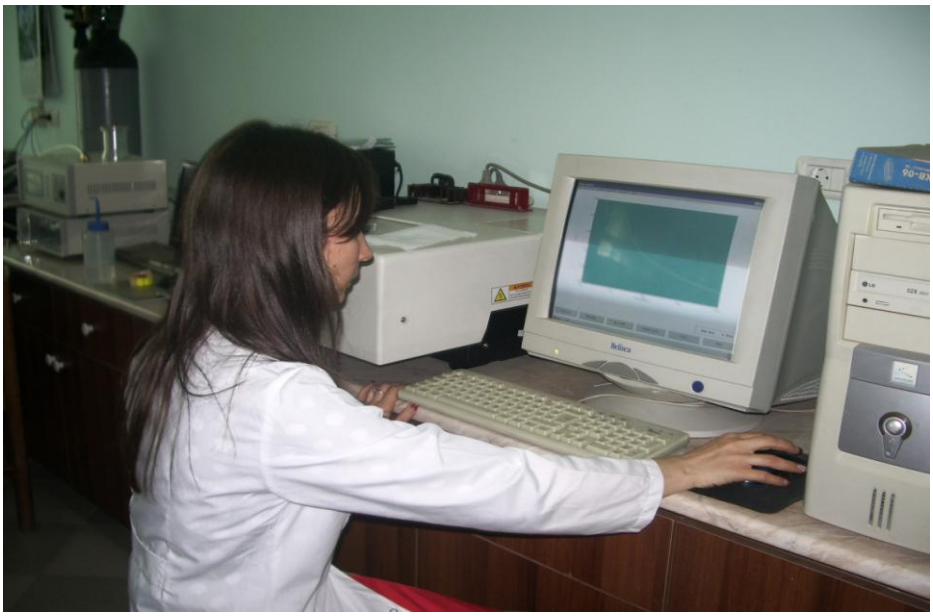


Figura 2.4: *Aparatura e përdorur për analizën SF UV-VIS të DDTC dhe MR(DDTC)$_2$*

Studimi i formimit të komponimit kompleks Cu(DDTC)$_2$

Për studimin e komponimit kompleks Cu(DDTC)$_2$ me metodën e spektrofotometrisë UV-VIS, u përdor aparatura model *UV-2401 PC* (figura 2.4) me kyveta kuarci l=1 cm. Në tabelën 2.4 janë dhënë vlerat e λ_{max}, absorbancës maksimale dhe koeficienteve molar të absorbimit që karakterizojnë lakoren e absorbimit të kompleksit Cu(DDTC)$_2$ që mendohet se është formuar, të paraqitur në figurën 2.5.

Tabela 2.4: *Vlerat e λ_{max}, absorbancës maksimale dhe koeficientit molar të absorbimit të kompleksit Cu(DDTC)$_2$*

Kompleksi	Përqendrimi	Ngjyra	λ_{max} (nm)	A_{max}	ε_{max} (L mol^{-1}cm^{-1})
Cu(DDTC)$_2$	0.274*10^{-4}M	Gjelbër	λ_1=270.45 λ_2=290 λ_3=434.1	A=1.169 A=0.678 A_3=0.424	ε_1=42664 ε_2=24744 ε_3=15474
Cu(DDTC)$_2$	0.137*10^{-4}M	Lejla	λ_1=270.45 λ_2=290 λ_3=434.1	A_1=0.585 A_2=0.339 A_3=0.212	ε_1=42701 ε_2=24744 ε_3=15474

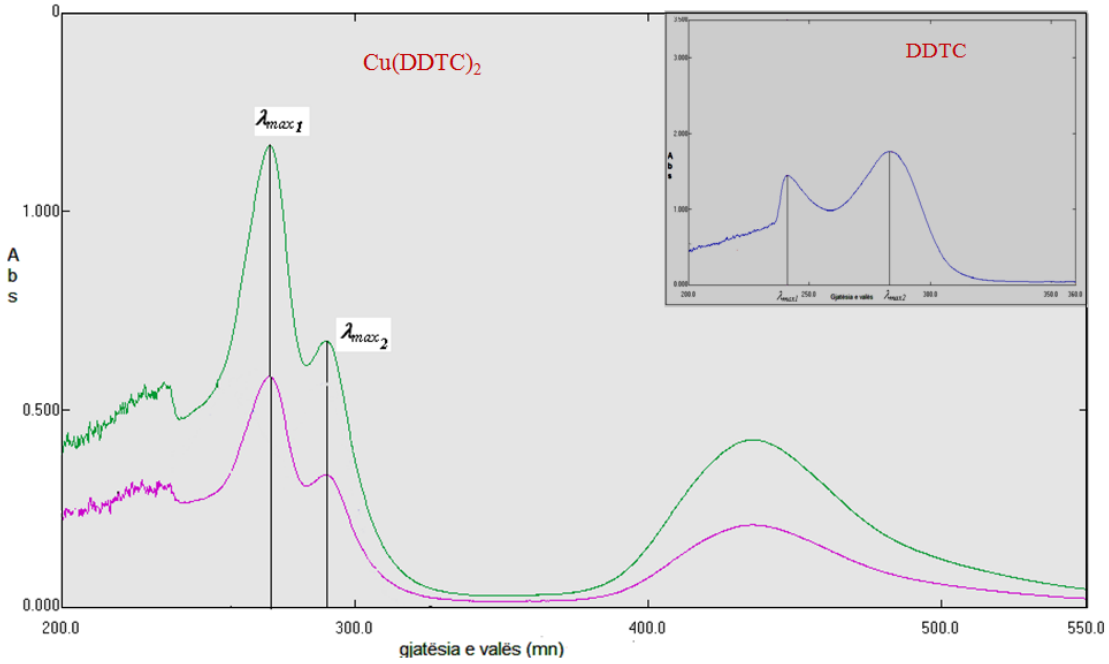


Figura 2.5: *Lakoret e absorbimit të kompleksit $Cu(DDTC)_2$ në përqendrime të ndryshme*

DDTC-Na është një komponim, i cili nuk absorbon rrezatimin elektromagnetik në zonën e dukshme (në intervalin 400-800 nm). Në prani të joneve bakër pra kur formohet kompleksi $Cu(DDTC)_2$, spektri pëson ndryshime, ku ndër të tjera, mjaft i rëndësishëm është fakti se shfaqet një pik në zonën e dukshme. Intensiteti i pikut në λ_{max}=434 nm rritet gradualisht me rritjen e përqendrimit të kompleksit $Cu(DDTC)_2$. Gjithashtu në krahasim me tretësirën pa ngjyrë të DDTC-Na, tretësira e $Cu(DDTC)_2$ ka ngjyrë kafe, ndryshime që jepen edhe në studimet e bëra vitet e fundit (Lou X. D. *et al*., 2009).Konkretisht, në lakoret e paraqitura në figurën 2.5 kanë rezultuar këto ndryshime:

Piku i parë i absorbimit, i cili për komponimin DDTC e pastër shfaqej në gjatësinë e valës 247 nm, në rastin e komponimit kompleks $Cu(DDTC)_2$ pëson një zhvendosje pozitive prej 23.45 nm, duke kaluar në gjatësinë e valës 270.45 nm. Ky ndryshim në gjatësinë maksimale të valës, shoqërohet edhe me një ndryshim të dukshëm të koeficientit maksimal të absorbimit me rreth 74 herë duke kaluar nga ε_1=579.6 L $mol^{-1}cm^{-1}$ për DDTC e pastër, në ε_1=42664 L $mol^{-1}cm^{-1}$ për komponimin kompleks $Cu(DDTC)_2$.

Piku i dytë (λ_2=290 nm) paraqet ndryshim vetëm në intensitetin e absorbimit, i cili është rreth 33 herë më i fuqishëm në rastin e komponimit kompleks (nga rreth ε_2=737.6 L $mol^{-1}cm^{-1}$ për DDTC në ε_2=24744 L $mol^{-1}cm^{-1}$ për kompleksin $Cu(DDTC)_2$).

Ndryshimi i tretë në lakoret e absorbimit të komponimit kompleks $Cu(DDTC)_2$ ka të bëjë me shfaqjen e një piku të ri absorbimi në zonën e dukshme të spektrit molekular UV-VIS me parametra karakteristikë λ_3 = 434.1 nm dhe ε_3 = 15474 L $mol^{-1}cm^{-1}$.

Ndryshimi i parametrave λ_{max} dhe ε_{max} të lakoreve të absorbimit të paraqitura në figurën 2.5 dhe shfaqja e një piku të ri në zonën e dukshme (λ= 434.1 nm) në krahasim me lakoren e DDTC së pastër, tregon se ato i përkasin një komponimi të ndryshëm nga DDTC, dhe ky komponim rezulton të jetë kompleksi $Cu(DDTC)_2$.

Studimi i formimit të komponimeve komplekse $Pb(DDTC)_2$ dhe $Cd(DDTC)_2$

Në figurën 2.6 janë paraqitur lakoret e absorbimit të komplekseve $Pb(DDTC)_2$ dhe $Cd(DDTC)_2$. Analiza SF UV-VIS e këtyre komponimeve komplekse u krye duke përdorur të njëjtën tip aparature si në rastin komponimeve DDTC dhe $Cu(DDTC)_2$.

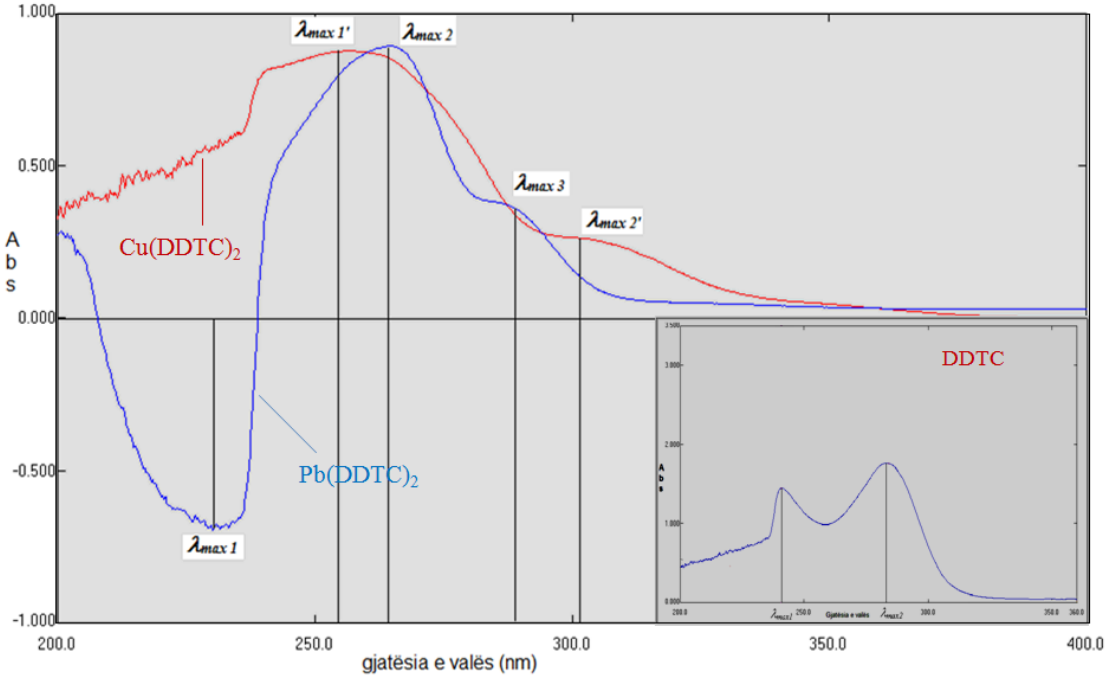


Figura 2.6: *Lakoret e absorbimit të komponimeve komplekse $Pb(DDTC)_2$ (blu) dhe $Cd(DDTC)_2$ (kuqe)*

Ndërsa në tabelën 2.5 janë paraqitur përqendrimet e tretësirave të komplekseve të sipërpërmendur si dhe vlerat λ_{max}, absorbancës maksimale dhe koeficienteve molar të absorbimit të tyre.

Tabela 2.5: *Vlerat e λmax, absorbancës maksimale dhe koeficientit molar të absorbimit të komponimeve komplekse $Pb(DDTC)_2$ dhe $Cd(DDTC)_2$*

Kompleksi	Përqendrimi	Ngjyra	λ_{max}	A_{max}	ε_{max} (L mol^{-1} cm^{-1})
$Pb(DDTC)_2$	$0.568*10^{-4}$M	Blu	λ_1=229.49	A_1= - 0.69	
			λ_2=264.1	A_2=0.9	ε_2=15845
			λ_3=287.1	A_3= 0.378	ε_3=6655
$Cd(DDTC)_2$	$0.123*10^{-4}$M	Kuqe	λ_1=255.77	A_1=0.878	ε_1=71382
			λ_2=301.3	A_2=0.267	ε_2=21707

Lakorja me ngjyrë blu e cila i takon spektrit të absorbimit në zonën UV-VIS të komponimit kompleks $Pb(DDTC)_2$, paraqet ndryshime esenciale krahasuar me lakoren e absorbimit të DDTC së pastër. Ndryshimi i parë thelbësor në lakoren e absorbimit të komponimit kompleks $Pb(DDTC)_2$ është se në gjatësinë e valës 229.49 nm shfaqet fluoreshencë (A=-0.69 nm pra vlerë negative) e cila në spektrin e absorbimit të DDTC së pastër mungon.
Piku i dytë i absorbimit, i cili i korrespondon pikut të parë për komponimin DDTC dhe shfaqej në gjatësinë e valës 247 nm, në rastin e komponimit kompleks

$Pb(DDTC)_2$, pëson një zhvendosje pozitive prej 17.1 nm duke kaluar në gjatësinë e valës 264.1 nm. Krahas këtij ndryshimi në gjatësinë e valës një ndryshim të dukshëm kemi edhe në vlerën e koeficientit maksimal të absorbimit me rreth 27 herë duke kaluar nga 579.6 L $mol^{-1}cm^{-1}$ për DDTC e pastër, në 15845 L $mol^{-1}cm^{-1}$ për komponimin kompleks $Pb(DDTC)_2$.
Piku i tretë në lakoren e absorbimit të komponimit kompleks $Pb(DDTC)_2$ (i cili i korrespondon pikut të dytë në spektrin e absorbimit të DDTC) nuk ka ndryshim në vlerën e λ_{max} por paraqet ndryshim në koeficientin molar të absorbimit, i cili rritet (nga ε_{DDTC}=737.6 L $mol^{-1}cm^{-1}$ në $\varepsilon_{Pb(DDTC)2}$=6655 L $mol^{-1}cm^{-1}$) rreth 9 herë krahasuar me pikun e dytë në lakoren e absorbimit të DDTC së pastër.
Ndryshimi i parametrave λ_{max} dhe ε_{max} të lakores së absorbimit me ngjyrë blu si dhe shfaqja e fluoreshencës në λ= 229.49 nm në krahasim me lakoren e DDTC së pastër, tregon se kjo lakore i përket një komponimi të ndryshëm nga DDTC e pastër, dhe ky komponim rezulton të jetë komponimi kompleks $Pb(DDTC)_2$.

Lakorja me ngjyrë të kuqe e cila i përket spektrit të absorbimit në zonën UV VIS të komponimit kompleks $Cd(DDTC)_2$, gjithashtu paraqet ndryshime të rëndësishme krahasuar me lakoren e DDTC së pastër. Ky komponim shfaq absorbancë maksimale në gjatësitë e valës 255.77 nm dhe 301.3 nm.
Piku i parë i absorbimit, i cili për komponimin DDTC e pastër shfaqej në gjatësinë e valës 247 nm, në rastin e komponimit kompleks $Cd(DDTC)_2$, pëson një spostim pozitiv prej 8.77 nm (shih tabelën 2.5). Ky ndryshim në gjatësinë maksimale të valës, shoqërohet me një ndryshim të dukshëm të koeficientit maksimal të absorbimit duke kaluar nga 579.6 L $mol^{-1}cm^{-1}$ për DDTC e pastër, në 71382 L $mol^{-1}cm^{-1}$ për komponimin kompleks $Cd(DDTC)_2$.
Për këtë komponim edhe piku i dytë i absorbimit, i cili për DDTC e pastër shfaqej në gjatësinë e valës 290 nm, ka pësuar një zhvendosje pozitive prej 11.3 nm duke kaluar në gjatësinë e valës 301.3 nm. Ky ndryshim i gjatësisë maksimale të valës, shoqërohet edhe me një ndryshim të dukshëm të koeficientit maksimal të absorbimit me rreth 29 herë duke kaluar nga 737.6 L $mol^{-1}cm^{-1}$ për DDTC e pastër, në 21707 L $mol^{-1}cm^{-1}$ për komponimin kompleks $Cd(DDTC)_2$.
Ndryshimi i parametrave të tillë si λ_{max} dhe ε_{max} tregojnë se lakorja e absorbimit me ngjyrë të kuqe, i përket një komponimi të ndryshëm nga DDTC e pastër, konkretisht komponimit kompleks $Cd(DDTC)_2$.

Studimi i formimit të komponimit kompleks $Zn(DDTC)_2$

Në tabelën 2.6 janë dhënë vlerat e λ_{max}, absorbancës maksimale dhe koeficienteve molar të absorbimit që karakterizojnë lakoren e absorbimit të kompleksit $Zn(DDTC)_2$.
Ndërsa në figurën 2.7 është paraqitur lakorja e absorbimit të komponimit kompleks $Zn(DDTC)_2$ me përqendrim si në tabelën 2.6.

***Tabela 2.6:** Vlerat e λ_{max}, absorbancës maksimale dhe koeficientit molar të absorbimit të komponimit kompleks $Zn(DDTC)_2$*

Kompleksi	Përqendrimi	Ngjyra	λ_{max}	A_{max}	ε_{max}(L mol^{-1} cm^{-1})
$Zn(DDTC)_2$	$0.467*10^{-3}$M	Gjelbër	λ_1=267 nm	A_1= 2.6	ε_1=5567
			λ_2=290nm	A_2=1.8	ε_2=3854

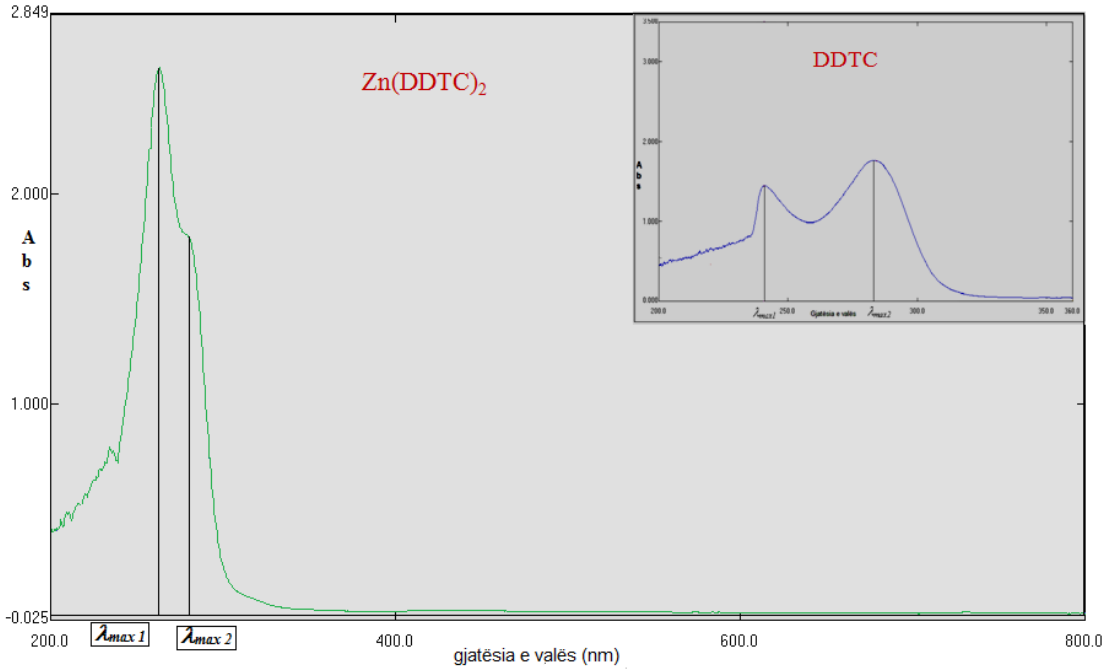


Figura 2.7: *Lakorja e absorbimit të komponimit kompleks $Zn(DDTC)_2$*

Lakorja e absorbimit e paraqitur në figurën 2.7, e cila i përket kompleksit të mundshëm $Zn(DDTC)_2$, rezulton të ketë ndryshime të dukshme në parametrat λ_{max} dhe ε_{max} krahasuar me DDTC e pastër.
Piku i parë i absorbimit, i cili për DDTC e pastër shfaqej në gjatësinë e valës 247 nm, në rastin e komponimit kompleks $Zn(DDTC)_2$ pëson një zhvendosje pozitive prej 20 nm, duke kaluar në gjatësinë e valës 267 nm. Një ndryshim të dukshëm shfaq edhe koeficienti molar i absorbimit në këtë gjatësi vale krahasuar me DDTC e pastër. Por duhet pasur parasysh se meqenëse po punojmë me aborbancë A>1 (A=2.6), kjo vlerë është e përafërt pasi jemi në kushtet jashtë zonës optimale të matjeve spektrofotometrike, ku mund të zbatohet me sukses ligji i Beer-it.
Ndërsa piku i dytë nuk ka ndryshim në vlerën e λ_{max}, por na shfaqet një rritje esenciale në vlerën e $\varepsilon_{max,}$ apo qoftë edhe për faktin që ε_{max} i pikut në gjatësinë e parë të valës duhej të rezultonte më i ulët se ai i gjatësisë së dytë të valës.
Ndryshimi i parametrave të tillë si λ_{max} dhe ε_{max} tregojnë se lakorja e absorbimit e paraqitur në figurën 2.7 i përket një komponimi të ndryshëm nga DDTC e pastër, dhe ky komponim rezulton të jetë komponimi kompleks $Zn(DDTC)_2$.
Megjithatë, për të konfirmuar se precipitatet e formuar janë komplekset $MR(DDTC)_2$, u përdorën edhe dy metoda të tjera analitike, analiza termike diferenciale (DTA) dhe analiza FTIR .

2.3.3 Studimi i spektrave të absorbimit në zonën UV-VIS të komponimeve komplekse $MR(DDTC)_2$ të disa metaleve të ndryshëm

Gjatë studimit të formimit të komponimeve komplekse $MR(DDTC)_2$ nëpërmjet spektrofotometrisë UV-VIS, pamë se ekzistojnë ndryshime thelbësore të parametrave λ_{max} dhe ε_{max} të lakoreve të tyre të absorbimit. Bazuar në këto ndryshime, SF UV-VIS mund të jetë një metodë mjaft e mirë për identifikimin e metaleve të rënda në mostra të ndryshme pas kompleksimit të tyre me DDTC.

Për të parë nëse është e mundur analiza cilësore e metaleve të rënda nëpërmjet metodës SF UV-VIS, u studiuan spektrat e absorbimit të tretësirave ujore standarde të komponimeve komplekse të metaleve Pb, Hg, Cd, Ni, Fe, Cr, Cu, Mn dhe As me DDTC. Për këtë u përgatitën tretësirat standarde me përqendrim 1 mg/L të këtyre komponimeve komplekse (*përgatitja e tretësirës ujore me përqendrim 1 mg/L të kompleksit MR(DDTC)$_2$ është paraqitur në Pikën 2, Aneks 1*), të cilat u analizuan me SF UV-VIS duke përdorur aparatin tip *UV VIS 2401 PC*.
Në figurën 2.8 janë paraqitur lakoret e absorbimit të tretësirave ujore të komponimeve kompleksëve MR(DDTC)$_2$ të analizuara me spektrofotometrinë UV-VIS ndërsa në tabelën 2.7 janë pasqyruar parametrat: λ_{max}, A_{max} dhe ε_{max} të këtyre lakoreve.

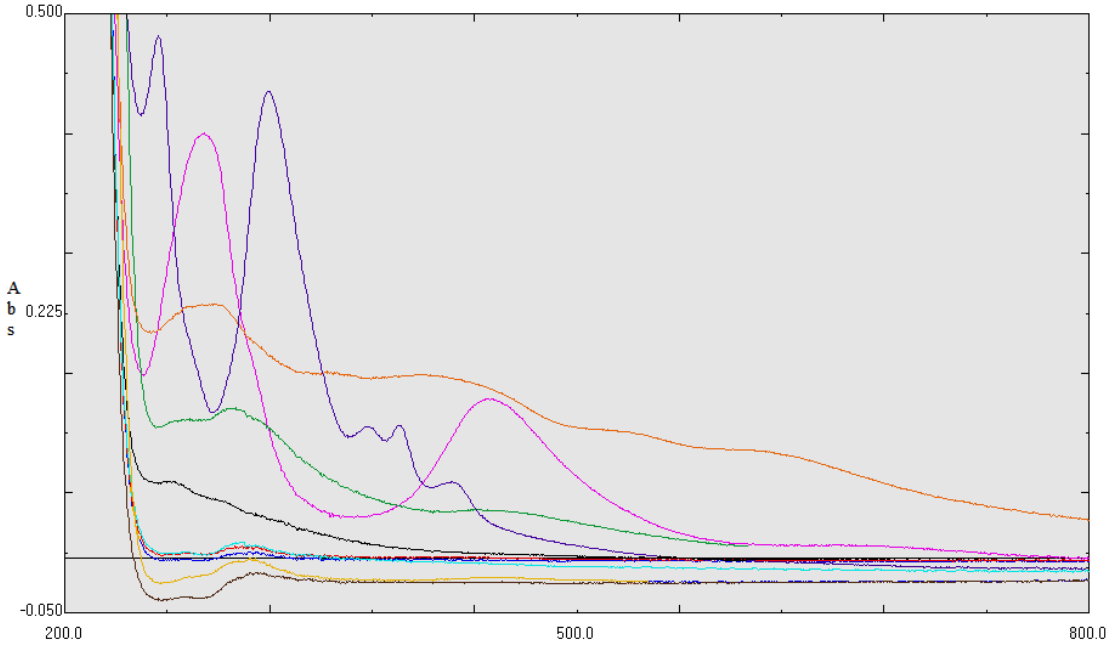


Figura 2.8: *Lakoret e absorbimit të tretësirave ujore të komponimeve komplekse MR(DDTC)$_2$ në zonën UV-VIS*

Tabela 2.7: *Parametrat: λ_{max} , A_{max} dhe ε_{max} të lakoreve të absorbimit të komponimeve komplekse MR(DDTC)$_2$*

Kompleksi	**C (mol/l)**	**Ngjyra**	**λ_{max} (nm)**	**A $_{max}$**	**ε_{max} (L mol^{-1} cm^{-1})**
Pb(DDTC)$_2$	1.98*10^{-6}	E zezë	λ_1=261.92	A_1= 0.071	ε_1= 35858
Cr(DDTC)$_2$	2.87*10^{-6}	Blu	λ_2=310.82	A_1= 0.006	ε_1= 2090
Cu(DDTC)$_2$	2.77*10^{-6}	Lejla	λ_1=280.43 λ_2=449.82	A_1= 0.388 A_2=0.147	ε_1= 140072 ε_2=53068
Hg(DDTC)$_2$	2.01*10^{-6}	E Gjelbër	λ_1=268.33 λ_2=300.356 λ_3=452.67	A_1= 0.127 A_2=0.137 A_3=0.044	ε_1= 63184 ε_2=68159 ε_3=21890
Fe(DDTC)$_2$	2.84*10^{-6}	Portokalli	λ_1=286.12 λ_2=354.45 λ_3=410.7 λ_4=525.27 λ_5=608.5	A_1= 0.234 A_2=0.171 A_3=0.168 A_4=0.118 A_5=0.098	ε_1= 82394 ε_2=60211 ε_3=59155 ε_4=41549 ε_5=34507
Zn(DDTC)$_2$	2.77*10^{-6}	E kaltër	λ_1=308.9	A_1= 0.012	ε_1= 4332

$Ni(DDTC)_2$	$2.81*10^{-6}$	Manushaqe	λ_1=254.09 λ_2=318.9 λ_3=376.5 λ_4=396.44 λ_5=427.05	A_1=0.479 A_2=0.429 A_3=0.122 A_4=0.124 A_5=0.069	ε_1= 170463 ε_2=152669 ε_3=43416 ε_4=44128 ε_5=24555
$Cd(DDTC)_2$	$2.44*10^{-6}$	E verdhë	λ_1=259.07 λ_2=283.27	A_1= -0.022 A_2= -0.016	
$As(DDTC)_2$	$2.69*10^{-6}$	Gri	λ_1=259.07 λ_2=283.27	A_1= -0.039 A_2= -0.037	
$Mn(DDTC)_2$	$2.85*10^{-6}$	E Kuqe	λ_1=308.9	A_1= 0.012	ε_1= 4210

Siç shihet edhe nga figura 2.8, lakoret e absorbimit UV-VIS të secilit komponim kompleks $MR(DDTC)_2$ kanë pamje të ndryshme pra janë specifike për metalet dhe karakterizohen nga parametra λ_{max} dhe ε_{max} të ndryshëm. Komponimet komplekse të Ni, Fe, Cu dhe Hg me DDTC kanë shfaqur absorbancë më të lartë në krahasim me komplekset e metaleve të tjera.

Në lakoren e absorbimit me ngjyrë manushaqe, e cila i përket komponimit kompleks $Ni(DDTC)_2$, u shfaq absorbancë maksimale në pesë gjatësi vale, konkretisht në λ_1=254.09 nm, λ_2=318.9 nm, λ_3=376.5 nm, λ_4=396.44 nm dhe λ_5=427.05 nm.

Në lakoren e absorbimit me ngjyrë lejla të kompleksit $Cu(DDTC)_2$ u shfaqën 2 piqe absorbimi në të cilët kompleksi ka paraqitur absorbancë maksimale. Piku i parë u shfaq në gjatësinë e valës λ_1=280.43 nm ndërsa piku i dytë në λ_2=449.82 nm.

Kompleksi $Fe(DDTC)_2$, të cilit i korrespondon lakorja me ngjyrë portokalli në spektrin e absorbimit UV-VIS, shfaqi absorbancë maksimale në 5 gjatësi vale: λ_1=286.12 nm, λ_2=354.45 nm, λ_3=410.7 nm, λ_4=525.27 nm, λ_5=608.5 nm.

Në lakoren e absorbimit me ngjyrë të gjelbër, e cila i takon spektrit të absorbimit UV-VIS të komponimit kompleks $Hg(DDTC)_2$, u shfaqën tre piqe absorbimi në të cilët kompleksi paraqet absorbancë maksimale. Piku i parë rezultoi në λ_1=268.33 nm, piku i dytë në λ_2=300.356 nm ndërsa i treti në λ_3=452.67 nm.

Ndryshimet në gjatësitë e valës në të cilat komplekset $MR(DDTC)_2$ shfaqën absorbancë maksimale në spektrat e absorbimit UV-VIS, shoqërohen edhe me ndryshime të dukshme në vlerat e koeficientëve maksimal të absorbimit (tabela 2.7).

Me përjashtim të $Ni(DDTC)_2$ dhe $Cu(DDTC)_2$, komplekset e metaleve të tjera shfaqën absorbancë më të ulët se ajo e kompleksit $Fe(DDTC)_2$. Këtë e tregojnë edhe pozicionet e lakoreve të tyre të absorbimit (shih figurën 2.8) të cilat ndodhen nën lakoren me ngjyrë portokalli që i takon komponimit kompleks $Fe(DDTC)_2$. Nga studimi i lakoreve të absorbimit në zonën UV-VIS të komponimeve komplekse $MR(DDTC)_2$ të metaleve të ndryshme në tretësirë ujore (bazuar edhe në ndryshimet e parametrave λ_{max} dhe ε_{max} të tyre) rezultoi:

- Metalet Ni, Cu dhe Fe të kompleksuar me DDTC, të cilët shfaqën edhe absorbancë më të lartë në spektrin UV-VIS, mund të identifikohen me lehtësi nëpërmjet kësaj metode duke qenë se lakoret e tyre të absorbimit kanë parametra λ_{max} dhe ε_{max} të ndryshme krahasuar me komplekset e metaleve të tjera.

- Komplekset e metaleve Pb, Cr, Hg, Zn, Cd, As dhe Mn me DDTC shfaqën absorbancë më të ulët se komponimi $Fe(DDTC)_2$ dhe lakoret e tyre të absorbimit rezultuan nën lakoren e absorbimit të $Fe(DDTC)_2$. Pra, prania e hekurit në tretësirë mund të pengojë identifikimin me SF UV-VIS të Pb, Cr, Hg, Zn, Cd, As dhe Mn për faktin se spektri i absorbimit UV-VIS të kompleksit $Fe(DDTC)_2$ mbimbulon spektrat

absorbimit të komplekseve të këtyre metaleve me DDTC, duke shfaqur interferenca të forta spektrale.

2.4 Identifikimi i komponimit kompleks $MR(DDTC)_2$ me metodën FTIR

Me anë të analizës spektroskopike FTIR (Fourier Transform Infra Red), tentuam edhe një herë të identifikojmë formimin e komponimeve komplekse $Pb(DDTC)_2$, $Cd(DDTC)_2$ dhe $Cu(DDTC)_2$ duke krahasuar spektrat FTIR të këtyre komplekseve me atë të komponimit DDTC i pastër.
Spektrat FTIR u përftuan me anë të spektrometrit tip **Nicolet 6700,** prodhim i kompanisë Thermo Electron. Ky spektrometër na lejon të marrim spektra në zonën NIR (12000–4000 cm^{-1}) dhe MIR (4000–400 cm^{-1}). Në figurën 2.9 jepet skema e sistemit me të cilën u realizua studimi.

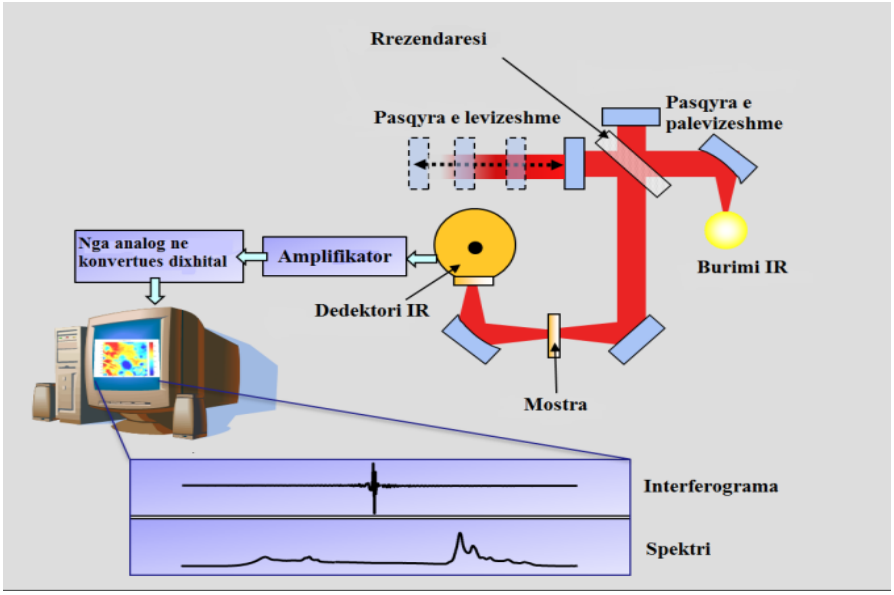


***Figura 2.9**: Skema e sistemit FTIR të përdorur për analizimin e komponimeve komplekse DDTC dhe* $Cu(DDTC)_2$

Ky sistem punon në dy gjeometri:

- në gjeometrinë me transmetim
- në gjeometrinë me reflektim (Attenuated Total Reflection-ATR).

Baza e metodës FTIR është prania e interferometrit Michelson, i cili përbëhet nga dy pasqyra (njëra zhvendoset me shpejtësi konstante, ndërsa tjetra është e palëvizshme), ndarësi i tufës së rrezatimit IR dhe burimi i rrezatimit lazer, i cili kontrollon shpejtësinë e luhatjes se pasqyrës së lëvizshme. Burimi i rrezatimit IR, është një qeramikë e ngurtë prej materiali SiC, e cila funksionon në temperaturën 1100°C.
Rrezatimi infra i kuq (IR) pasi del nga burimi kalon në interferometër dhe pasi përshkruan mostrën në studim (e ngurtë ose e lëngët), bie në detektorin DTGS. Nëpërmjet detektorit regjistrohet interferograma, e cila paraqet një paketë të të gjitha frekuencave të rrezatimit IR që bien në mostër dhe janë absorbuar prej saj. Nëpërmjet Transformimit Fourier bëhet transformimi i interferogramës (funksionit në varësi të kohës) në një funksion në varësi të frekuencës ose numrit valor. Në këtë mënyrë

përftohet spektri i absorbimit ose i transmetimit të rrezatimit IR, i cili në dallim nga spektrat e zakonshëm IR, dallohet për vija spektrale më të mprehta dhe me intensitet më të lartë. Para se të analizohen me FTIR, kristalet e komponimit thahen me kujdes, bluhet në grimca të imëta dhe ruhen në eksikator deri në momentin e analizës. Gjatë matjeve, mostra u shtua në aparat direkt, në trajtë kristalesh të bluara pa ndonjë trajtim tjetër duke aplikuar për matje metodën me reflektim.
Në metodën me reflektim dhoma e mostrës është e përbërë nga pllaka e kristalit dhe koka ngjeshëse si në figurën 2.10.

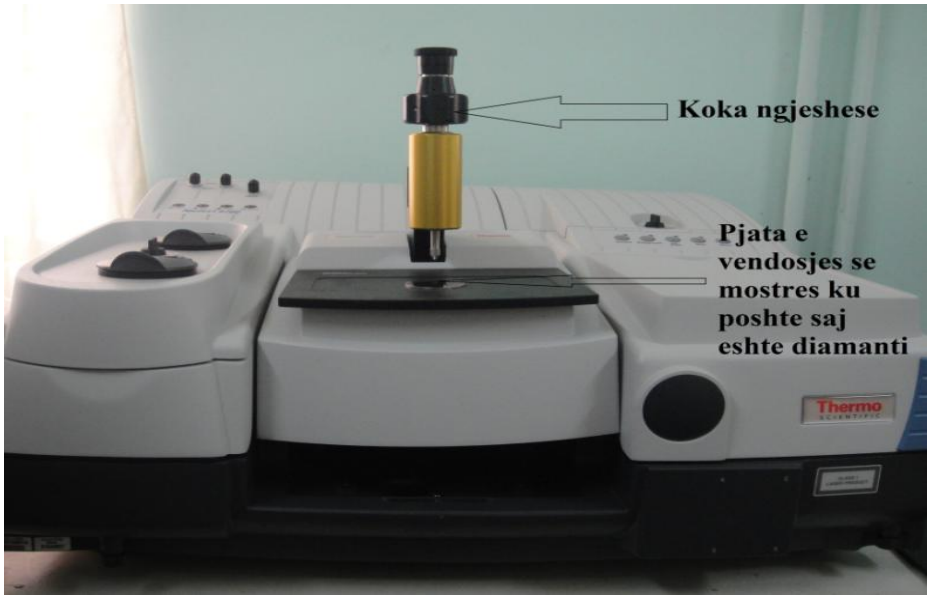


Figura 2.10: *Pamje e sistemit ATR*

Spektroskopia ATR përdor fenomenin e reflektimit total të brendshëm, ku një tufë e rrezatimit IR pasi hyn në kristal pëson disa reflektime totale të brendshme, kur këndi i rënies në sipërfaqen midis kristalit dhe mostrës është më i madhe se këndi kritik (ky i fundit është një funksion i parametrave të përthyerjes së dy sipërfaqeve).

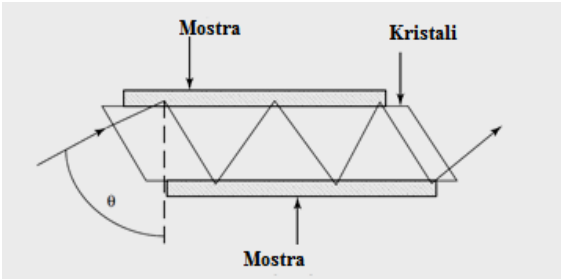


Figura 2.11: *Rruga që bën rrezatimi kur bie në mostër në spektroskopinë ATR*

Në një fraksion të gjatësisë së valës, tufa depërton përtej sipërfaqes reflektuese dhe arrin në material, i cili absorbon në mënyrë selektive rrezatimin që është në kontakt të afërt me sipërfaqen reflektuese dhe atëherë tufa humbet energji në gjatësinë e valës ku materiali absorbon. Rrezatimi që del, i dobësuar për shkak te bashkëveprimeve, matet nëpërmjet detektorit dhe spektri i përftuar është funksion i gjatësisë së valës (numri valor) dhe jep karakteristikat spektrale të absorbimit të mostrës. Kristalet e përdorura

në mbajtëset ATR, përbëhen nga materiale që kanë tretshmëri të ulët në ujë dhe janë me një indeks shumë të lartë te përthyerjes si: ZnSe, germanium (Ge), diamanti etj. Në sistemin Nicolet 6700 është përdorur diamanti, me transparencë të rrezatimit IR nga 30000-200 cm^{-1}.

2.4.1 Analiza me FTIR e komponimit DDTC

Për të analizuar DDTC e pastër me FTIR, mostra u shtua në aparat direkt në trajtë kristalesh të bluara pa ndonjë trajtim tjetër duke aplikuar për matje metodën me reflektim. Aparatura e përdorur për analizën FTIR të DDTC së pastër ishte spektrometri tip **Nicolet 6700.** Spektri i fituar është paraqitur në figurën 2.12.

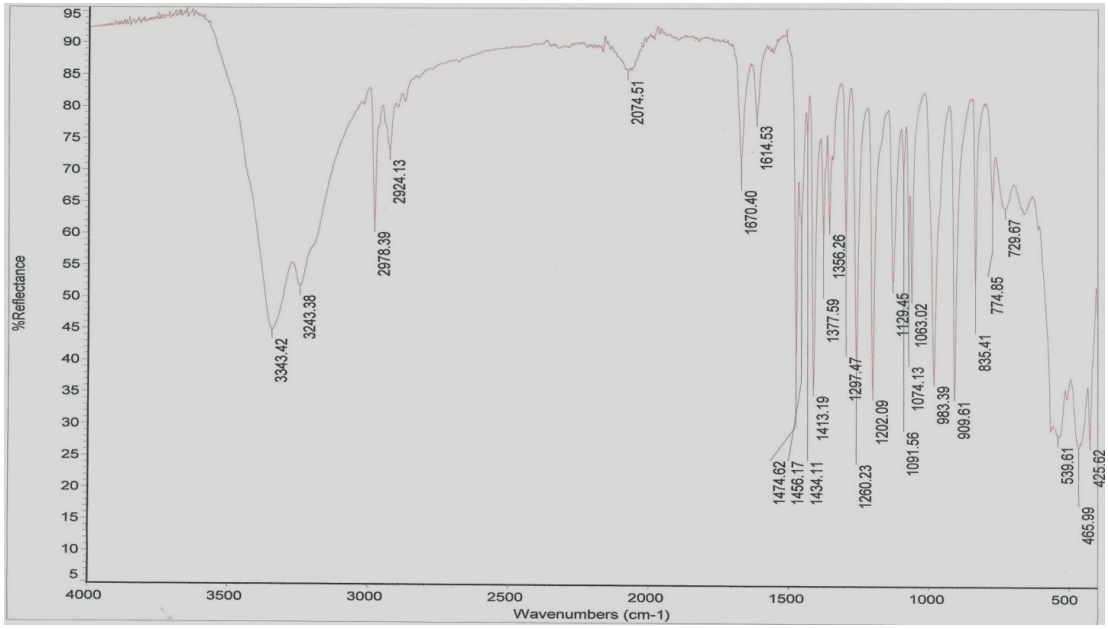


Figura 2.12: *Spektri FTIR për komponimin DDTC e pastër ($C_5H_{10}NS_2$)*

Nëpërmjet figurës 2.12 evidentohen disa piqe karakteristike të cilët mund të përdoren për interpretim të mëtejshëm.
Siç mund të shohim edhe nga figura, në spektrin FTIR të DDTC janë shfaqur dy piqe absorbimi në gjatësitë e valës 3343.42 cm^{-1} dhe 3243.38 cm^{-1} si dhe dy piqe më të dobët në 1670.40 cm^{-1} dhe 1614.53 cm^{-1}. Arsyeja për praninë e tyre janë vibracionet stretching dhe bending të lidhjeve OH të molekulave të ujit të cilat shfaqin piqe absorbimi përkatësisht në 3600-3100 cm^{-1} dhe 1640-1615 cm^{-1}. Këto nuk janë piqe karakteristike të vetë komponimit, por duke qenë se komponimi DDTC është higroskopik, i dedikohen lagështisë së molekulës, e cila nuk është larguar plotësisht gjatë tharjes. Bazuar në formulën strukturore të DDTC, të paraqitur në figurën 2.13, evidentohen disa grupe të rëndësishme funksionale të cilat absorbojnë në zonën IR ku përmendim: grupet $-CH_2-$ e $-CH_3$, grupin $-N<$ të kripërave të aminave terciare, C=S dhe C-S.

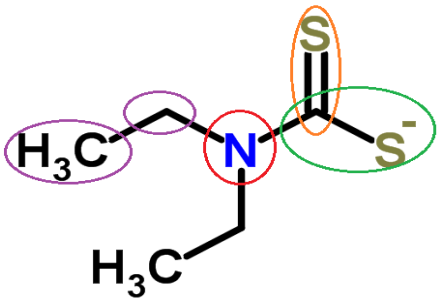


Figura 2.13: *Formula strukturore e DDTC*

Në zonën spektrale 3000-570 cm^{-1}, evidentohen të gjitha këto grupe funksionore. Kështu, në intervalin 3000-2800 cm^{-1}, konkretisht në 2978.39 cm^{-1} dhe 2924.13 cm^{-1} janë shfaqur piqe të cilat i takojnë vibracioneve stretching të lidhjeve C-H në grupet -CH_2- dhe -CH_3. Vibracionet bending përkatëse janë shfaqur në 1470-1370 cm^{-1} ndërsa në rreth 720 cm^{-1} janë shfaqur vibracionet rocking të grupit -CH_2-. Në 2700-2250 cm^{-1} shfaqen piqe absorbimi për shkak të vibracioneve stretching të lidhjes N-H të kripërave të aminave terciare. Piku i shfaqur në 2074.51cm^{-1} mund të shkaktohet nga këto vibracione.

Në zonën 1500-500 cm^{-1}, e njohur si zona e "shenjave të gishtërinjve" (finger printing), shfaqen piqe absorbimi të rëndësishëm për komponimet e tiokarbamateve. Në këtë interval janë të pranishëm edhe shiritat karakteristik të grupeve funksionore që në përmbajtjen e tyre kanë elementë të periodës së tretë si S apo P (Hesse M. *et al*., 1979). Për tiokarbamatet piqet e vibracioneve të lidhjes C-N shfaqen në intervalin 1550-1450 cm^{-1}, ndërkohë që vibracionet e lidhjes C=S paraqesin piqe në intervalin 1002-950 cm^{-1} (Haas W & Schwarz T, 1963). Konkretisht në spektrin e DDTC këto piqe janë shfaqur përkatësisht në 1474.62 cm^{-1} dhe 983.39 cm^{-1}. Mungesa e ndarjes së shiritave të vibracioneve C-S që shfaqen në intervalin 972-965 cm^{-1} tregon për natyrën bidentate të ligandëve kelatues të ditiokarbamateve (Brown D.A *et al*., 1976; Nomura R. *et al*., 1987). Nga spektri i DDTC shohim se në këtë interval të spektrit piqet e absorbimit mungojnë.

Piqet e absorbimit me intensitet më të ulët, të shfaqur në inetrvalin 1250-1020 cm^{-1}, janë karakteristik për vibracionet stretching të lidhjes C=S. Konkretisht, në spektrin e DDTC këto piqe kanë rezultuar në 1202.09 cm^{-1}, 1129.45 cm^{-1}, 1091.56 cm^{-1} dhe 1074.13 cm^{-1}, 1063.02 cm^{-1}. Në po këtë interval (1210-1150 cm^{-1}) shfaqin piqe absorbimi mesatarisht të dobët edhe aminat terciare alifatike pra piku i shfaqur në 1202.09 cm^{-1} mund të ketë rezultuar edhe për shkak të vibracioneve stretching të lidhjes C-N të aminave terciare. Në intervalin 710-570 cm^{-1} ka rezultuar një tjetër pik i dobët për shkak të vibracioneve stretching të lidhjes C-S.

2.4.2 Analiza me FTIR e komponimit kompleks $Pb(DDTC)_2$

Duke përdorur të njëjtin tip aparati si në rastin e DDTC së pastër u regjistrua spektri FTIR i komponimit $Pb(DDTC)_2$. Spektri IR i komponimit $Pb(DDTC)_2$ është paraqitur në figurën 2.14. Në spektrin FT-IR të komponimit kompleks të plumbit me DDTC të paraqitur në figurën 2.14, në 2964.26 cm^{-1} dhe 2928.60 cm^{-1} kanë rezultuar dy piqe absorbimi, të cilët nga literaturat rezultojnë se i takojnë vibracioneve stretching të lidhjes C-H të grupeve metil dhe metilen (3000-2800 cm^{-1}). Ndërkohë që për shkak të

vibracioneve bending të lidhjes C-H të këtyre grupeve janë shfaqur piqe absorbimi në intervalin 1470-1370 cm^{-1}.

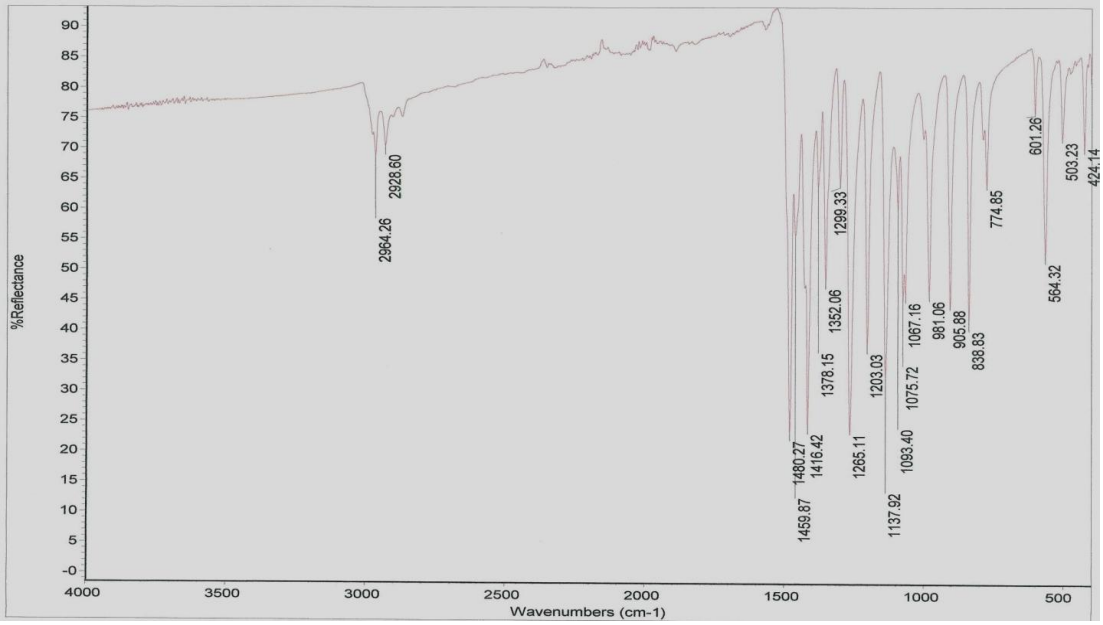


Figura 2.14: *Spektri FTIR për komponimin kompleks* $Pb(DDTC)_2$

Në ndryshim nga DDTC, në zonën 2900-1500 cm^{-1} të spektrit nuk kanë rezultuar piqe absorbimi të rëndësishëm.

Në intervalin 1500-500 cm^{-1} (zona e shenjave të gishtërinjve) janë shfaqur piqe mjaft të rëndësishëm karakteristik për komplekset e tiokarbamateve dhe grupet funksionore të cilët në përmbajtjen e tyre kanë squfur. Kështu, në intervalin 1550-1450 cm^{-1}, tiokarbamatet shfaqin piqet e vibracioneve të lidhjes C-N ndërkohë që vibracionet e lidhjes C=S paraqesin piqe në intervalin 1002-950 cm^{-1} (Haas W *et al.*, 1963). Në spektrin e komponimit kompleks të $Pb(DDTC)_2$, për shkak të vibracioneve të lidhjes C-N ka rezultuar një pik në 1480.27 cm^{-1}. Në ndryshim nga DDTC, si rezultat i lidhjes së plumbit me ditiokarbamatet, shohim se vlerat e vibracioneve C-N janë zhvendosur drejt gjatësive të valëve më të larta me një spostim pozitiv prej 5.6 cm^{-1} (nga 1474.62 cm^{-1} në 1480.27 cm^{-1}). Kjo ndodh për shkak të depozitimit mezomerik të elektroneve nga grupet e ditiokarbamatit drejt qendrës metalike duke rritur kontributin e formës ditioureike (Dent G. *et al.*, 1997; Manohar A. *et al.*, 2012). Ndërsa vibracionet e lidhjes C=S kanë shfaqur një pik absorbimi në 981.06 cm^{-1} dhe krahasuar me DDTC këto vibracione nuk kanë pësuar ndryshime të dukshme. Mungesa e ndarjes së piqeve të vibracionit C-S të cilët mund të rezultojnë në 972-965 cm^{-1} tregon për natyrën bidentate të ligandëve kelatues të ditiokarbamateve (Brown D.A. *et al.*, 1976; Nomura R., *et al.*, 1987). Nga figura 2.14 shohim se në këtë interval të spektrit piqet e absorbimit mungojnë.

Edhe piqet e absorbimit që rezultojnë në intervalin 1250-1020 cm^{-1} tregojnë për praninë e squfurit në komponim. Në këtë zonë kanë rezultuar piqe në 1203.03 cm^{-1}, 1137.92cm^{-1}, 1093.40 cm^{-1}, 1075.72 cm^{-1} dhe 1067.16 cm^{-1}, karakteristik për vibracionet stretching të lidhjes C=S. Në intervalin 710-570 cm^{-1} ka rezultuar një tjetër pik i dobët në 601.26 cm^{-1}, i cili i takon vibracioneve stretching të lidhjes C-S.

2.4.3 Analiza me FTIR e komponimit kompleks $Cd(DDTC)_2$

Duke përdorur të njëjtin tip aparati si në rastin e DDTC së pastër, u regjistrua spektri FTIR i komponimit kompleks $Cd(DDTC)_2$ i paraqitur në figurën 2.15.

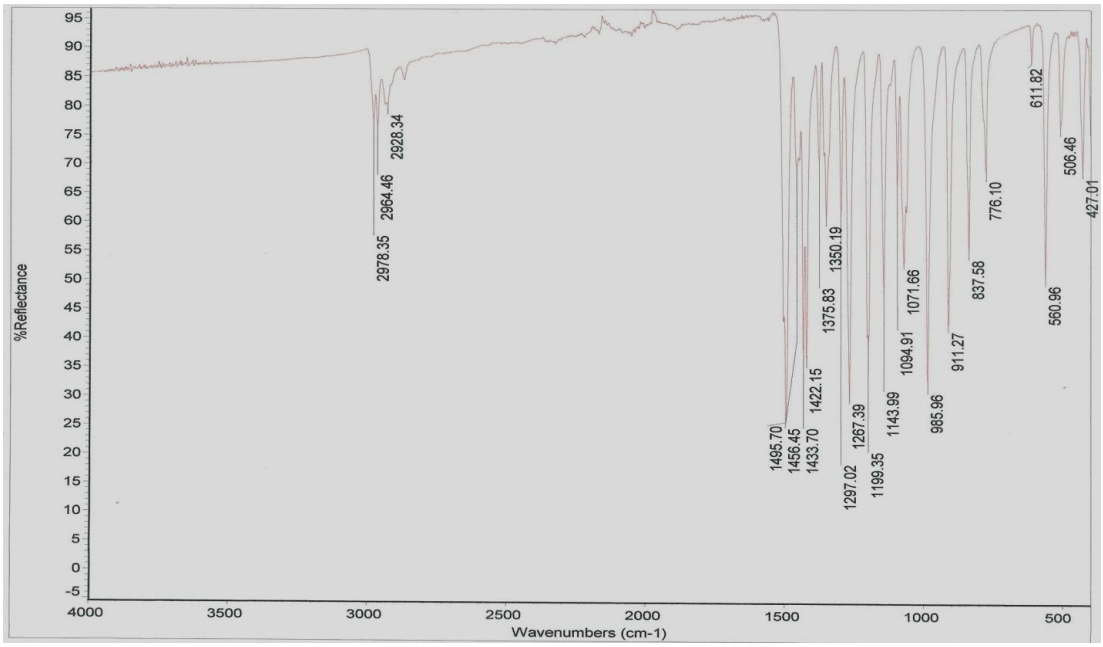


Figura 2.15: *Spektri FTIR për komponimin kompleks $Cd(DDTC)_2$*

Në ndryshim nga DDTC, për të cilin në intervalin 3000-2800 cm^{-1} ka rezultuar një shirit i dyfishtë, për kompleksin $Cd(DDTC)_2$ që mendohet se është formuar, në këtë interval janë shfaqur 3 piqe absorbimi në gjatësitë e valës 2978.35 cm^{-1}, 2964.46cm^{-1} dhe 2928.34 cm^{-1} për shkak të vibracioneve stretching të lidhjes C-H të grupeve metil dhe metilen. Ndërsa vibracionet bending të lidhjes C-H të këtyre grupeve kanë shfaqur disa piqe absorbimi në 1470-1370 cm^{-1}. Edhe për këtë komponim, në intervalin 2900-1500 cm^{-1}, zonë në të cilën shfaqen edhe piqet karakteristike të kripërave të aminave terciare, nuk ka rezultuar asnjë pik absorbimi që mund të merret në konsideratë.

Në zonën 1500-500 cm^{-1} të spektrit, e cila njihet edhe zona e shenjave të gishtërinjve, janë shfaqur piqe karakteristike për komplekset e tiokarbamateve apo piqe që tregojnë edhe për përmbajtjen e squfurit në komponim. Kështu, në intervalin 1550-1450 cm^{-1}, zonë në të cilën tiokarbamatet shfaqin shiritat e vibracioneve të lidhjes C-N, ka rezultuar një pik në 1495.70 cm^{-1}. Krahasuar me DDTC, përsëri vibracionet e lidhjes C-N janë zhvendosur drejt gjatësive të valëve më të larta me një spostim pozitiv prej 21.1 cm^{-1} (nga 1474.62 cm^{-1} në 1495.70 cm^{-1}) për shkak të depozitimit mezomerik të elektroneve nga grupet e ditiokarbamatit drejt qendrës metalike të Cd. Në intervalin 1002-950 cm^{-1} për shkak të vibracioneve të lidhjes C=S ka rezultuar një pik në 985.96 cm^{-1}, pa ndonjë ndryshim të dukshëm në lidhje me gjatësinë e valës në të cilin është shfaqur në spektrin DDTC. Ndërsa në intervalin 1250-1020 cm^{-1} kanë rezultuar piqe në 1199.35 cm^{-1}, 1143.99 cm^{-1}, 1094.91 cm^{-1} dhe 1071.66 cm^{-1} të cilat i takojnë vibracioneve stretching të lidhjes C=S. Në këtë interval shfaqen edhe shiritat e absorbimit të vibracioneve stretching të lidhjes C-N të aminave terciare. Në intervalin 710-570 cm^{-1} ka rezultuar një pik i dobët absorbimi në 611.82cm^{-1} për shkak të vibracioneve stretching të lidhjes C-S.

2.4.4 Analiza me FTIR e komponimit kompleks $Cu(DDTC)_2$

Për të analizuar komponimin kompleks $Cu(DDTC)_2$ (që mendohet se është formuar) me spektrometrinë FTIR, duke përdorur të njëjtin tip aparati si në rastin e DDTC së pastër u regjistrua spektri FTIR i këtij komponimi, i paraqitur në figurën 2.16.

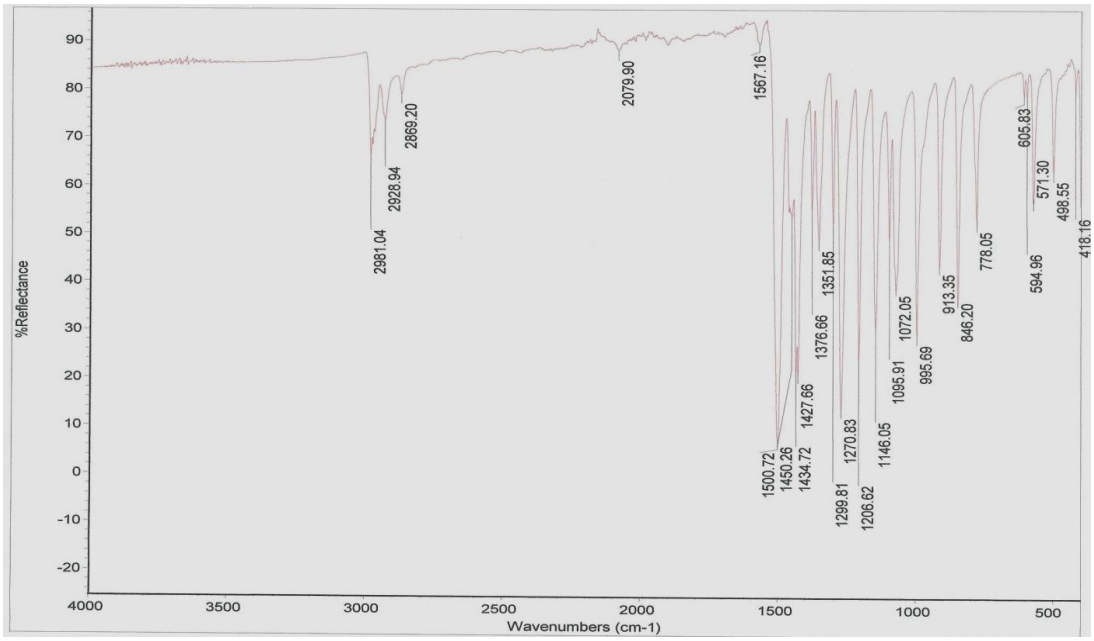


Figura 2.16: *Spektri FTIR për komponimin kompleks $Cu(DDTC)_2$*

Nga spektri FTIR i paraqitur në figurën 2.16, shohim se në ndryshim nga DDTC e pastër, për këtë komponim në intervalin 3000-2800 cm^{-1} janë shfaqur tre piqe absorbimi në gjatësitë e valës 2981.04 cm^{-1} dhe 2928.94 cm^{-1} dhe 2869.20 cm^{-1}. Këto piqe i takojnë vibracioneve stretching të lidhjes C-H të grupeve metil dhe metilen ndërsa vibracionet bending përkatëse kanë rezultuar në intervalin 1470-1370 cm^{-1}.
Në ndryshim nga komponimet komplekse $Pb(DDTC)_2$ dhe $Cd(DDTC)_2$, për të cilët zona 2900-1500cm^{-1} e spektrit rezultoi e pastër, në spektrin e kompleksit $Cu(DDTC)_2$ që mendohet se është formuar, në 2079.90 cm^{-1} ka rezultuar një pik i dobët absorbimi. Ky pik mund të jetë rezultat i vibracioneve stretching të lidhjes N-H të kripërave të aminave terciare të cilat shfaqin absorbancë në intervalin 2700-2250 cm^{-1}.
Edhe për këtë komponim, në intervalin 1500-500 cm^{-1} janë shfaqur piqe mjaft të rëndësishëm karakteristik për komplekset e tiokarbamateve apo komponimeve që përmbajnë squfur. Kështu, në zonën 1550-1450 cm^{-1}, në të cilën tiokarbamatet shfaqin piqe të vibracioneve të lidhjes C-N, është shfaqur një pik në 1500.72 cm^{-1}. Nëse e krahasojmë me DDTC shohim se ky pik është spostuar drejt një gjatësie vale më të madhe (nga 1474.62 cm^{-1} në 1500.72 cm^{-1}) me një spostim pozitiv prej 26.1 cm^{-1} për shkak të depozitimit mezomerik të elektroneve nga grupet e ditiokarbamatit drejt qendrës metalike të bakrit dhe rritet kontributi i formës ditiouretike. Ndërkohë, në 995.69 cm^{-1} ka rezultuar një pik për shkak të vibracioneve të lidhjes C=S të dietil ditiokarbamateve të lidhur me Cu. Këto vibracione nuk paraqesin ndryshime të rëndësishme në gjatësinë e valës krahasuar me DDTC. Në intervalin 972-965 cm^{-1} nuk kemi të pranishëm asnjë pik që të mund të gjykojmë nëse është apo jo i ndarë çka tregon për natyrën bidentate të ligandëve kelatues të ditiokarbamateve (Brown, D.A. etal. 1976; Nomura, R. *et al*. 1987) Në intervalin 1250-1020 cm^{-1} janë shfaqur disa

piqe absorbimi të cilat i takojnë vibracioneve stretching të lidhjes C=S në gjatësitë 1206.62 cm^{-1}, 1146.05 cm^{-1}, 1095.91 cm^{-1} dhe 1072.05 cm^{-1}. Në këtë zonë shfaqen edhe piqet e absorbimit të vibracioneve stretching të lidhjes C-N të aminave terciare (1210-1150 cm^{-1}). Pra piku në 1206.62 cm^{-1} mund të jetë pasojë e këtyre vibracioneve. Në intervalin 710-570 cm^{-1} kanë rezultuar tre piqe të dobët (605.83 cm^{-1}; 594.96 cm^{-1}; 571.30 cm^{-1}) për shkak të vibracioneve stretching të lidhjes C-S. Në mënyrë të përmbledhur, në tabelën 2.8 janë paraqitur grupet funksionore për të cilët u shfaqën shiritat në spektrin IR të DDTC dhe të komponimeve komplekse $MR(DDTC)_2$.

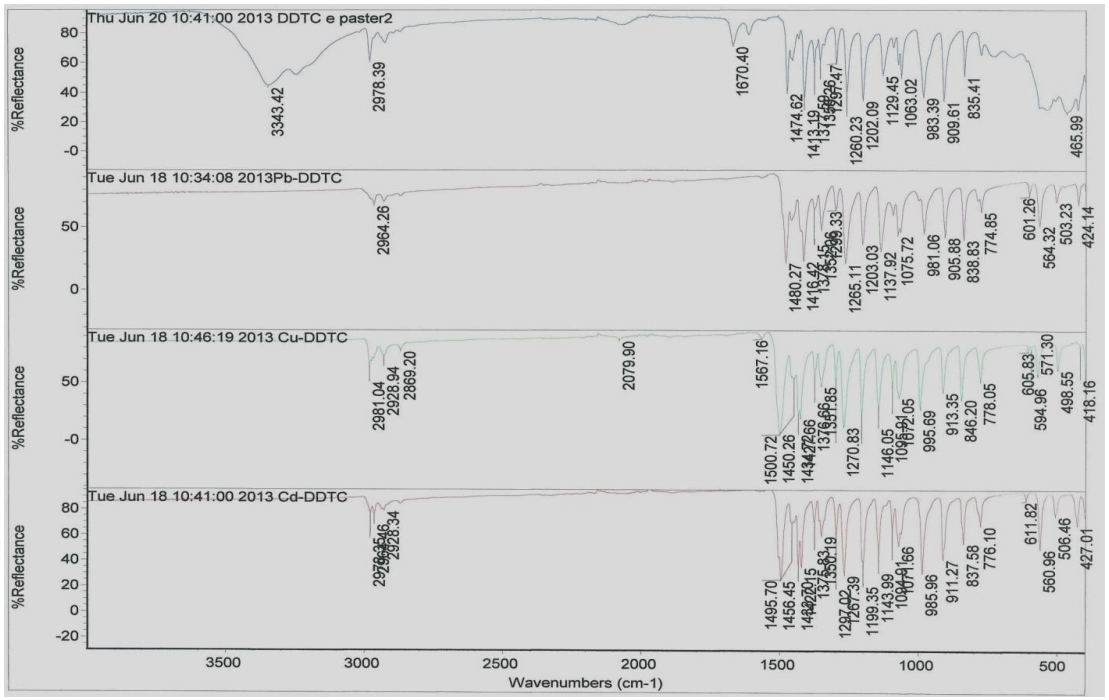
Tabela 2.8: *Grupet funksionore të DDTC, $Pb(DDTC)_2$, $Cd(DDTC)_2$ dhe $Cu(DDTC)_2$ që kanë shfaqur shirita absorbimi në spektrin IR*

Gr funks.	**Shiritat e gr funk**	**Shirita të pranishëm në spektër**				**Komente**
		DDTC	**$Pb(DDTC)_2$**	**$Cd(DDTC)_2$**	**$Cu(DDTC)_2$**	
Grupet OH të ujit	3600-3100cm^{-1}	3343.42cm^{-1} 3243.38cm^{-1}	-	-	-	Vibracionet stretching të lidhjes OH
Grupet OH të ujit	1640-1615 cm^{1}	1670.40cm^{-1} 1614.53cm^{-1}	-	-	-	Vibracionet bending të lidhjes OH
CH_3- -CH_2-	3000-2800cm^{-1}	2978.39cm^{-}; 2924.13cm^{-1}	2964.26cm^{-1} 2928.60cm^{-1}	2978.35cm^{-1} 2964.46cm^{-1} 2928.34cm^{-1}	2981.04cm^{-1} 2928.94cm^{-1} 2869.20cm^{-1}	Vibracionet stretching të lidhjes C-H
Kripërat aminave terciare	2700-2250cm^{-1}	2074.51cm^{-1}	-	-	2079.90cm^{-1}	Vibracionet stretching të lidhjes N-H
CH_3- -CH_2-	1470-1430cm^{-1}	1456.17cm^{-1} 1434.11cm^{-1}	1459.87cm^{-1}	1456.45cm^{-1} 1433.70cm^{-1}	1450.26cm^{-1} 1434.72cm^{-1} 1427.66cm^{-1}	Vibracionet bending të lidhjes C-H
CH_3-	1390-1370cm^{-1}	1377.59 cm^{-1}	1378.15cm^{-1}	1375.83cm^{-1}	1376.66cm^{-1}	Vibracionet bending simetrik
-CH_2-	≈720cm^{-1}	729.67cm^{-1}				Vibracionet rocking të grupit -CH_2-
C-N (tio karbamat)	1550-1450cm^{-1}	1474.62cm^{-1}	1480.27cm^{-1}	1495.70cm^{-1}	1500.72cm^{-1}	Vibracionet e lidhjes C-N në komplekset e tiokarb.
C=S	1250-1020cm^{-1}	1202.09cm^{-1} 1129.45cm^{-1} 1091.56cm^{-1} 1074.13cm^{-1} 1063.02cm^{-1}	1203.03cm^{-1} 1137.92cm^{-1} 1093.40cm^{-1} 1075.72cm^{-1} 1067.16cm^{-1}	1199.35cm^{-1} 1143.99cm^{-1} 1094.91cm^{-1} 1071.66cm^{-1}	1206.62cm^{-1} 1146.05cm^{-1} 1095.91cm^{-1} 1072.05cm^{-1}	Vibracionet stretching të lidhjes C=S
C-N (amina terciare)	1210-1150cm^{-1}	1202.09cm^{-1}	1203.03cm^{-1}	1199.35cm^{-1}	1206.62cm^{-1}	Vibracionet stretching të lidhjes C-N të aminave 3^{o}
C=S (tio karbamat)	1002-950 cm^{-1}	983.39cm^{-1}	981.06 cm^{-1}	985.96 cm^{-1}	995.69 cm^{-1}	Vibracionet e lidhjes C=S te komplekset e tiokarbamateve
C-S	710-570cm^{-1}		601.26 cm^{-1}	611.82 cm^{-1}	605.83 cm^{-1} 594.96 cm^{-1} 571.30 cm^{-1}	Vibracionet stretching të lidhjes C-S

Shënim: Në këtë tabelë si dhe për interpretimin e spektrave IR, janë përdorur të dhëna nga:

1. Tabela hartuar nga R. M. Silverstein F. X et al. 1998;
2. T. W. G. Solomons et al. 2001;
3. Hesse M. et al, 1979;
4. John Coates 2000
5. http://orgchem.colorado.edu
6. http://www.chem.ucla.edu
7. Carissa Hampton et al. 2010

Në figurën 2.17 a dhe b është paraqitur krahasimi ndërmjet spektrave IR të komponimeve të analizuara me këtë metodë.



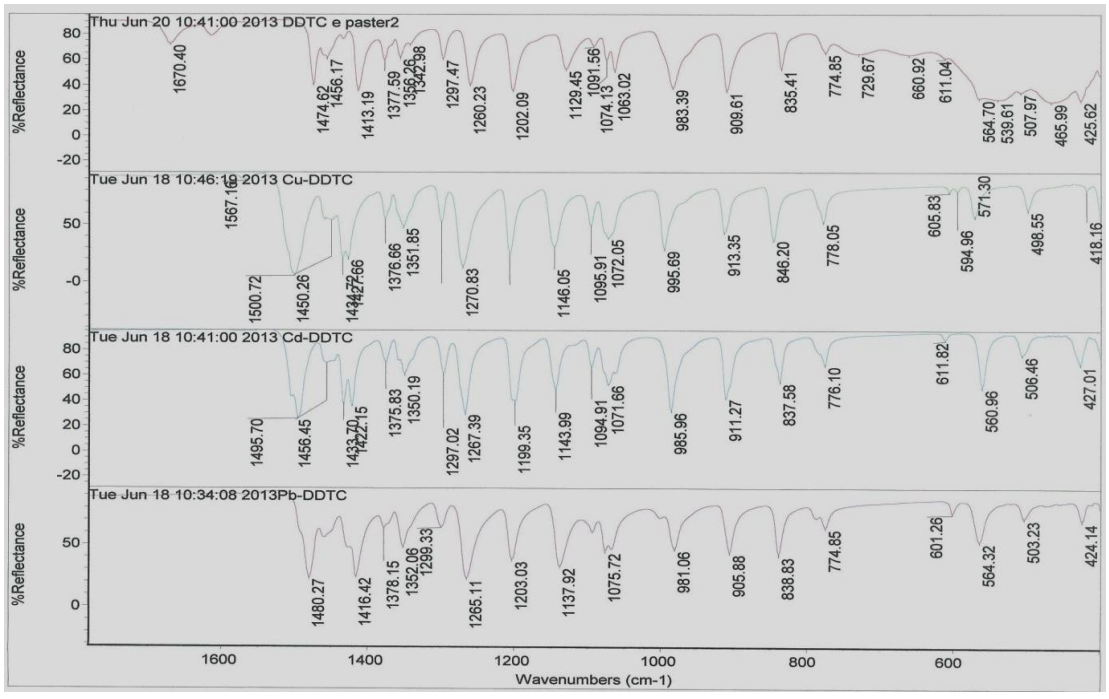


Figura 2.17: *Krahasimi i spektrave IR të DDTC dhe kompleksëve $MR(DDTC)_2$*

Siç mund të shihet edhe nga spektrat e paraqitur në figurën 2.17, ekzistojnë ndryshime thelbësore ndërmjet tyre. Konkretisht, nëse do të krahasojmë spektrat e komplekseve $MR(DDTC)_2$ me atë të DDTC, shohim se:

- Piqet e absorbimit që kanë rezultuar në gjatësitë e valës rreth 3343 cm^{-1}, 3243 cm^{-1} dhe 1670 e 1610 cm^{-1} në spektrin e DDTC, në spektrat e $MR(DDTC)_2$ mungojnë. Arsyeja për praninë e tyre janë vibracionet stretching dhe bending të lidhjeve OH të molekulave të ujit. Këto, nuk janë piqe karakteristike të vetë komponimit, por duke qenë se DDTC ka veti higroskopike, i dedikohen lagështisë së molekulës, e cila nuk është larguar plotësisht gjatë tharjes.
- Në zonën 3000-2800 cm^{-1} , për DDTC kanë rezultuar 2 piqe absorbimi për shkak të vibracioneve stretching të lidhjes C-H të grupeve metil dhe metilen. Në spektrat e komplekseve $MR(DDTC)_2$, me përjashtim të kompleksit $Pb(DDTC)_2$, në këtë interval kanë rezultuar tre piqe absorbimi.
- Në spektrat IR të komplekseve të tiokarbamateve shfaqen piqe të rëndësishëm absorbimi për shkak të vibracioneve të lidhjes C-N (tioureikët) dhe C=S përkatësisht në 1550-1450 cm^{-1} dhe 1002-950 cm^{-1} (Haas W & Schwarz T, 1963). Gjatë veprimit të DDTC së pastër me metalet e rënda, formohen komplekse të trajtës $MR(DDTC)_2$ e për rrjedhojë do të formohen lidhje të reja ndërmjet DDTC dhe metaleve. Kur metalet lidhen me ditiokarbamatet, vlerat e vibracioneve të lidhjes C-N për komplekset $MR(DDTC)_2$ zhvendosen drejt gjatësive të valëve më të larta në krahasim me DDTC. Këto zhvendosje të vlerave të vibracioneve të C-N drejt gjatësive më të mëdha të valës i detyrohen depozitimit të elektroneve mezomerike nga grupet e dietil ditiokarbamateve drejt qendrës metalike (Manohar A. *et al*. 2012; Dent G. *et al*.,1997). Ndërkohë, piqet e absorbimit të C=S nuk pësojnë ndryshime të dukshme duke treguar për koordinimin bidentat të ditiokarbamateve (Dent G. *et al*.,1997).

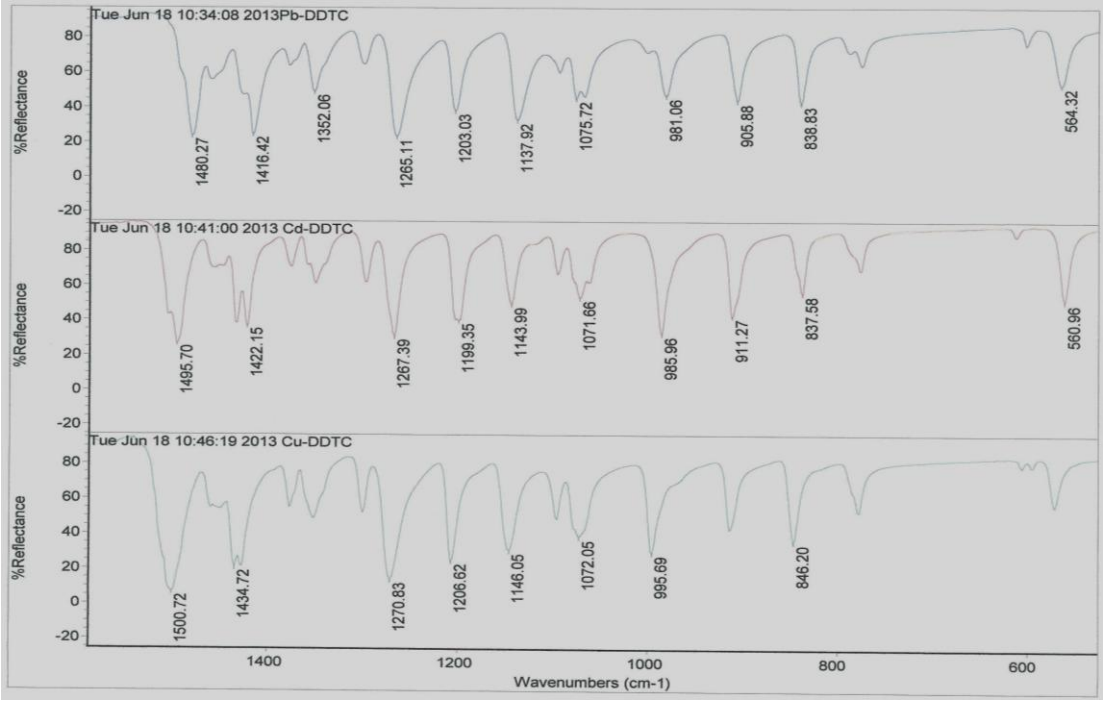


Figura 2.18: *Krahasimi i spektrave IR të komponimeve komplekse $MR(DDTC)_2$ në zonën e "shenjave të gishtërinjve" (finger printing 1500-500 cm^{-1})*

Nëse krahasojmë spektrat e kompleksëve $MR(DDTC)_2$ ndërmjet tyre shohim se në përgjithësi paraqesin pamje të ngjashme por ka edhe disa ndryshime midis tyre që i bëjnë të dallueshëm nga njëri tjetri. Konkretisht,

- Në spektrin e $Pb(DDTC)_2$ në intervalin 3000-2800 cm^{-1} janë shfaqur dy piqe absorbimi ndërkohë që për komplekset e tjera në këtë interval janë shfaqur tre piqe absorbimi.
- Në spektrat e $Zn(DDTC)_2$ dhe $Cd(DDTC)_2$ në zonën 2800-1500 cm^{-1} të spektrit nuk ka rezultuar ndonjë pik që mund të merrej në konsideratë ndërkohë që në spektrin e $Cu(DDTC)_2$ në 2079.90 cm^{-1} dhe 1567.16 cm^{-1} janë shfaqur dy piqe absorbimi me intensitet të ulët.
- Mjaft interesant është fakti se me uljen e rrezes atomike të metaleve kemi një zhvendosje të piqeve, sidomos të atyre që kanë rezultuar në zonën e "shenjave të gishtërinjve" (1500-500cm^{-1}) drejt vlerave më të larta të gjatësive të valës (figura 2.18). Konkretisht trendi i rrezes atomike të metaleve të kompleksuar me DDTC është Pb (1.81 Å) >Cd (1.71 Å)>Cu (1.57 Å) ndërkohë që në këtë drejtim (nga Pb te Cu) piqet e absorbimit janë zhvendosur drejt vlerave më të larta të gjatësive të valës.

Bazuar në ndryshimet e përmendura më sipër, mund të themi se ndërmjet spektrave FTIR të DDTC dhe të kompleksëve $MR(DDTC)_2$ ekzistojnë ndryshime thelbësore. Pra me anën e metodës FTIR vërtetuam se precipitatet e formuar janë komponime krejt të ndryshëm nga DDTC dhe nuk janë përzierje mekanike të metaleve Pb, Cd apo Cu me DDTC por janë komplekset $MR(DDTC)_2$.

2.5 Identifikimi i komponimit kompleks $MR(DDTC)_2$ me metodën e analizës termike diferenciale (DTA)

Analiza termike diferenciale (DTA) është një teknikë e cila përdoret për të identifikuar dhe analizuar në mënyrë sasiore përbërjen kimike të substancave, duke studiuar sjelljen termike të tyre gjatë procesit të nxehjes. Analiza DTA bën pjesë në metodat termike të cilat gjatë procedurës përdorin një material referues; gjatë kësaj analize matet ndryshimi i temperaturës së një substance në lidhje me materialin referues, në funksion të kohës. Substanca dhe materiali referues nxehen në të njëjtën furrë. Gjatë nxehjes së programuar dhe cikleve të ftohjes, regjistrohet ndryshimi ndërmjet temperaturës së substancës dhe temperaturës së materialit referues (Höhne G. W. H. *et al.*, 2003).
DTA bën të mundur matjen e një numri të madh të vetive fizike e kimike të një substance si: dehidratimi, dekompozimi, temperatura e shkrirjes, etj. si dhe vërteton formimin e komponimeve komplekse. Nëpërmjet metodës së DTA, gjatë këtij studimi u bë e mundur:

- Konfirmimi se precipitatet e formuar janë komponimet komplekse $MR(DDTC)_2$.
- Përcaktimi i temperaturës së dekompozimit dhe shkrirjes së DDTC dhe komponimeve komplekse $Zn(DDTC)_2$ e $Cu(DDTC)_2$ për ti përdorur më pas në programin e furrës së SAA, dhe krahasimi i këtyre temperaturave me ato që jepen në literatura.

Për analizën termo-diferenciale (DTA) të komponimeve DDTC e pastër dhe komponimeve komplekse MR(DDTC)$_2$ u përdor aparatura tip *Differential Termal Analyzer DZ 3320 A* e pajisur me kontrolluesin e gazit tip *Atmosphere Device DZ-PQ-1*. Gjatë analizës u përdor azoti si gaz inert ndërsa si material referues u përdor Al_2O_3. (Procedura e analizës DTA të DDTC së pastër dhe kompleksëve MR(DDTC)$_2$ jepet në Aneksin 1, pika 4). Duke aplikuar kushtet analitike të dhëna në manualin përdorues të aparatit, u regjistruan lakoret termo-diferenciale të DDTC së pastër dhe disa komponimeve komplekse MR(DDTC)$_2$ të paraqitura më poshtë.

2.5.1 Analiza termo-diferenciale e DDTC së pastër

Pasi u vendos DDTC dhe materialin referues Al_2O_3 për analizë, u programua temperatura e aparaturës dhe u përftua kurba e paraqitur në figurën 2.19.

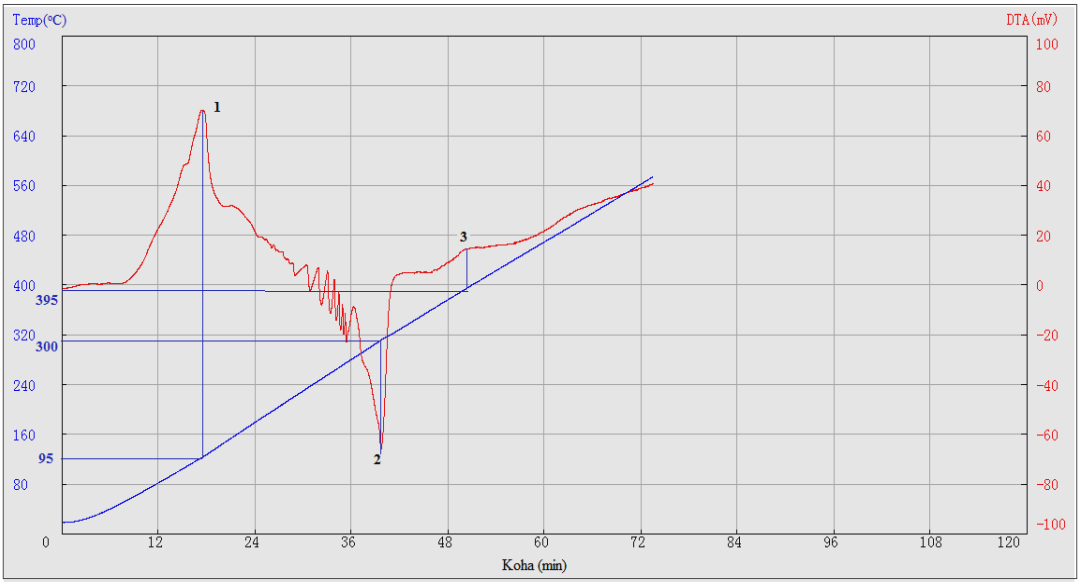


Figura 2.19:. *Diagrama termike e DDTC së pastër*
(Informacion: mostra: 0.30; sasia: 30mg; shpejtësia :10°C/min koha (min): 72, Gazi: N_2)

Gjatë analizës termike diferenciale DTA të komponimit DDTC, siç mund të shihet edhe nga diagrama termike e këtij komponimi, me rritjen e temperaturës deri në 600°C, identifikohen dy procese ekzotermike (piqet 1 e 3) dhe një proces endotermik (piku 2).

- piku i parë i takon procesit të shkrirjes së DDTC në 95-98° C
- piku i dytë, i cili shfaqet në temperaturën 300°C, mendohet se i takon shkëputjes së CS_2 nga DDTC
- piku i tretë në temperaturën 395°C, i takon procesit të dekompozimit të pjesës së mbetur të kripës.

Këto rezultate janë reciprokisht të njëjta me ato që jepen në literaturë (Madhusudanan P.M. *et al.*, 1975; Wikipedia), megjithëse në literatura nuk jepen të dhëna të hollësishme për këtë komponim, si dhe nuk përfshihet në të dhënat e manualin e CRC (Weast R.C., Astle M.J., 1981-1982).

2.5.2 Analiza termo-diferenciale e komponimit kompleks $Zn(DDTC)_2$

Pasi u vendosën kompleksi $Zn(DDTC)_2$ dhe Al_2O_3 për analizë, u programua temperatura e aparaturës dhe u përftua kurba e paraqitur në figurën 2.20.

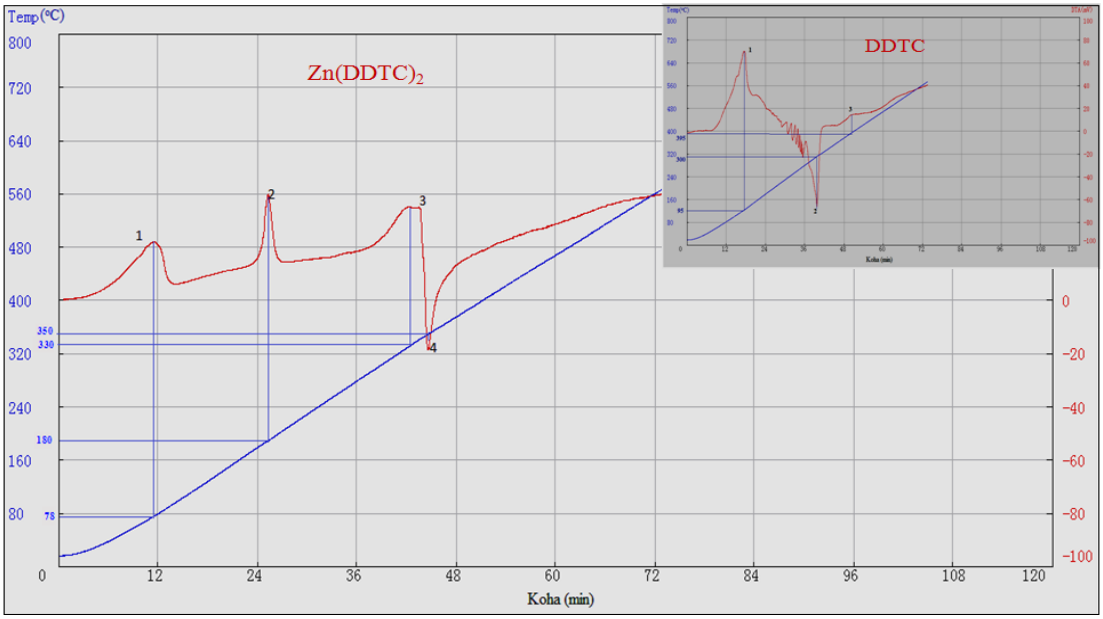


Figura 2.20: *Diagrama termike e komponimit kompleks $Zn(DDTC)_2$*
Informacion: Mostra:0.30; Sasia:30mg; Shpejtësia:10°C/min, Koha (min):72, Gazi N_2

Për të studiuar dhe vërtetuar formimin e komponimit kompleks $Zn(DDTC)_2$ u krahasuan diagramat termike të DDTC së pastër dhe të kompleksit $Zn(DDTC)_2$ në fazë të ngurtë. Nga diagrama termo-diferenciale e komponimit kompleks $Zn(DDTC)_2$ mund të shihet se janë shfaqur 4 piqe, tre prej të cilëve konkretisht piku 1, 2 e 3 janë ekzotermike ndërsa piku i katërt është endotermik.

- piku i parë i takon largimit të ujit të hidratimit në komponimin e formuar në temperaturën 78°C.
- piku i dytë tregon temperaturën e shkrirjes së komponimit kompleks në 180°C.
- piku i tretë (në rreth 320-330°C) i korrespondon pikut të dytë në figurën 2.15 dhe siç u përmend, mendoj se i takon shkëputjes së CS_2 nga DDTC. Shohim se nga një reaksion endotermik që ndodhi në rastin e DDTC së pastër, këtu kemi kaluar në një reaksion ekzotermik.
- piku i katërt, i cili i korrespondon pikut 3 në figurën 2.15, tregon temperaturën e dekompozimit të komponimit kompleks. Ky pik është shfaqur në temperaturë më të ulët se në rastin e DDTC së pastër, pra temperatura e dekompozimit të komponimit kompleks $Zn(DDTC)_2$ rezultoi rreth 340-350°C. Gjithashtu për këtë pik shohim se kemi kalim të procesit nga ekzotermik në endotermik.

Nga diagramat termike DTA të komponimit kompleks $Zn(DDTC)_2$ dhe të DDTC së pastër, shihet qartë se ekzistojnë disa ndryshime thelbësore ndërmjet tyre. Nëpërmjet kësaj analize vërtetuam edhe një herë se precipitati i formuar është një komponim i ndryshëm nga DDTC e pastër, dhe ky komponim rezulton të jetë komponimi kompleks $Zn(DDTC)_2$.

2.5.3 Analiza termo-diferenciale e komponimit kompleks $Cu(DDTC)_2$

Analiza termo-diferenciale (DTA) u përdor edhe për identifikimin e komponimit kompleks $Cu(DDTC)_2$. Pasi vendosjes së kompleksit $Cu(DDTC)_2$ dhe Al_2O_3 për analizë, u programua temperatura e aparaturës dhe u përftua kurba e paraqitur në figurën 2.21.

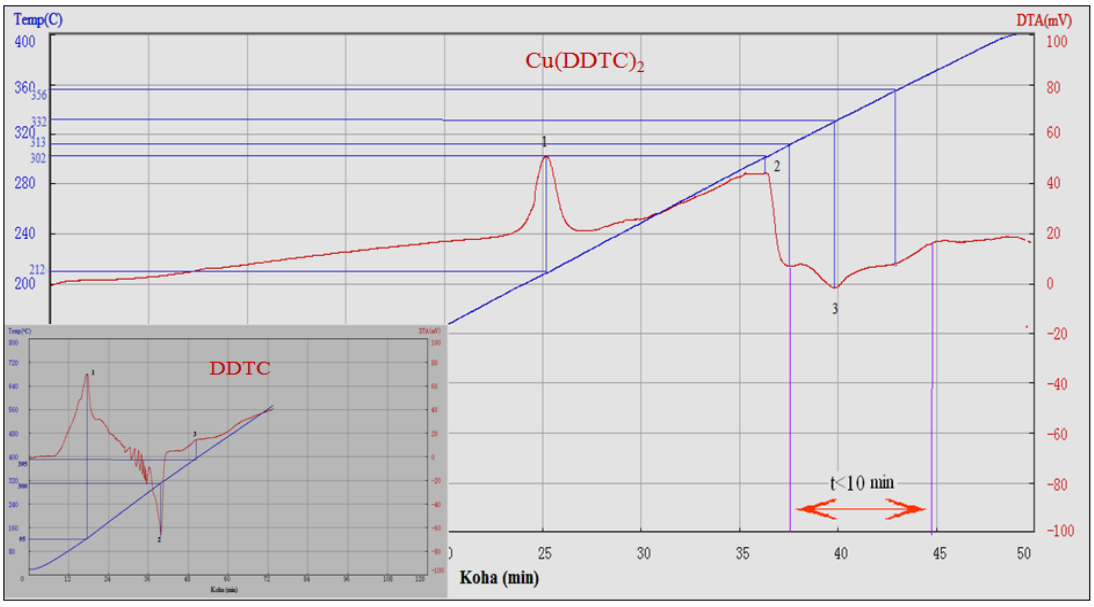


Figura 2.21: *Diagrama termike e komponimit kompleks* $Cu(DDTC)_2$
Informacion: Mostra:0.30; Sasia e mostrës:30mg; Shpejtësia:10°C/min, Koha (min):72, Gazi: N_2

Studimi dhe vërtetimi i formimit të komponimit kompleks $Cu(DDTC)_2$ me DTA u krye duke u bazuar në diagramën termo-diferenciale të këtij komponimi në fazë të ngurtë. Këto spektra u krahasuan me spektrin DTA të DDTC së pastër. Nga diagrama termike e komponimit kompleks $Cu(DDTC)_2$ shihet se janë shfaqur 3 piqe, dy prej të cilëve konkretisht piku 1 e 2 janë ekzotermik ndërsa piku i tretë është endotermik.

- piku i parë tregon temperaturën e shkrirjes së komponimit kompleks në 212°C.
- piku i dytë (në rreth 300-310°C) i korrespondon pikut të dytë në diagramën e DDTC dhe siç u përmend, mendoj se i takon shkëputjes së CS_2 nga DDTC. Shohim se nga një reaksion endotermik që ndodhi në rastin e DDTC së pastër, këtu kemi kaluar në një reaksion ekzotermik.
- piku tretë, i cili i korrespondon pikut 3 në diagramën e DDTC, tregon temperaturën e dekompozimit të mostrës. Ky pik është shfaqur në temperaturë më të ulët se në rastin e DDTC së pastër, pra temperatura e dekompozimit të komponimit kompleks $Cu(DDTC)_2$ rezultoi rreth 310-350°C dhe gjithashtu mund të shihet se në këtë pik kemi kalim të procesit nga ekzotermik në endotermik. Siç mund të shihet edhe nga figura, ky pik pasohet dhe nga dy piqe të tjera, që do të thotë se gjatë këtij stadi ka mundësi që të zhvillohen tre stade të zbërthimit termik të kompleksit. Stadi i dytë zhvillohet më vrullshëm, gjë të cilën e tregon kërcimi i dytë më i fuqishëm. Të tre këto stade zhvillohen për një interval kohe relativisht të gjatë ($t \approx 10$ min), pra kinetika e zbërthimit termik të kompleksit $Cu(DDTC)_2$ është mjaft e ngadaltë.

Pra, nga diagramat termike DTA të komponimit kompleks $Cu(DDTC)_2$ dhe DDTC të pastër shohim qartë se ekzistojnë disa ndryshime thelbësore ndërmjet tyre. Kjo tregon edhe një herë se precipitati i formuar është një komponim i ndryshëm nga DDTC i pastër.

Si përfundim mund të themi se, bazuar në rezultatet e përftuara nëpërmjet analizave SF UV/VIS, FT-IR dhe DTA, si dhe nga studimi i rendimentit të formimit të komponimeve komplekse $MR(DDTC)_2$, rezulton se komponimet e formuara gjatë bashkëveprimit të MR me DDTC janë komponimet komplekse të trajtës $MR(DDTC)_2$.

2.6 Optimizimi i kushteve të ekstraktimit të komponimeve komplekse $MR(DDTC)_2$

2.6.1 Ndikimi i pH në formimin dhe ekstraktimin e kompleksëve $MR(DDTC)_2$

Përcaktimi i pH optimal për formimin e kompleksëve ndërmjet metaleve të rënda dhe DDTC është një tjetër çështje e rëndësishme e këtij studimi, duke qenë se është një ndër parametrat më të rëndësishëm që ndikon në efikasitetin e reaksionit kompleksues të dietiditiokarbamatit (DDTC) me metalet e rënda për të formuar komplekset $MR(DDTC)_2$ (Chanthai S. *et al*., 2011) dhe ekstraktimin e këtyre kompleksëve nga faza ujore. Ndikimi i pH në formimin e kompleksëve $MR(DDTC)_2$ u studiua nëpërmjet matjes së përcjellshmërisë elektrike të tretësirës ujore të kompleksit $Cd(DDTC)_2$ në intervalin e pH=1-10.
Për këtë, në 7 gota kimike me vëllim 200 ml u shtua 100 ml ujë i distiluar, dhe u rregullua pH në vlerat 1, 2, 3, 4, 6, 8 dhe 10 duke shtuar HCl dhe NaOH 1N me pika. Në secilën prej gotave u shtua 0.5 mmol Cd (114.2 mg $CdCl_2$*2.5 H_2O) dhe DDTC me tepricë (2 mmol me masë 342.51 mg DDTC), u përzien me ndihmën e një përzierësi magnetik dhe u mat përcjellshmëria elektrike e tretësirës ujore të kompleksit $Cd(DDTC)_2$ në vlera të ndryshme të pH. Rezultatet e matjeve janë dhënë në tabelën 2.9.
Gjatë përcaktimeve, u vu re se në pH=1-3 precipitati i bardhë i kompleksit ishte i veçuar nga tretësira ujore ndërsa në pH=4-10 kompleksi qëndronte në trajtën e një tretësire koloidale ku dalloheshin dy sisteme (figura 2.22): **1.** precipitat flokulues në fund të gotës kimike; **2.** prania e nanogrimcave koloidale, të cilat qëndronin në pezulli.

Figura 2.22: *Tretësirat ujore të komponimit kompleks $Cd(DDTC)_2$ në pH=1-10*

Tabela 2.9: *Përcjellshmëria elektrike e tretësirës së $Cd(DDTC)_2$ në pH=1-10*

pH	Përcjellshmëria e $Cd(DDTC)_2$ (mS/cm)
1	13.44
2	6.23
3	1.59
4	1.67
6	1.80
8	1.63
10	1.80

Në grafikun e dhënë në figurën 2.23 është paraqitur varësia e përcjellshmërisë elektrike në funksion të pH për tretësirën ujore të kompleksit $Cd(DDTC)_2$.

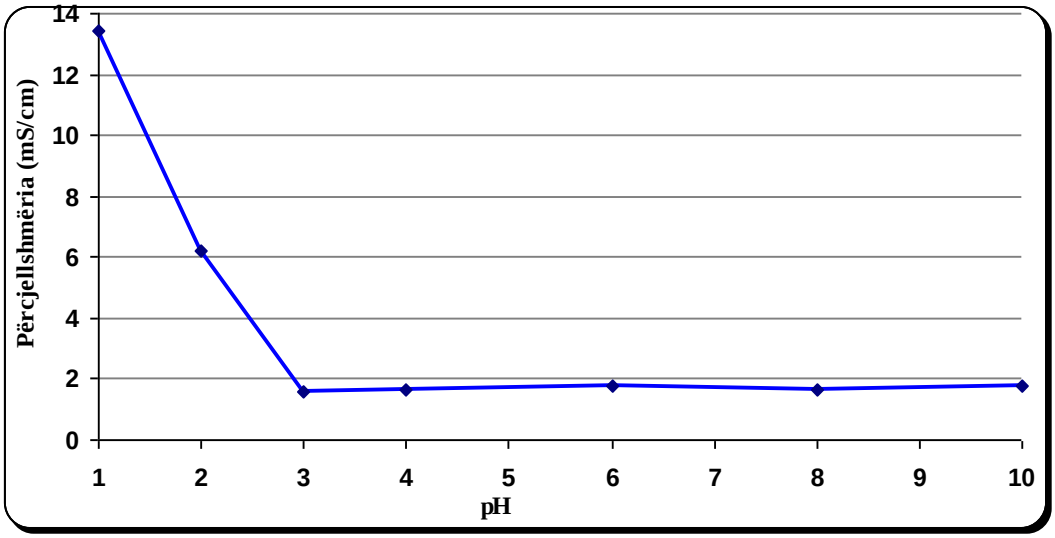


Figura 2.23: *Grafiku i varësisë së përcjellshmërisë ndaj pH për $Cd(DDTC)_2$*

Me rritjen e pH rritet aftësia kompleksuese e DDTC, e cila shoqërohet me uljen e përcjellshmërisë elektrike të tretësirës për shkak të uljes së përqendrimit të joneve të metalit, proces ky që vazhdon deri në pH=3. Për pH>3, përcjellshmëria qëndron konstante çka tregon se gjithë sasia e metalit është kompleksuar. Siç mund të shohim edhe nga grafiku, pH optimal për kompleksimin e Cd me DDTC rezultoi pH ≥3, e konfirmuar kjo edhe nga literatura të ndryshme (Chanthai S. *et al*., 2011; Jamaluddin Mohd. Daud & Intisar M. Alakili, 2001; Lou X. D. *et al*., 2009).

Përveç ndikimit të pH në formimin e kompleksëve $MR(DDTC)_2$, është studiuar edhe ndikimi i pH ndaj procesit të ekstraktimit me kloroform të këtyre kompleksëve nga tretësira ujore, proces ky mjaft i rëndësishëm për përqendrimin dhe veçimin sasior të metaleve të rënda nga matrica e mostrës. Komplekset janë specie ajonike, pa ngarkesë, me veti hidrofobe dhe ekstraktimi i tyre nga një tretës polar, siç është $CHCl_3$, ndodh me rendiment mjaft të lartë kjo edhe për shkak të hidrofobitetit të këtij tretësi. Për këtë arsye, janë kryer eksperimente të ndryshme për të vlerësuar ndikimin e pH në procesin e ekstraktimit (Chanthai S. *et al*., 2011; Jamaluddin Mohd. Daud & Intisar M. Alakili, 2001; Hiraide M. *et al*., 1993; XiaoDing L. *et al*., 2009).

Në figurën 2.24 është paraqitur varësia e absorbancës maksimale të kompleksëve Pb-DDTC, Fe-DDTC e Cu-DDTC ndaj pH, e studiuar në gjatësitë maksimale përkatëse

të valës. Siç mund të shihet, absorbanca më e lartë për Cu, Fe dhe Pb u vu re në vlerat e pH përkatësisht në intervalet 5-9, 6-7 dhe 6-8. (Chanthai S., *et al*., 2011).

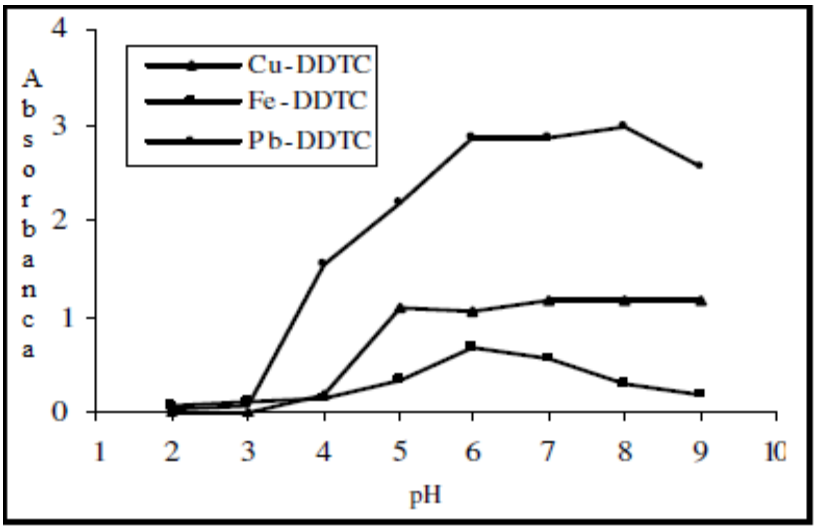


Figura 2.24: *Ndikimi i pH në absorbancën e komplekseve Metal-DDTC (5mg/L, n=6) (Chanthai S. etal., 2011)*

Për sa më sipër, gjatë përcaktimit të metaleve të rënda në mostrat e ujit të detit me SAA duke përdorur metodën e ekstraktimit me tretës organik për përqendrimin dhe veçimin e tyre nga mostra, formimi i kompleksit $MR(DDTC)_2$ dhe ekstraktimi i tyre me kloroform u krye në këto nivele të pH (pH>3).
Ndërsa nga varësia grafike e absorbancës së komplekseve të DDTC me Cu, Fe dhe Pb ndaj kohës në gjatësitë maksimale të valës, është vënë re se absorbanca ndryshon lehtësisht në intervalin 5-10 min çka tregon për një reaksion të plotë siç tregohet në figurën 2.25 (Chanthai S. *et al*., 2011).

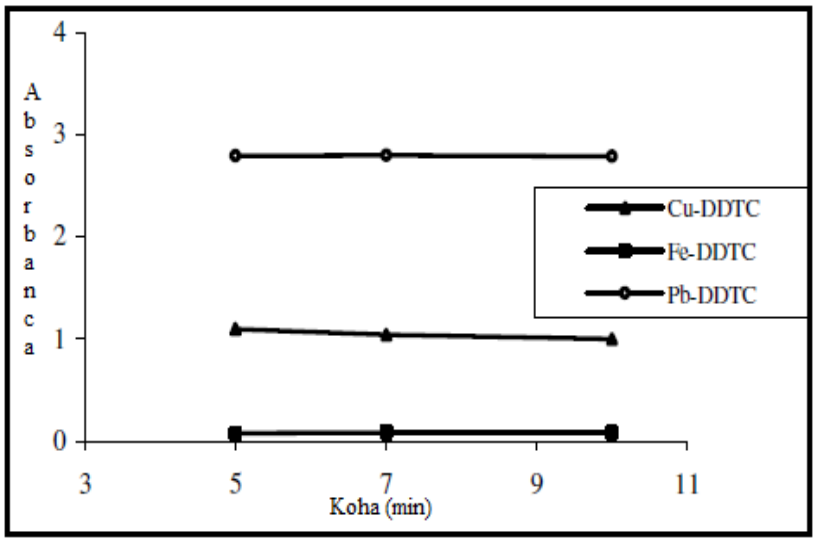


Figura 2.25: *Ndikimi i kohës së reaksionit në absorbancën e komplekseve Metal-DDTC (5mg/L, n=6) (Chanthai S. et al., 2011)*

Në këtë mënyrë koha për formimin e komplekseve metal-DDTC u zgjodh 5-10 min.

2.6.2 Studimi i ekstraktimit të $MR(DDTC)_2$ me kloroform dhe i çekstrakimit të tyre nga faza organike

Një ndër detyrat kryesore të këtij studimi ishte ekstraktimi me kloroform ($CHCl_3$) i komponimeve komplekse $MR(DDTC)_2$ dhe më pas çekstraktimi i tyre nga faza organike. Për këtë arsye, u kryen shumë prova eksperimentale dhe të gjitha hapat e zhvilluara në laborator janë përshkruar më poshtë.

2.6.2.1 Studimi i ekstraktimit të metaleve të rënda me kloroform

Fillimisht u punua për të parë ecurinë e stadit të ekstraktimit të metaleve të rënda nga tretësirat ujore të tyre duke përdorur tretësin organik kloroform. Për këtë, duke u nisur nga tretësirat standarde 100 mg/L të metaleve të rënda, u përgatitën tretësirat me përqendrim 5 mg/L të tyre. Me ndihmën e HNO_3 dhe NH_4OH 1:1, u rregullua pH i tretësirave në vlerën > 3 dhe u shtua 5 ml tretësirë DDTC 0.1% në mënyrë që të bëhej kompleksimi sasior i metaleve në trajtën e komplekseve $MR(DDTC)_2$. Më pas pH i tretësirave u rregullua në vlerën 7 (pH optimal për ekstraktimin e komplekseve $MR(DDTC)_2$ me kloroform), u shtuan 5 ml $CHCl_3$ dhe u përzien për 5 minuta. Pas ndarjes së dy fazave ujore dhe organike nga njëra tjetra, me anë të një pipete u mor me kujdes faza organike dhe u kalua në tub qelqi 10 ml të pajisur me tapë zmerile.
Për të parë nëse metalet e rënda janë ekstraktuar nga tretësira ujore, duke përdorur metodën e SAA me flakë u matën absorbancat e metaleve në tretësirat standarde të tyre (me përqendrim 5 mg/L) para ekstraktimit me kloroform dhe në fazën ujore pas ekstraktimit. Rezultatet e këtyre analizave janë paraqitur në tabelën 2.10.

Tabela 2.10: *Vlerat e absorbancave të tretësirave standarde 5 mg/L para dhe pas ekstraktimit të metaleve me kloroform*

Elementët	Absorbanca e tretësirës standarde para ekstraktimit	Absorbanca e tretësirës standarde pas ekstraktimit
Cu	0.623	0.005
Zn	0.368	0.002
Cd	0.492	0.006
Mn	0.258	0.002
Pb	0.112	0.001
Fe	0.287	0.009

Siç mund të shihet edhe nga tabela, absorbanca e tretësirës standarde (fazës ujore) pas ekstraktimit ka rezultuar e njëjtë me atë të provës së bardhë. Kjo do të thotë se pas ekstraktimit të tretësirës standarde të metaleve të rënda me kloroform, komplekset $MR(DDTC)_2$ kanë kaluar në fazën organike të $CHCl_3$. Pra metoda e ekstraktimit me kloroform është e vlefshme sepse $CHCl_3$ ka aftësi që të ekstraktojë komplekset e metaleve.

2.6.2.2 Studimi i çekstraktimit të metaleve të rënda nga faza organike

Meqenëse në metodën e absorbimit atomik preferohet të punohet me tretësira ujore, tentuam të çekstraktojmë metalet nga faza organike për ti kaluar në fazë ujore.

Kështu, pasi vërtetuam se $CHCl_3$ është një tretës shumë i mirë, i cili mund të përdoret për ekstraktimin e komponimeve komplekse $MR(DDTC)_2$ nga tretësirat ujore të tyre, hapi tjetër ishte çekstraktimi i metaleve nga faza organike. Pra metalet e rënda duhet të kalojnë përsëri në fazë ujore duke qenë se përdorimi i tretësve organikë gjatë analizës me SAA, sidomos në SAA me furrë grafiti, paraqet probleme teknike në sistemin e auto-samplerit.
Meqenëse Zn është ndër elementët më të ndjeshëm në analizën e SAA me flakë, duke u nisur nga tretësira standarde 100 mg/L e këtij metali, u përgatit një tretësirë me përqendrim 5 mg/L. Me ndihmën e HNO_3 (1:1) dhe NH_4OH (1:1) u rregullua pH i tretësirës në vlerën rreth 3 dhe u shtua 5 ml tretësirë DDTC 0.1%. Më pas pH i tretësirës u rregullua në vlerën 7 (pH optimal për ekstraktimin me kloroform të kompleksëve $MR(DDTC)_2$ nga faza ujore) dhe u shtua 10 ml $CHCl_3$ për ekstraktimin e kompleksit $MR(DDTC)_2$ nga faza ujore. Pasi u vendos në tundës për 5 minuta, përzierja u la në qetësi dhe me ndihmën e një hinke ndarëse u bë ndarja e fazës organike nga ajo ujore. Për çekstraktimin e Zn nga faza organike u kryen disa prova në mjedise të ndryshme:

- **H_2O** në pH =2 (mjedis acid)
- **HNO_3 2 N**

Në dy enë të ndryshme u shtua fazë organike në të cilën është absorbuar metali i zinkut si dhe tretësirat më sipër. Përmbajtjet u përzien për 5 minuta dhe u kryen matjet në F-SAA për fazën ujore. Nga matjet rezultoi se absorbancat e këtyre tretësirave ishin sa ajo e provës së bardhë që do të thotë se çekstraktimi i Zn nga faza organike gjatë këtyre provave, nuk kishte ndodhur.
Meqenëse provat më sipër rezultuan të pasuksesshme, atëherë u kryen prova të tjera për çekstraktimin e metaleve të rënda nga faza organike.

- **HNO_3 i përqendruar**

Për të çekstraktuar Zn nga faza organike u krye një tjetër provë duke përdorur HNO_3 të përqendruar dhe për këtë tretësirë u kryen matjet në SAA me flakë. Edhe pas kësaj prove absorbanca e tretësirës së përdorur për çekstraktim rezultoi sa ajo e provës së bardhë. Me anën e kësaj prove u tregua edhe një herë se çekstraktimi i metaleve të rënda nga faza organike është i vështirë duke qenë se ata formojnë me kloroformin komplekse shumë të qëndrueshëm.

- **HNO_3 dhe H_2O_2 (9 ml HNO_3 4 N+1 ml H_2O_2)**

Një tjetër provë për të çekstraktuar kompleksin $Zn(DDTC)_2$ nga faza organike e $CHCl_3$ ishte duke përdorur një përzierje të HNO_3 4N me H_2O_2 në raportin 9:1. Pas matjeve me SAA me flakë të tretësirës standarde të Zn të trajtuar si më sipër, absorbanca e kësaj tretësire të përdorur për çekstraktim rezultoi 0.027. Kjo vlerë e ulët e absorbancës tregon se Zn ende ndodhet në fazën organike, dhe çekstraktimi i tij edhe në këto kushte nuk ka ndodhur.

- **EDTA**

Prova e fundit për çekstraktimin e metaleve të rënda nga faza organike ishte prova me EDTA. Kjo provë u krye duke përdorur EDTA në përqendrime të ndryshme të saj dhe në vlera të ndryshme të pH, pra për çekstraktim u përdor tretësirë 0.025 M EDTA në pH nga 5-9, tretësirë 0.05 M EDTA në po të njëjtin interval të pH, tretësirë 0.1 M dhe

0.2 M. Nga matjet e të gjitha këtyre tretësirave asnjë nuk rezultoi me rendiment të lartë, pra absorbanca e tyre ishte pothuajse të papërfillshme.
Nga këto prova eksperimentale arrijmë në përfundimin se çekstraktimi i metaleve të rënda nga faza organike është tepër i vështirë për shkak të qëndrueshmërisë së lartë të kompleksit MR-$CHCl_3$. Në këtë mënyrë, metalet e rënda u përcaktuan direkt në fazën organike nëpërmjet metodës SAA duke injektuar mostrën në mënyrë manuale.

Ekstraktimi i metaleve të rënda me kloroform pas kompleksimit të tyre me DDTC është një metodë e saktë dhe mjaft e thjeshtë për përqendrimin dhe veçimin e metaleve të rënda nga mostra mjaft komplekse. E metë e kësaj metode është përdorimi i kloroformit si tretës për ekstraktim, pasi $CHCl_3$ njihet si komponim toksik dhe duhet punuar në kushte të mira aspirimi.

2.6.3 Analiza e metaleve të rënda pas ekstraktimit me kloroform

Metoda analitike e përdorur për të përcaktuar metalet e rënda në mostrat ujore detare ishte Spektroskopia e Absorbimit Atomik me sistem atomizmi me furrë (për përcaktimin e metaleve Cu, Cd, Cr, Pb e Zn) dhe me avuj të ftohtë (për përcaktimin e Hg). Zakonisht, në metodën e absorbimit atomik preferohet të punohet me tretësira ujore në pH të caktuar. Në rastin tonë, duke qenë se çekstraktimi i metaleve nga tretësira organike ($CHCl_3$) rezultoi i pamundur, atëherë u optimizuan kushtet instrumentale të absorberit atomik (sistemi me furrë) për rastin kur mostra injektohet direkt nga faza organike. Për këtë qëllim, u patën në konsideratë vetitë e tretësit organik ($CHCl_3$), i cili gjatë analizës largohet në tre stadet e fazës së parë, atë të "dehidratimit". Nga literaturat, temperatura e vlimit të tretësit organik $CHCl_3$ të përdorur për ekstraktim është Tv=61-62^oC. Si rrjedhim, tre stadet e "dehidratimit" të aparatit NOVAA 400 u përcaktuan në varësi të kësaj temperature.
Mjaft i rëndësishëm është hapi i kalçinimit të mostrës, i cili në rastin tonë nuk është i njëjtë me mostrat e tjera ujore, ku metali ndodhet në trajtë jonike. Metali në fazën organike ndodhet në trajtën e komponimit kompleks MR$(DDTC)_2$ i cili, sipas analizës termo-diferenciale (DTA), zbërthehet në temperaturën 380-400^oC. Për këtë arsye hapi i parë i kalçinimit u zhvillua për një kohë relativisht të gjatë (20 sekonda) në temperaturën 380^oC, me një rritje graduale të lehtë të temperaturës nga hapi i largimit të tretësit deri në kalçinim. Koha prej 20 sekonda u zgjodh duke pasur në konsideratë kinetikën e ngadaltë të zbërthimit të këtyre kompleksëve, siç u konstatua nga analiza DTA e kompleksit Cu$(DDTC)_2$. Hapi II i kalçinimit u zhvillua në një temperaturë më të lartë, afërsisht të njëjtë me atë të mostrave normale duke qenë se pas dekompozimit të mostrës në hapin e parë të kalçinimit, metalet ndodhen në trajtë okside dhe rritja e temperaturës është e domosdoshme në mënyrë që të sigurojë reduktimin e tyre prej karbonit të furrës deri në trajtën e metalit të lirë, të aftë për tu atomizuar me lehtësi dhe për të kryer me sukses analizën.

$$MRO + C_{\text{furrës}} \xrightarrow[\Delta]{} MR + CO$$

Në stadet e tjera analiza është kryer në kushte normale si edhe për mostrat ujore, për këtë arsye nuk patëm ndryshim të programit të furrës.
Injektimi i mostrës u krye në mënyrë manuale duke injektuar direkt në furrë 10-20 μL mostër, sasi që varet nga ndjeshmëria e analitit dhe përmbajtja e tij në mostër. Më poshtë janë paraqitur programet e furrës për metalet Cu, Cr, Cd, Pb e Zn.

Bakri (Cu)
Matjet për elementin bakër u kryen nëpërmjet SAA me atomizim elektrotermik me furrë grafiti, pa korrigjim sfondi, pa modifikues matrice. Më poshtë janë dhënë kushtet e vendosura në aparaturë dhe në tabelën 2.11 është paraqitur programi i furrës për matjet e kryera:

$\lambda = 324.8$nm
$\Delta\lambda = 0.5$ nm
Vëllimi i injektuar 20 µl

Tabela 2.11. *Programi i furrës për matjet e kryera për elementin Cu*

Hapat	**Temperatura (^oC)**	**Shkalla e rritjes së temp ($^oC/s$)**	**Koha e mbajtjes (s)**	**Prurja e gazit**	**Komanda**
Tharje	60	3	20	Max	No
Tharje	70	2	20	Max	No
Tharje	80	2	20	Max	No
Pirrolizë	380	50	20	Max	No
Pirrolizë	800	250	20	Max	No
AZ*	800	0	5	Stop	Yes
Atomizim	2100	1800	5	Stop	Yes
Pastrimi furrës	2300	500	4	Max	No

Në kushtet mësipër u përcaktua bakri në të gjitha mostrat e ujit të marra në Gjirin e Vlorës.

Kromi (Cr)
Matjet për elementin krom u kryen duke përdorur SAA me atomizim elektrotermik me furrë grafiti, pa korrigjim sfondi, pa modifikues matrice. Më poshtë janë dhënë kushtet e vendosura në aparaturë dhe në tabelën 2.12 është paraqitur programi i furrës për matjet e kryera:

$\lambda = 357.9$ nm
$\Delta\lambda = 0.5$ nm
Vëllimi i injektuar 20 µl

Tabela 2.12: *Programi i furrës për matjet e kryera për elementin Cr*

Hapat	**Temp (^oC)**	**Shkalla e rritjes së temp ($^oC/s$)**	**Koha e mbajtjes (s)**	Prurja e gazit	**Komanda**
Tharje	60	3	20	Max	No
Tharje	70	2	20	Max	No
Tharje	80	2	20	Max	No
Pirrolizë/ kalcinim	380	50	20	Max	No
Pirrolizë	1300	250	20	Max	No
AZ*	2100	0	5	Stop	Yes
Atomizim	2300	1800	4	Stop	Yes
Pastrim furrës	2300	500	4	Max	No

Në kushtet mësipër u përcaktua Cr në të gjitha mostrat e ujit të mara në Gjirin e Vlorës.

Plumbi (Pb)
Matjet për elementin plumb u kryen duke përdorur SAA me atomizim elektrotermik me furrë grafiti, pa korrigjim sfondi, pa modifikues matrice. Më poshtë janë dhënë kushtet e vendosura në aparaturë dhe në tabelën 4.6.2.3 është paraqitur programi i furrës për matjet e kryera:

$\lambda = 283.8$nm
$\Delta\lambda = 0.5$ nm
Vëllimi i injektuar 20 μl

Tabela 2.13: *Programi i furrës për matjet e kryera për elementin Pb*

Hapat	**Temperatura (^oC)**	**Shkalla e rritjes se temp ($^oC/s$)**	**Koha e mbajtjes (s)**	**Prurja e gazit**	**Komanda**
Tharje	60	3	20	Max	No
Tharje	70	2	20	Max	No
Tharje	80	2	20	Max	No
Pirrolizë	380	50	20	Max	No
Pirrolizë	800	200	15	Max	No
AZ*	800	0	5	Stop	Yes
Atomizim	2050	1800	5	Stop	Yes
Pastrimi furrës	2300	500	4	Max	No

Në kushtet mësipër u përcaktua Pb në të gjitha mostrat e ujit të marra në Gjirin e Vlorës.

Kadmium (Cd)
Matjet për elementin kadmium u kryen me SAA me atomizim elektrotermik me furrë grafiti, me korrigjim sfondi, pa modifikues matrice. Më poshtë janë dhënë kushtet e vendosura në aparaturë dhe në tabelën 2.14 është paraqitur programi i furrës për matjet e kryera:

$\lambda = 228.8$nm
$\Delta\lambda = 0.5$ nm
Vëllimi i injektuar i standardit 20 μl

Tabela 2.14: *Programi i furrës për matjet e kryera për elementin Cd*

Hapat	**Temperatura (^oC)**	**Shkalla e rritjes së temp ($^oC/s$)**	**Koha e mbajtjes (s)**	**Prurja e gazit**	**Komanda**
Tharje	60	3	20	Max	No
Tharje	70	2	20	Max	No
Tharje	100	5	10	Max	No
Pirrolizë	380	50	20	Max	No
Pirrolizë	700	250	20	Max	No
AZ*	700	0	5	Stop	Yes
Atomizim	2050	1800	5	Stop	Yes
Pastrimi furrës	2300	500	4	Max	No

Në kushtet mësipër u përcaktua Cd në të gjitha mostrat e ujit të marra në Gjirin e Vlorës

Zink (Zn) (Ozcan M. *et al*., 1996; Zhang Y. *et al*. 2010; Zhang Y. *et al*. 2009; Dib Saleh M.A *et al*. 2009; Lundberg E. *et al*. 1979; Miguel A. *et al*. 1996; De la Fuente M.A. *et al*. 1995)
Matjet për elementin zink, për shkak të përdorimit të $CHCl_3$ si tretës, u kryen me SAA me atomizim elektrotermik me furrë grafiti, me korrigjim sfondi. Më poshtë janë dhënë kushtet e vendosura në aparaturë dhe në tabelën 2.15 është paraqitur programi i furrës për matjet e kryera:

$\lambda = 213.9$ nm
$\Delta\lambda = 0.5$ nm
Vëllimi i injektuar i standardit 20 μl

Tabela 2.15: *Programi i furrës për matjet e kryera për elementin Zn*

Hapat	**Temperatura (^oC)**	**Shkalla e rritjes së temp ($^oC/s$)**	**Koha e mbajtjes (s)**	**Prurja e gazit**	**Komanda**
Tharje	60	3	20	Max	No
Tharje	70	2	20	Max	No
Tharje	100	5	10	Max	No
Pirrolizë	380	50	20	Max	No
Pirrolizë	700	250	20	Max	No
AZ*	700	0	5	Stop	Yes
Atomizim	2050	1800	5	Stop	Yes
Pastrimi furrës	2300	500	4	Max	No

Në kushtet mësipër u përcaktua Zn në të gjitha mostrat e ujit të marra në Gjirin e Vlorës.

2.6.4 Kontrolli i cilësisë së analizës

Në mungesë të mostrave të çertifikuara për ujin e detit, cilësia e analizës u studiua nëpërmjet kalibrimit të metodës, përdorimit të provës së bardhë krahas analizës së mostrave dhe tretësirave standarde, matjen paralele të mostrave të kontrollit, si dhe kryerjen e disa injektimeve paralele të njërit prej standardeve gjatë analizës (kontrolli i pjerrësisë së lakores së kalibrimit).

2.7 Përfundime

Në përfundim të procesit të optimizmit mund të thuhet se:

1. *Rendimenti i lartë i formimit të komponimeve komplekse $MR(DDTC)_2$ midis metaleve të rënda dhe DDTC η =97-102% tregon një humbje minimale të analitit gjatë kompleksimit të tij.*
2. *Përdorimi me tepricë i reagentit kompleksues DDTC-Na garantoi një ecuri mjaft të mirë të procesit të kompleksimit.*
3. *Përqendrimi optimal i DDTC për kompleksimin e metaleve të rënda në trajtën e komponimeve komplekse $MR(DDTC)_2$ rezultoi $<5.8*10^{-3}$ mol/L.*
4. *Nga analizimi i komponimeve komplekse $MR(DDTC)_2$ me metodat SF UV/VIS, FT-IR dhe DTA, rezultoi se komponimet e formuara gjatë bashkëveprimit të MR*

me DDTC nuk janë një përzierje mekanike e DDTC me metalet e rënda, por janë komponimet komplekse të trajtës $MR(DDTC)_2$.

5. *pH optimal për formimin e komponimit $MR(DDTC)_2$ rezultoi pH >3 ndërsa koha e nevojshme për formimin e këtyre komponimeve u zgjodh t=5-10 min.*
6. *Për ekstraktimin e metaleve të rënda (në trajtën e kompleksëve $MR(DDTC)_2$) nga faza ujore, u përdor kloroformi falë aftësive ekstraktuese të tij ndaj kompleksëve të metaleve. Kjo mënyrë ekstraktimi rezultoi e suksesshme duke qenë se komplekset $MR(DDTC)_2$ kaluan plotësisht në fazën organike të $CHCl_3$.*
7. *Çekstraktimi i metaleve të rënda nga faza organike rezultoi tepër i vështirë për shkak të qëndrueshmërisë së lartë të kompleksit $MR\text{-}CHCl_3$. Në pamundësi të çekstraktimit të metaleve nga tretësira organike ($CHCl_3$) u bë optimizmi i kushteve instrumentale të absorberit atomik (sistemi me furrë) për rastin kur mostra injektohet direkt nga faza organike.*
8. *Temperatura e tre stadeve të fazës së parë, "dehidratimit" të aparatit NOVAA 400 u përcaktua rreth vlerës së temperaturës së vlimit të $CHCl_3$ ($Tv=61\text{-}62^oC$), i cili largohet në këtë fazë.*
9. *Temperatura e stadit të kalçinimit u përcaktua gjatë analizës DTA të komponimeve komplekse MR(DDTC) konkretisht duke u bazuar në temperaturën e zbërthimit të kompleksit $MR(DDTC)_2$. Nga analiza DTA kjo temperaturë rezultoi në vlerën rreth 400^oC.*
10. *Injektimi i mostrës u krye në mënyrë manuale duke injektuar direkt në furrë 10-20 μL mostër.*
11. *Metoda e ekstraktimit me kloroform të metaleve pas kompleksimit me DDTC, rezultoi një metodë mjaft efikase, e shpejtë, e thjeshtë në përdorim dhe nuk kërkon gjë tjetër veçse një hinkë ndarëse.*
12. *E meta e kësaj metode është përdorimi i kloroformit për përqendrimin dhe veçimin e metaleve nga matrica e mostrës për shkak të vetive toksike të $CHCl_3$, dhe duhet punuar me kushte mjaft të mira aspirimi në mjedisin e punës në laborator.*

KAPITULLI III

3 Krahasimi ndërmjet metodës së ekstraktimit të metaleve të rënda me kloroform pas kompleksimit të tyre me DDTC dhe metodës së jonokëmbimit të metaleve në rrëshirën jonokëmbyese Chelex 100

Metoda e ekstraktimit të metaleve të rënda me kloroform pas kompleksimit të tyre me DDTC, është një metodë e përdorur për herë të parë në laboratoret tona. Kjo është një metodë e thjeshtë, e shpejtë, me një fushë të gjerë përdorimi, dhe nuk kërkon ndonjë aparaturë të veçantë përveçse një hinke ndarëse. Kjo metodë ekstraktuese siguron një rritje të ndjeshmërisë së analizës nëpërmjet përqendrimit të joneve të metaleve në fazën organike, veçimin e tyre nga matrica e mostrës, duke rritur në këtë mënyrë saktësinë e përcaktimit të metaleve gjurmë me SAA. Për të parë nëse kjo është një metodë e mirë për veçimin e metaleve të rënda nga matrica komplekse siç është uji i detit, u bë krahasimi i saj me metodën e jonokëmbimit të metaleve në rrëshira jonokëmbyese si një metodë e përdorur gjerësisht në laboratorin Kimisë Analitike të Fakultetit të Shkencave të Natyrës. Kjo është një metodë me një faktor të lartë të përqendrimit, por ka selektivitet të ulët ndaj anioneve dhe kationeve të ndryshme si dhe analiza kërkon një kohë të gjatë.
Për këtë arsye, në këtë pjesë të studimit për dy prej mostrave, konkretisht për mostrën N3 edhe N5 (të zgjedhura në mënyrë rastësore) u krye përcaktimi i metaleve të rënda Cd, Cu, Cr, Pb dhe Zn me SAA duke përdorur si metoda përqendrimi:

- Ekstraktimin me kloroform pas kompleksimit të metaleve me DDTC.
- Kalimin e metaleve të rënda në rrëshirën jonokëmbyese Chelex 100 para dhe pas disgregimit kimik të mostrës dhe rrezatimit UV të saj.

Rezultatet e përftuara duke përdorur dy metodat e ekstraktimit të metaleve të rënda nga mostrat e analizuara, janë paraqitur në tabelën 3.1, dhe për të bërë një krahasim midis tyre janë ilustruar edhe në histogramat në figurat 3.1 e 3.2.

Tabela 3.1: *Rezultatet e metaleve të rënda (ng/mL) të ekstraktuar me tretës organik dhe Chelex 100*

Metalet e rënda (ng/mL)	STACIONI 3		STACIONI 5	
	Ekstraktimi me $CHCl_3$	Adsorbimi në Chelex 100*	Ekstraktimi me $CHCl_3$	Adsorbimi në Chelex 100*
Cd	0.242	0.198 (0.032)	1.939	1.64 (0.005)
Cu	3.713	1.45 (0.274)	3.119	2.85 (0.26)
Cr	0.278	0.235 (0.043)	1.194	0.96 (0.22)
Pb	0.247	0.204 (0.068)	0.129	0.097 (0.14)
Zn	161.8	147.8 (8.9)	100	89.7 (9.48)

Shënim: ** Përmbajtja totale e metaleve të rënda të analizuar pas disgregimit kimik të mostrës dhe rrezatimit me UV të saj*
Në kllapa janë shënuar përqendrimet e trajtës së lirë të metaleve të rënda

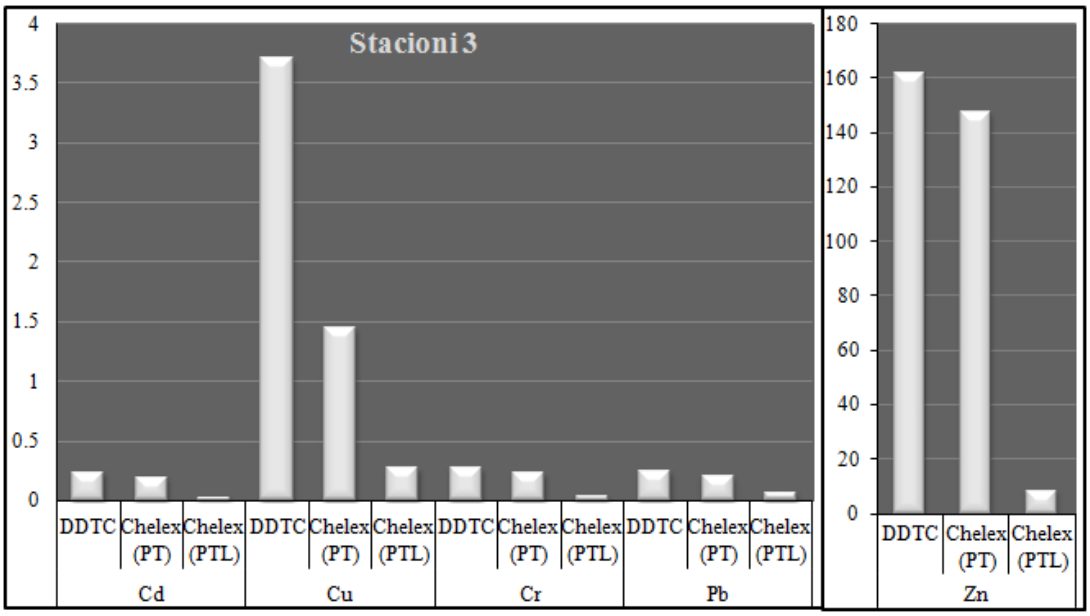


Figura 3.1: *Krahasimi i rezultateve të përmbajtjes së metaleve në stacionin 3 të përcaktuar me SAA pas përqendrimit me $CHCl_3$ (pas kompleksimit me DDTC) dhe Chelex 100 (përmbajtja totale dhe trajta e lirë e metaleve)*

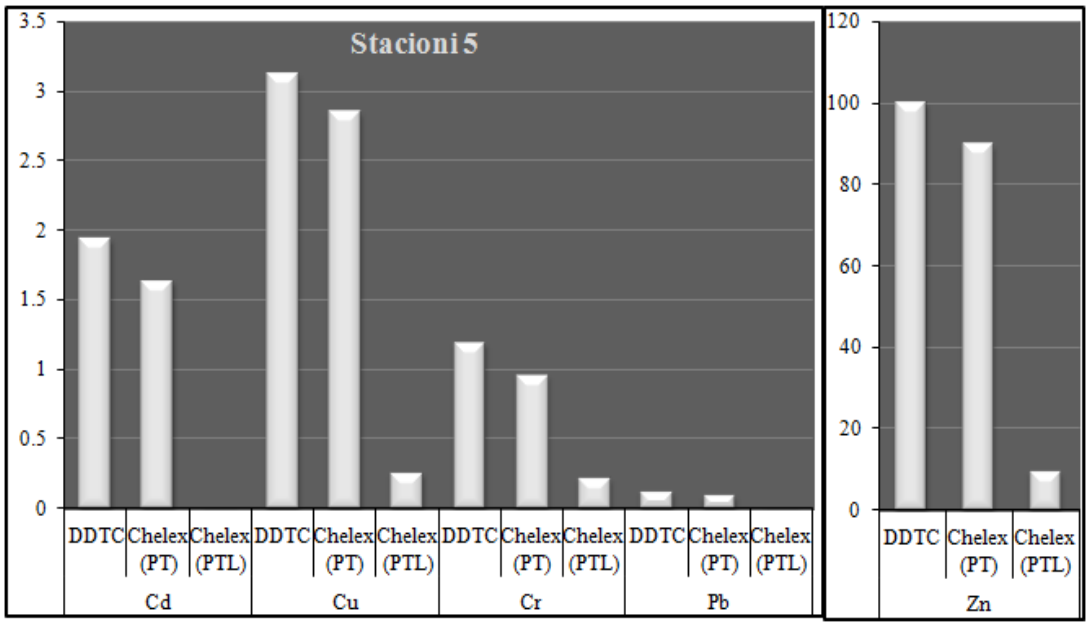


Figura 3.2: *Krahasimi i rezultateve të përmbajtjes së metaleve në stacionin 5 të përcaktuar me SAA pas përqendrimit me $CHCl_3$ (pas kompleksimit me DDTC) dhe Chelex 100 (Përmbajtja totale dhe trajta e lirë e metaleve)*

Shënim: *(PT)→përmbajtja totale e metaleve të rënda të analizuar pas disgregimit kimik të mostrës dhe rrezatimit UV të saj*
(PTL)→ trajta e lirë e metaleve të rënda

Siç shihet edhe nga histogramat, vlerat e metaleve të rënda kur u përdor ekstraktimi me kloroform (pas kompleksimit me DDTC) si metodë për përqendrimin e tyre, rezultuan më të larta. Kjo ndodh për shkak të rikuperimit të lartë (97-102%) të

metodës së përqendrimit të metaleve të rënda me anë të ekstraktimit me $CHCl_3$ (pas kompleksimit me DDTC të tyre) krahasuar me metodën e jonokëmbimit. Nëse i referohemi përqendrimit të mostrës me anë të metodës së jonokëmbimit duke përdorur Chelex 100, rezultatet e përftuara janë mjaft të ulëta, pasi në këtë rast rezultatet i përkasin vetëm trajtës jonike të metaleve të rënda.
Për shkatërrimin e trajtave të tjera të metaleve të rënda në ujin e detit, të cilët mund të jenë në trajtën e komponimeve komplekse me jonet Cl^- që ndodhen në sasi të lartë në ujin e detit, të lidhura me lëndën organike apo në trajtën e joneve komplekse të hidratuar, është e domosdoshme që mostrat e ujit të detit të trajtohen në mënyrë të veçantë për shkatërrimin e këtyre trajtave të metaleve dhe kalimin në trajtën jonike, e aftë për të formuar komponime komplekse (në rastin tonë me DDTC), apo për tu kapur në procesin e jonokëmbimit nga rrëshirat jonokëmbyese (në rastin tonë CHELEX 100).
Pra ekstraktimi me kloroform pas kompleksimit me DDTC siguron një faktor më të lartë përqendrimi dhe një veçim më të mirë të metaleve nga matrica shumë komplekse e mostrës siç është uji i detit.
Kjo gjë mund të vërtetohet edhe nëse i referohemi vlerave të rendimentit të lidhjes me metalet e rënda për të dy metodat ekstraktuese:

- për metodën e jonokëmbimit të metaleve të rënda në Chelex 100, rendimenti i jonokëmbimit të metaleve është 70-98% (Shehu A., 2008)
- për metodën e ekstraktimit me kloroform pas kompleksimit me DDTC, rendimenti i kompleksimit të metaleve të rënda nga llogaritjet rezultoi 97-102%

Tabela 3.2: *Vlerat maksimale të lejuara të metaleve të rënda në ujërat detare sipas kategorive (ng/mL) bazuar në standardin e cilësisë së ujërave detare GB 3097-1997 (Wang B. et al., 2011)*

Metali (ng/mL)	Kategoritë e klasifikimit të ujërave					
	Kategoria I i pastër	Kategoria II relativisht i pastër	Kategoria III lehtësisht i ndotur		Kategoria IV mesatarisht i ndotur	më e dobët se kateg. IV (shumë i ndotur)
Cd	≤1	≤5		≤10		≥10
Pb	≤1	≤5	≤10		≤50	≥50
Cr	≤5	≤10	≤20		≤50	≥50
Cu	≤5	≤10		≤50		≥50
Zn	≤20	≤50	≤100		≤500	≥500

Nëse do të krahasojmë rezultatet e përftuara për përmbajtjen e metaleve të përcaktuar me metodat ekstraktuese të sipërpërmendura, me vlerat maksimale të lejuara të metaleve të rënda në ujërat detare të dhëna në standardin kinez GB 3097-1997 (*Wang* B. *et al.*, 2011) për cilësinë e këtyre ujërave (tabela 3.2), shohim se:

- ✦ Në përgjithësi ujërat e stacioneve 3 dhe 5 klasifikohen në kategorinë e parë dhe të dytë pra në të pastër dhe relativisht të pastër në lidhje me përmbajtjen e metaleve Cu, Cd, Cr dhe Pb të përcaktuar me të dyja metodat ekstraktuese.
- ✦ Përsa i përket Zn, në rastin kur përdorëm Chelex 100 për ekstraktimin e tij nga mostrat, ujërat e të dy stacioneve klasifikohen në kategorinë e II dhe III (ujë i pastër dhe lehtësisht i ndotur), ndërsa kur përdorëm metodën e ekstraktimit me kloroform pas kompleksimit me DDTC rezultoi një përmbajtje më e lartë e plumbit

çka bën të mundur klasifikimin e këtyre ujërave përkatësisht në kategorinë e IV dhe të III (mesatarisht dhe lehtësisht të ndotur).

3.1 Përfundime:

Sipas analizës së dhënë më sipër, arrihet në përfundimin se:

1. *Krahasuar me metodën e jonokëmbimit të metaleve të rënda në rrëshirë jonokëmbyese (një metodë e përdorur për një kohë të gjatë në laboratorin e kimisë analitike), metoda e ekstraktimit me kloroform pas kompleksimit me DDTC (e përdorur për herë të parë në këtë laborator) është një metodë mjaft e përshtatshme për përqendrimin e metaleve.*
2. *Metoda e ekstraktimit me tretës organik ($CHCl_3$), e përdorur për përqendrimin e metaleve të rënda në ujërat detare, është një metodë mjaft e shpejtë, me një faktor të lartë të përqendrimit dhe rendimet të lartë të kompleksimit të metaleve të rënda për rrjedhojë veçimit të tyre nga matrica komplekse e mostrës.*
3. *Për këtë arsye, ne zgjodhëm këtë të fundit si metodë për përqendrimin dhe veçimin e metaleve të rënda nga mostrat mjaft komplekse të ujit të detit të marra në studim.*

KAPITULLI IV

Studimi i gjendjes mjedisore të Gjirit të Vlorës

4 Përcaktimi i parametrave fiziko-kimikë (pH, DO, TSS etj), nutrientëve dhe metaleve të rënda në Gjirin e Vlorës.

4.1 Materiale dhe metoda

4.1.1 Marrja e mostrave (Kampionimi)

Marrja e mostrave të ujit u krye gjatë muajit Shkurt 2012 sipas një rrjeti monitorimi prej 15 stacionesh që përfshin Gjirin e Vlorës dhe dy lagunat Nartë e Orikum si më poshtë:

- Pesë mostra u morën në det të hapur
- Katër mostra u morën në secilën prej lagunave
- Dy mostra u morën në kanalet që lidhin secilën lagunë me detin

Stacionet e marrjes së mostrave janë paraqitur në figurën 4.1.

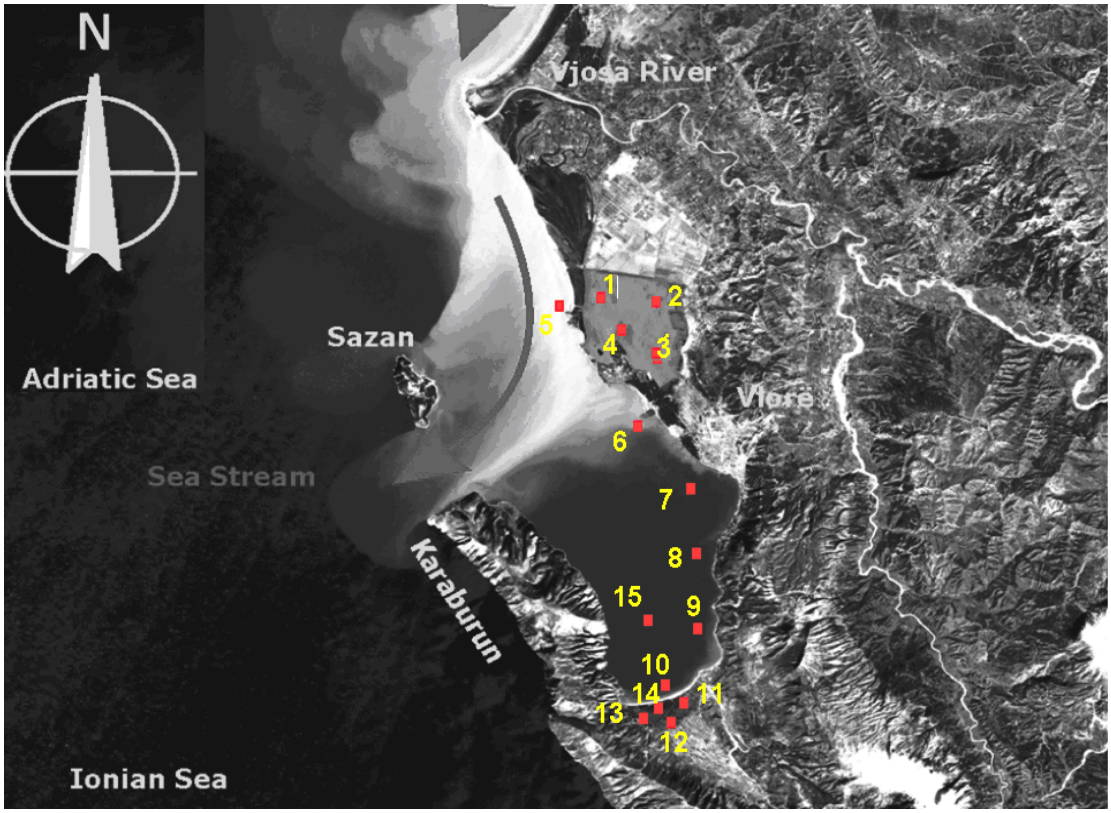


Figura 4.1: *Harta e stacioneve të marrjes së mostrave*

Stacionet e marrjes së mostrave në laguna u zgjodhën në distancën 50 m nga bregu dhe mostrat e ujit u morën në thellësinë 50 cm nga sipërfaqja ndërsa në det të hapur

në distancën 300 m nga bregu dhe në thellësinë 1.5 m nga sipërfaqja, me përjashtim të mostrës 15 e cila u mor në të njëjtën thellësi por në distancë më të madhe nga bregu. Për secilin stacion të marrjes së mostrave u përcaktuan edhe koordinatat gjeografike të tyre.

Tabela 4.1: *Koordinatat e pikave të marrjes së mostrave*

Etiketimi i mostrave	Lartësia gjeografike	Gjerësia gjeografike	Vendodhja
N1	N 40° 32’45.01’	E 19° 24’40.26’’	laguna Nartë
N2	N 40° 31’ 18.57’’	E 19° 26’ 32.71’’	laguna Nartë.
N3	N 40° 30’ 31.80’’	E 19° 26’ 47.50’’	laguna Nartë
N4	N 40° 32’ 00.37’’	E 19° 24’ 36.14’’	laguna Nartë
N5	kanalit që lidh lagunën me detin		laguna Nartë
D6	N 40° 27’ 962	E 19° 26’ 953	në drejtim të Uzinës së PVC
D7	N 40° 27’ 202	E 19° 28’ 073	në drejtim të “Kampit të Pionierve
D8	N 40° 24’ 062	E 19° 28’ 612	në drejtim të Jonufrës
D9	N 40° 22’ 580	E 19° 28’ 467	në drejtim të Radhimës
O10	N 40° 19.198’	E 019° 26.555’	laguna Orikum (kanal)
O11	N 40° 18.846’	E 019° 26’ 324’	laguna Orikum
O12	N 40° 18.846’	E 019° 26’ 324’	laguna Orikum
O13	N 40° 18.735’	E 019° 26.149’	laguna Orikum
O14	N 40°19.090E’	E 019° 25.954’	laguna Orikum
D15	N 40° 28’ 269	E 19° 27’ 833	në drejtim të qytetit të Orikumit

Marrja, ruajtja dhe konservimi i mostrave, u krye në përputhje më metodat standarde të rekomanduara (APHA). Stacionet e marrjes së mostrave u zgjodhën në mënyrë të tillë që të bëhej një vlerësim sa më i plotë i gjendjes së përgjithshme mjedisore të secilës lagunë dhe Gjirit të Vlorës dhe i ndikimit të burimeve të mundshme të ndotjeve në zonat ku ka shkarkime të ndotësve. Mostrat e ujit u morën në shishe 1.5 litër PET (plastike) dhe u transportuan në laborator në ftohës, në temperaturën 4^{o}C.

Figura 4.2: *Pamje nga stacionet e marrjes së mostrave (fotot: Sonila Kane, Shkurt 2012)*

4.1.2 Trajtimi paraprak i mostrave

Menjëherë pas mbërritjes së mostrave në laborator, u përcaktuan parametrat fiziko-kimikë duke përdorur një konduktometër (*Model DDSJ 308A*) për përcaktimin e përcjellshmërisë elektrike, kripshmërisë dhe TDS dhe një pH metër (*Model pHS-3BW*) për përcaktimin e pH dhe temperaturës. Më pas, mostrat u filtruan (në filtër qelqi 0.42 μm) me qëllim që të veçoheshin lëndët pezull të cilat mund të ndikonin në rezultatin e analizës dhe u ruajtën, një pjesë në temperaturën -20^{o}C deri në përcaktimin e nutrientëve dhe një pjesë në 4^{o}C (e acidifikuar me HNO_3 1 N) për përcaktimin e metaleve të rënda.

4.2 Përcaktimi i parametrave fiziko-kimikë në mostrat e ujit

Një ndër qëllimet e këtij studimi ishte vlerësimi i gjendjes mjedisore të Gjirit të Vlorës dhe dy lagunave Nartë e Orikum nëpërmjet përcaktimit të disa parametrave fiziko-kimikë (pH, temperatura, kripshmëria, përcjellshmëria elektrike, TDS, TSS, DO etj.) në mostrat e marra në këtë zonë, si tregues mjaft të rëndësishëm të cilësisë së ujit. Këto veti mund të ndryshojnë për shkak të proceseve të ndryshme natyrore dhe antropogjene. Ato mund të përdoren për të përcaktuar ndikimin e ujërave nëntokësore dhe ujit të lumit në gjendjen e ekosistemeve ujore, dhe ndonjëherë mund të përdoren edhe për të identifikuar burimin e ndotjes së ujit. Ndryshimet e këtyre parametrave mund te jenë të dëmshme për organizmat ujore (http://www.cees.iupui.edu).
Kështu, organizmat ujore ndikohen nga pH sepse pjesa më e madhe e aktiviteteve metabolike të tyre varen nga vlera e pH (Wang W. *et al.*, 2002). pH është i lidhur edhe me parametrat e tjerë të cilësisë së ujërave si CO_2, alkaliniteti dhe fortësia e ujit. Në nivele të caktuara mund të jetë toksik ose mund të ndikojë në toksicitetin e H_2S, cianureve, metaleve të rënda dhe amoniumit (Klontz, 1993). pH ndikon edhe te peshqit. Për pjesën më të madhe të specieve të ujërave të ëmbla, pH ideal varion midis 6.5 - 9.0, por për speciet detare pH ideal varion midis 7.5 dhe 8.5 (Boyd, 1990). Në pH nën 6.5, disa specie shfaqin rritje të ngadaltë (Lloyd, 1992). Në pH nën 4.0 ose mbi 11 shumë specie vdesin (Lawson, 1995).
Një tjetër parametër i rëndësishëm për organizmat e gjallë është oksigjeni, i cili në sistemet ujore gjendet në trajtë të tretur. Sasia e tij mund të zvogëlohet për shkak të frymëmarrjes dhe dekompozimit. DO është një ndër parametrat më kryesore për akuakulturën, i cili është i nevojshëm për frymëmarrjen e peshqve dhe një sërë aktiviteteve metabolike. Vlera e kërkuar e DO është mbi 5 mg/L, në vlera më të ulëta mund të shkaktojë dëmtime te peshqit dhe për vlera 2 mg/L mund të shkaktojë edhe vdekje (për disa specie 3 mg/L). Siç shihet nga tabela 4.2, vlera e DO >5.0 mg/L është vendosur si vlera ideale për ujërat detare dhe të ëmbla. (PHILMINAQ, http://www.aquaculture.asia).

Tabela 4.2: *Vlerat e lejuara të DO në ujërat e ëmbla dhe detare në shtete të ndryshme*

Shteti	Ujëra të ëmbla (mg/L)	Ujëra detare (mg/L)	Referenca
Australia	> 5.0	> 5.0	ANZECC, 2000
Azi		4.0	AMEQC, 1999
Kanada	6- ujë i ngrohtë; 9.5 – ujë i ftohtë		CCME, 1994
Hong Kong	Nuk ka të dhëna	≥ 4.0	EPD
India	Nuk ka të dhëna	5.0	
Malajzi	3.0 – 7.0	3.0 –7.0	
Zelanda e Re	> 5.0	> 5.0	ANZECC, 2000
Filipinet	5.0	5.0	DAO 1990-34
Australia e Jugut	> 6.0	> 6.0	EPA
Mbretëria e Bashkuar	≥ 5.5		OATA

4.2.1 Materiale dhe metoda

Marrja e mostrave të ujërave, transporti, konservimi dhe analizat kimike të tyre u kryen bazuar në metodat standarde të rekomanduara nga APHA (Aneks 2, Pika 1).

4.2.2 Rezultate dhe Diskutime

4.2.2.1 Interpretimi i rezultateve eksperimentale të parametrave fiziko-kimikë në lagunat Nartë e Orikum

Në tabelën 4.3 janë paraqitur rezultatet e disa parametrave fiziko-kimikë të përgjithshëm në ujërat e lagunave Nartë e Orikum për stacionet e veçanta.

Tabela 4.3: *Parametrat fiziko-kimikë për stacionet e lagunës Nartë e Orikum*

Zona	Stacioni	Parametrat Fiziko Kimikë							
		pH	Pot. redoks mV	Temp ^{0}C	Përcjell mS/cm	TDS mg/L	Kripshm ‰	TSS mg/L	DO mg/L
Laguna Nartë	1	7.75	-55.4	8.9	76.3	37	43.8	117	7.22
	2	7.88	-46.9	9.1	72.5	39.4	45.4	165.3	6.87
	3	7.72	-46.4	9.2	69.3	41.8	42.5	142.9	6.42
	4	7.94	-43.8	8.7	67.8	39.2	41.6	126.8	6.83
	5	8.16	-62.5	9.1	49.6	26.4	39.8	105.2	9.08
Laguna Orikum	10	8.15	-59.8	8.9	24.8	12.35	17.9	42.9	9.8
	11	8.02	-61.7	8.3	31.3	19.22	19.1	42.7	9.5
	12	8.11	-60.4	8.7	30.8	17.43	16.9	33.5	8.7
	13	7.85	-37.2	8.5	22.6	12.16	15.1	21.6	8.1
	14	8.07	-61.3	9.1	29.6	15.33	18.4	34.8	9.2

Studimi i pH, temperaturës, DO dhe potencialit redoks

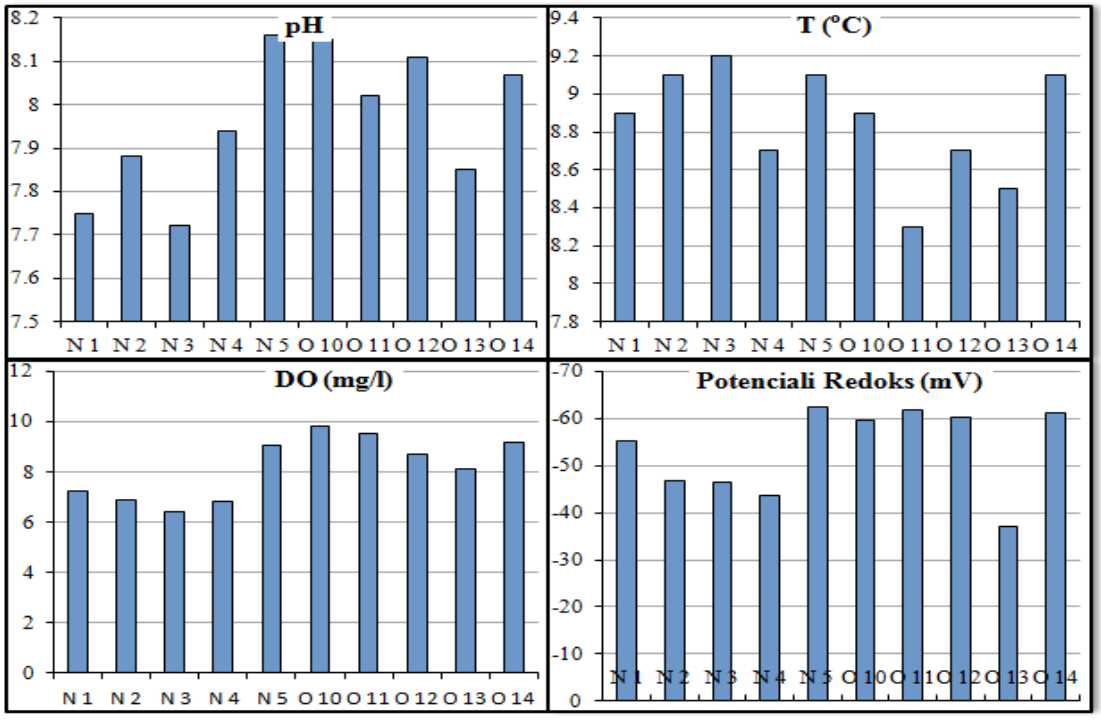


Figura 4.3: *Histograma e vlerave të a) pH, b) temperaturës, c) DO d) potencialit redoks në lagunat Nartë e Orikum*

Në figurën 4.3 janë pasqyruar në trajtën e histogramave, nivelet e matura të pH, temperaturës (^oC), DO (mg/L) dhe potencialit redoks (mV) në mostrat e ujit të lagunave Nartë e Orikum.
Vlerat e pH në mostrat e ujit të marra në dy lagunat rezultuan në nivelet 7.72-8.16, në kufij normalë për ujërat natyrore. Konkretisht vlerat më të ulëta të pH rezultuan në stacionet N1 dhe N3 të lagunës së Nartës, vijuar nga stacioni O13 në lagunën Orikum mesa duket për shkak të shkarkimeve të ujërave urbane në to.
Përsa i përket temperaturës, vlerat e saj luhateshin në intervalin 8.3-9.2^oC, normale për periudhën në të cilën janë marrë mostrat, muaji Shkurt.
Oksigjeni i tretur është një ndër parametrat kryesor të nevojshëm për një cilësi të mirë të ujërave. Ndryshimet kryesore në përmbajtjen e tij në ujëra shkaktohen nga bimësia ujore. Gjatë zhvillimit të procesit të fotosintezës, sasia e DO në ujëra do të rritet ndërsa gjatë procesit të frymëmarrjes së bimëve (harxhohet oksigjen dhe çlirohet CO_2) sasia e DO do të ulet. DO mund të bëhet faktor kritik sidomos në stinën e verës kur për shkak të temperaturave të larta, konsumi i O_2 rritet shumë dhe njëkohësisht tretshmëria në ujë e O_2 pakësohet (Lazo P. *et al*, 2004). Në figurën 4.3c janë pasqyruar rezultatet oksigjenit të tretur (DO) të shprehura në mg/L. Vlerat e DO të matura në mostrat e ujit të marra në stacionet e lagunës së Nartës, kanë rezultuar në nivele më të ulëta sesa vlerat përkatëse në lagunën Orikum. Konkretisht, nivelet më të ulëta kanë rezultuar në stacionet N 3 dhe N 4 (laguna Nartë), ku ka shkarkime të lëngëta urbane (ujëra të bardha e të zeza). Gjendja mund të konsiderohet normale për këtë lagunë, po të kihet parasysh standardi i Republikës së Kinës GB 3097-1997 (Wang B. *et al*.,2011) sipas së cilit niveli i lejuar i DO për ujërat detare është ≥6 mg/L apo standardet e vendosura nga shtete te ndryshme të paraqitura në tabelën 4.2 (sipas këtyre standardeve vlera e lejuar e DO për ujërat detare është ≥5 mg/L).

Përcjellshmëria elektrike, kripshmëria, TDS dhe TSS

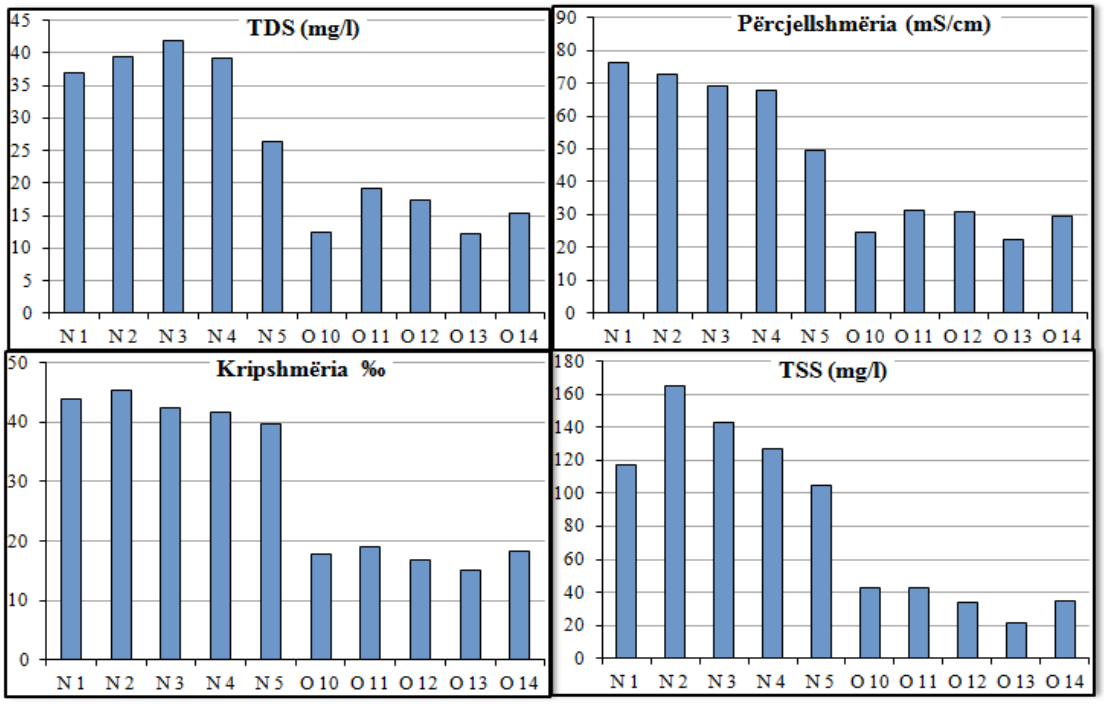


Figura 4.4: *Histogramat e vlerave të a) TDS, b) kripshmërisë, c) përcjellshmërisë elektrike, d) TSS në lagunat Nartë e Orikum*

Në figurën 4.4 janë pasqyruar në trajtën e histogramave vlerat e matura të TDS (të shprehura në mg/L), kripshmërisë (të shprehura në ‰), përcjellshmërisë elektrike (të shprehura në mS/cm) dhe TSS (të shprehura në mg/L) në mostrat ujore të lagunave Nartë e Orikum.
Këto parametra paraqesin pamje të njëjtë përsa i përket përmbajtjes së tyre. Vlerat e tyre në Lagunën e Nartës rezultuan në nivele më të larta, dukuri kjo që shkaktohet nga komunikimi më i pakët i ujit të kësaj lagune me ujin e detit dhe shkallës së lartë të avullimit të ujit. Përsa i përket lagunës së Orikumit, këto parametra rezultuan në nivele më të ulëta sidomos në stacionin O13 (pranë këtij stacioni, ndodhet një burim me ujë të ëmbël) si rezultat i ndikimit të përzierjes me ujërat e ëmbla, të cilat shkaktojnë ulje të kripshmërisë e përcjellshmërisë elektrike.
Në përgjithësi TSS në të gjitha stacionet (me përjashtim të stacionit O13), ka rezultuar në nivele të larta sidomos në lagunën e Nartës (stacioni N2). Kjo shpjegohet me faktin se laguna e Nartës është mjaft e cekët (0.3-1.0 m) dhe mostrat u morën në një periudhë (muaji Shkurt) që në lagunë kishte rryma ujore e dallgëzime. Sidoqoftë këto vlera mund të konsiderohen shqetësuese, sepse turbulenca e lartë e ujërave ndikon në pakësimin e procesit të fotosintezës.

4.2.2.2 Interpretimi i rezultateve eksperimentale të parametrave fiziko-kimikë në Gjirin e Vlorës

Në tabelën 4.4 janë paraqitur vlerat për disa parametra fiziko-kimikë të përgjithshëm të matur në mostrat ujore të Gjirit e Vlorës

Tabela 4.4: *Parametrat fiziko-kimikë në mostrat ujore të Gjirit të Vlorës*

Zona	Stacioni	Parametrat Fiziko Kimikë							
		pH	Pot. redoks mV	Temp ^{0}C	Përcj mS/cm	TDS g/l	Krip ‰	TSS mg/L	DO mg/L
Det	D 6	8.23	-65.3	9.4	56.3	25.2	40.5	110.4	9.26
	D 7	8.09	-61.3	8.9	51.4	27.3	41.3	100.5	9.32
	D 8	8.28	-66.4	9.1	52.8	25.4	39.6	102.7	10.2
	D 9	7.98	-58.7	9.3	54.5	23.9	38.5	109.8	8.98
	D 15	8.26	-65.2	8.9	56.8	22.8	39.2	102.3	10.6

Studimi i pH, temperaturës, DO dhe potencialit redoks

Në histogramat e pasqyruara në figurën 4.5 janë paraqitur vlerat e matura të pH temperaturës (^{o}C), DO (mg/L) dhe potencialit redoks (mV) në mostrat e ujit të Gjirit të Vlorës.
pH në ekosistemet ujore varet nga aktiviteti kimik dhe biologjik i ujit. Siç shihet nga histograma, edhe në Gjirin e Vlorës vlerat e pH në mostrat e ujit të marra në studim, rezultuan në kufijtë normalë për ujërat natyrore, në nivelet që variojnë nga 7.98 në Stacionin D9 (në drejtim të Radhimës) në 8.28 në stacionin D8 (në drejtim të Jonufrës).
Temperatura e matur në mostrat e ujit të Gjirit të Vlorës rezultoi në vlerat 8.9-9.4^{o}C. Duke qenë se mostrat e ujit të detit u morën në muajin Shkurt, rezultatet për temperaturën ishin normale.

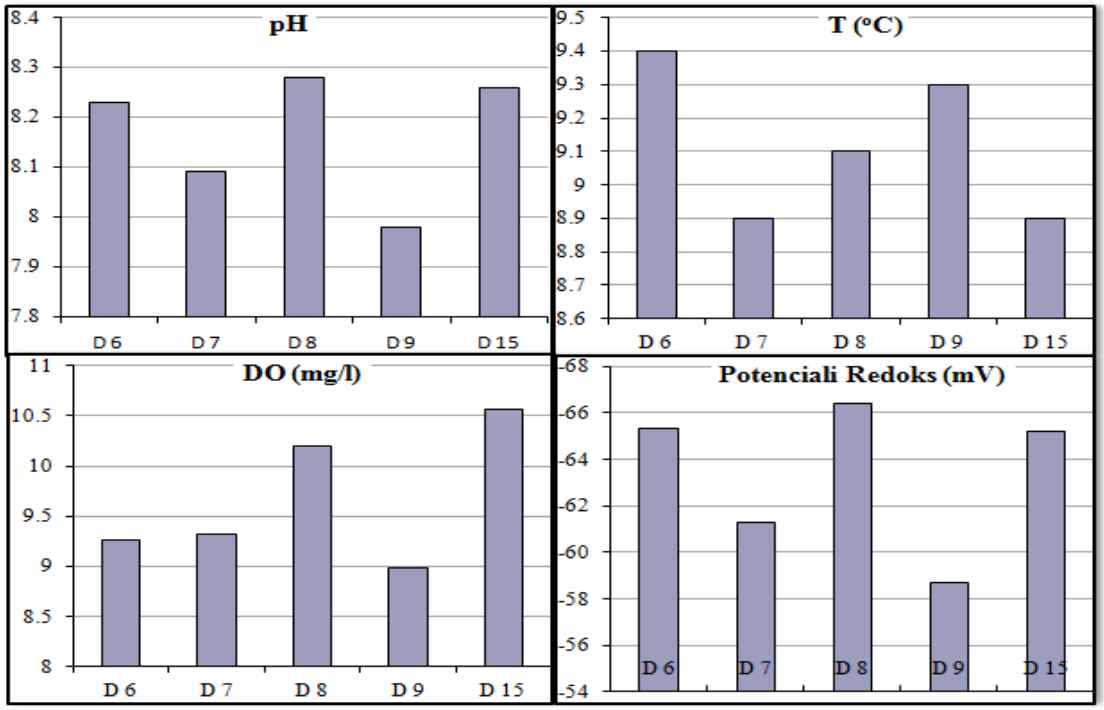


Figura 4.5: *Histograma e vlerave të a) pH b) temperaturës, c) DO d) potencialit redoks në Gjirin e Vlorës*

Në Gjirin e Vlorës niveli i DO së matur luhatej në vlerat 8.98-10.56 mg/L. Sasia më e ulët e oksigjenit të tretur rezultoi në mostrën D9 të marrë në drejtim të Radhimës kurse sasia më e lartë në mostrën D 15 të marrë në drejtim të Orikumit në një distancë më të madhe nga bregu i detit. Në përgjithësi në Gjirin e Vlorës DO ka rezultuar në përmbajtje normale për ujërat detare.

Lënda e ngurtë në pezulli (TSS)

Në figurën 4.6 janë pasqyruar vlerat e matura të TSS (mg/L) në mostrat e ujit të Gjirit të Vlorës.

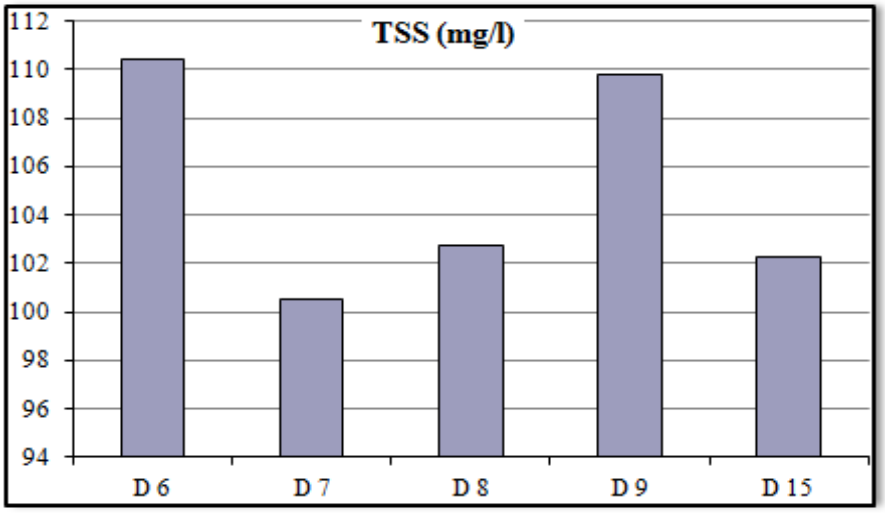


Figura 4.6: *Histograma e vlerave të TSS në Gjirin e Vlorës*

Edhe në mostrat ujore të Gjirit të Vlorës, TSS në të gjitha stacionet, ka rezultuar në nivele më të larta se kufijtë normalë për ujërat natyrore në vlera 100.5-110.4 mg/L. Kjo përmbajtje e lartë e lëndës së ngurtë në pezulli është pasojë e rrymave ujore dhe dallgëzimeve të detit gjatë marrjes së mostrave, duke pasur parasysh edhe periudhën kur u morën mostrat (gjatë muajit Shkurt).

TDS, Përcjellshmëria elektrike dhe Kripshmëria

Në histogramën e paraqitur në figurën 4.7 janë pasqyruar vlerat e TDS (mg/L), përcjellshmërisë elektrike (mS/cm) dhe kripshmërisë (‰) në mostrat e ujit të Gjirit të Vlorës.

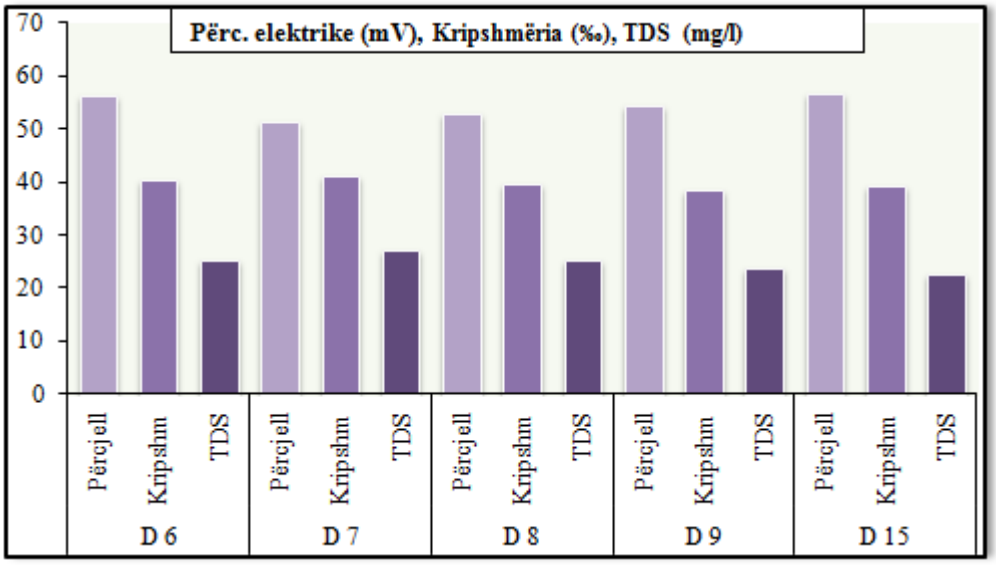


Figura 4.7: *Histograma e vlerave të përcjellshmërisë elektrike, kripshmërisë dhe TDS në Gjirin e Vlorës*

Të gjithë stacionet e Gjirit të Vlorës të marrë në studim, paraqesin pamje të njëjtë përsa i përket përmbajtjes së këtyre parametrave. Përcjellshmëria elektrike rezultoi në nivelet 51.4-56.8 mV, kripshmëria në nivelet 38.5-41.3 ‰ kurse TDS në nivelet 22.8-27.3 mg/L.

4.3 Krahasimi i gjendjes mjedisore të dy sistemeve lagunë e det i hapur të Gjirit të Vlorës, duke u bazuar në disa parametra fiziko-kimikë të tyre

Për studimin e gjendjes mjedisore të Gjirit të Vlorës u morën mostra në dy sisteme të ndryshme, lagunë e det i hapur jo vetëm për të bërë një vlerësim të gjendjes së tyre mjedisore dhe cilësisë së ujërave që ato paraqesin, por edhe për të bërë një krahasim midis këtyre dy sistemeve. Për këtë qëllim, në tabelën 4.5 është bërë një paraqitje e të dhënave të përpunimit statistikor të rezultateve të parametrave fiziko-kimikë duke përdorur programin EXCEL, statistika deskriptive sipas dy sistemeve lagunë e det i hapur. Ndërsa në figurat 4.8 dhe 4.9 janë paraqitur diagramat me vlerat minimale, maksimale dhe mesatare të parametrave fiziko-kimikë dhe për pH, DO dhe TSS. Këto vlera janë krahasuar me normativat e Direktivës së Komitetit Europian CEE 78/659 (EC Fish Directive 44, 2006) për ujërat ciprinide. Për DO rezultatet janë krahasuar

edhe me vlerat e dhëna nga standardi kinez GB 3097-1997 (Wang B. *et al*., 2011) për cilësinë e ujërave detare.

Tabela 4.5: *Përpunimi statistikor i të dhënave për disa parametra fiziko-kimikë të përgjithshëm sipas sistemeve lagunë e det (EXCEL, statistika deskriptive)*

Sistemi		pH	Pot redoks mV	Temp ^{0}C	Përcj.m S/cm	TDS mg/L	Kripsh ‰	TSS mg/L	DO mg/L
Lagunë	Mesat	7.97	-53.54	8.85	47.46	26.029	30.05	83.27	8.172
	Median	7.98	-57.6	8.9	40.45	22.81	29.45	74.05	8.4
	Min	7.72	-62.5	8.3	22.6	12.16	15.1	21.6	6.42
	Maks	8.16	-37.2	9.2	76.3	41.8	45.4	165.3	9.8
Det	Mes	8.168	-63.38	9.12	54.36	24.92	39.82	105.14	9.664
	Median	8.23	-65.2	9.1	54.5	25.2	39.6	102.7	9.32
	Min	7.98	-66.4	8.9	51.4	22.8	38.5	100.5	8.98
	Maks	8.28	-58.7	9.4	56.8	27.3	41.3	110.4	10.56

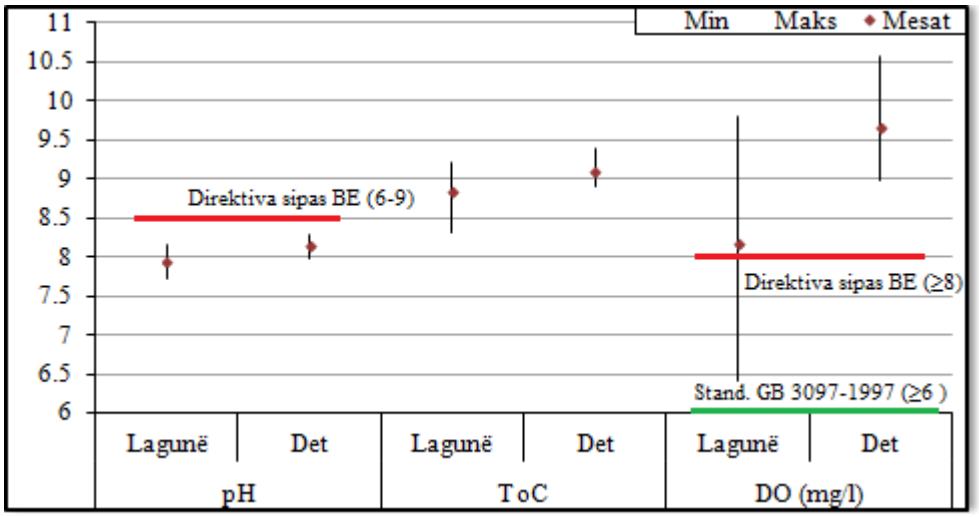


Figura 4.8: *Krahasimi ndërmjet dy sistemeve lagunë e det i hapur, bazuar në rezultatet e pH, T, DO*

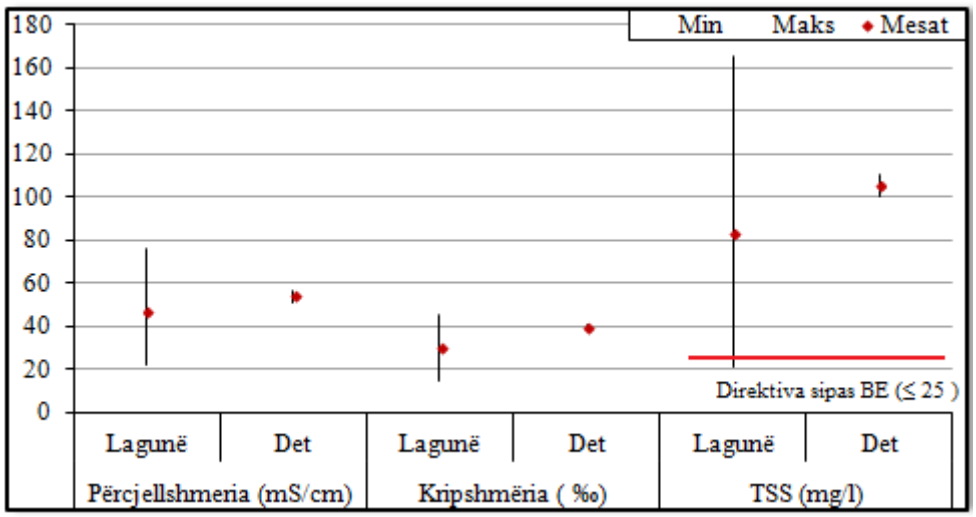


Figura 4.9: *Krahasimi ndërmjet dy sistemeve lagunë e det i hapur, bazuar në rezultatet e përcjellshmërisë elektrike, kripshmërisë, TSS*

Siç shohim edhe nga grafikët, vlerat mesatare të parametrave fiziko-kimikë të përcaktuar kanë rezultuar në nivele më të larta në mostrat e ujit të detit, kjo sepse lagunat janë sisteme gjysmë të mbyllur, me një shkallë të ulët komunikimi me ujin e detit, dhe me thellësi më të ulët se deti. Krahasuar me Direktivat e Komitetit Evropian 78/659 (EC Fish Directive 44, 2006), pH ka rezultuar brenda intervalit të rekomanduar (6-9 për ujërat ciprinide) në të gjitha mostrat e analizuara. Nëse i referohemi nivelit standard të DO të dhënë nga Direktiva 78/659 (EC Fish Directive 44, 2006) e Komitetit Europian (≥8 mg/L të rekomanduar për ujërat ciprinide) si dhe standardi GB 3097-1997 (Wang B. *et al*., 2011) i vendosur nga Republika e Kinës për cilësinë e ujërave detare (≥6 mg/L), ky parametër në vlerën mesatare të tij, ka rezultuar në përmbajtje më të lartë. Bazuar në përmbajtjen mesatare të DO, gjendja mjedisore e zonës në studim ka rezultuar normale dhe e përshtatshme për rritjen e peshkut. TSS në të gjitha stacionet (me përjashtim të stacionit O13), ka rezultuar në nivele më të larta se niveli kufi ≤25 mg/L që jepet nga Direktiva e BE CEE 78/659 (EC Fish Directive 44, 2006). Këto vlera mund të konsiderohen si shqetësuese sepse shkalla e lartë e turbulencës ndikon në zhvillimin normal të procesit të fotosintezës.

4.4 Përcaktimi i nutrientëve (nitrate, nitrite, amonium, fosfate) në mostrat e ujit

4.4.1 Materiale dhe metoda

Marrja e mostrave të ujit, transporti, konservimi dhe analizat kimike të tyre u kryen duke u bazuar në metodat standarde të rekomanduara nga APHA. (*Aneks 2. Pika 2*)

4.4.2 Rezultate dhe Diskutime

4.4.2.1 Interpretimi i rezultateve eksperimentale të nutrientëve në lagunat Nartë e Orikum

Në tabelën 4.6 janë dhënë rezultatet për nutrientët të përcaktuar në ujërat e lagunave Nartë e Orikum për stacionet e veçanta.

Tabela.4.6: *Përmbajtja e nutrientëve në lagunat Nartë e Orikum (mg/L) dhe Direktiva e KE CEE 78/659 (EC Fish Directive 44, 2006) për nutrientët*

Zona	**Stacioni**	**Nutrientët (mg/L)**			
		NO_3^-N	**NO_2^-N**	**NH_4^+-N**	**PO_4^{3-}-P**
Laguna Nartë	N1	0.029	0.012	0.016	0.045
	N2	0.018	0.007	0.018	0.006
	N3	0.02	0.006	0.055	0.006
	N4	0.016	0.007	0.016	< 0.004
	N5	0.019	0.004	0.034	< 0.004
Laguna Orikum	O10	0.07	0.004	0.033	0.006
	O11	0.032	0.02	0.031	0.011
	O12	0.084	0.01	0.04	0.009
	O13	0.029	0.02	0.097	0.004
	O14	0.036	0.02	0.112	0.006
Direktiva CEE 78/659		-	≤ 0.03	≤ 0.2	≤ 0.4

Ndërsa në figurën 4.10 janë pasqyruar histogramat e nivelit të nutrientëve të matur në stacionet e ndryshme. Për të bërë një vlerësim të gjendjes mjedisore të dy lagunave në lidhje me përmbajtjen e nutrientëve në to, rezultatet janë krahasuar me përqendrimet maksimale të lejuara (për nutrientët), të dhëna në Direktivën e BE CEE 78/659 (EC Fish Directive 44, 2006) për ujërat ciprinide.

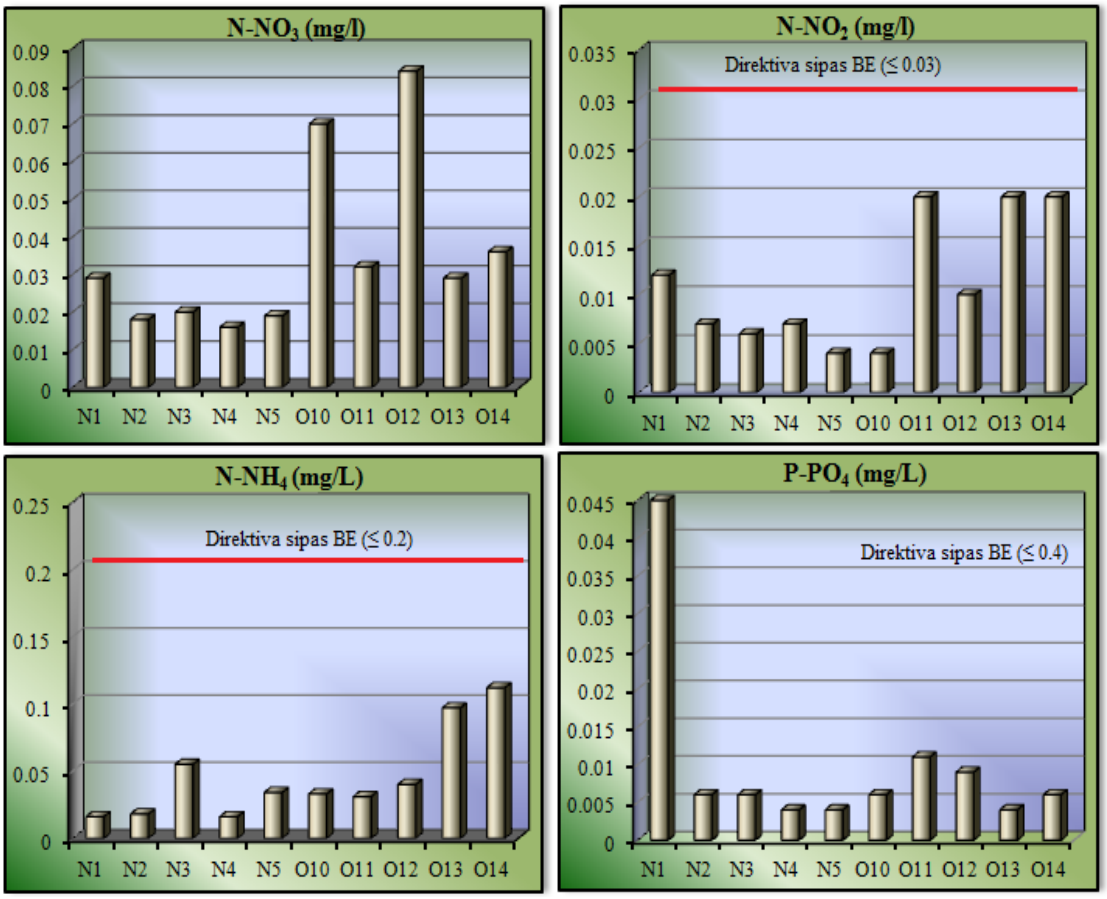


Figura 4.10: *Histogramat e vlerave të a) Nitrateve, b) Nitriteve, c) Amoniumit, d) Fosfateve në lagunat Nartë e Orikum*

Siç mund të shihet edhe nga grafikët e paraqitur në figurën 4.10, *përqendrimet e nitrateve* në të gjitha mostrat e analizuara varionin në nivelet 0.016-0.084 mg/L. Në lagunën e Orikumit rezultoi një përmbajtje më e lartë e nitrateve sidomos në stacionin O 12. Kjo mund të shkaktohet nga shkarkimet e ujërave të zeza, mbetjet bujqësore e blegtorale etj. Përmbajtja e lartë e nitrateve në laguna mund të mos konsiderohet kritike duke qenë se janë nutrienti kryesor i biotës ujore dhe zhvillimi intensiv i saj shkakton zvogëlimin e shpejtë të nitrateve.

Nitritet ($N\text{-}NO_2^-$) ndodhen në ujërat natyrore si një komponim i ndërmjetëm nga reduktimi mikrobial i nitrateve ose nga oksidimi i amoniumit. Gjithashtu burime të nitriteve mund të jenë fitoplanktoni dhe shkarkimet e ujërave të zeza (Lazo P. *et al*, 2004). Përmbajtja e nitriteve varionte nga 0.004-0.02 mg/L, ku në lagunën e Orikumit rezultoi një përmbajtje më e lartë e tyre pothuajse në të gjitha stacionet e marra në studim. Vlerat maksimale rezultuan në stacionet O11, O13, O14. Sipas Direktivës së KE CEE 78/659, përqendrimi maksimal i lejuar i nitriteve në ujërat ciprinide është ≤ 0.03 mg/L dhe krahasuar me këtë normativë, nitritet rezultuan në nivel mjaft më të ulët në të gjitha stacionet e marra në studim.

Përsa i përket *amoniumit* mund të themi se nivelet e larta të tij janë tregues shumë i mirë i shkarkimeve të ujërave të zeza dhe mbeturinave të lëngëta të bagëtive. Në mostrat e marra për analizë, përqendrimi i amoniumit varionte nga 0.016-0.112 mg/L ku përmbajtja më e lartë rezultoi në lagunën e Orikumit (stacioni O14) dhe më e ulët në stacionet N1 e N4. Sipas Direktivës CEE 78/659, përqendrimi maksimal i lejuar i amoniumit në ujërat ciprinide është ≤ 2 mg/L dhe krahasuar me këtë kufi amoniumi rezultoi në përmbajtje mjaft më të ulët në të gjitha stacionet e marra në studim.
Fosfatet në përgjithësi rezultuan në nivele shumë të ulëta në të gjitha stacionet; në vlera që varionin në intervalin 0.004-0.045 mg/L me përjashtim të Stacionit N1, në të cilin përmbajtja e fosfateve rezultoi më e lartë se në stacionet e tjera. Kjo përmbajtje më e lartë ka burim mbetjet urbane. Megjithatë, këto vlera janë shumë më të ulëta sesa normativat e dhëna për nivelin e tij në ujëra (përqendrimi maksimal i lejuar për fosfatet sipas Direktivës CEE 78/659 është ≤0.4 mg/L).
Duke u bazuar në nivelet përgjithësisht të ulëta të fosfateve, mund të arrijmë në përfundimin se fosfatet përbëjnë elementin kufizues për eutrofikimin e lagunave, sepse përqendrimet e fosfateve të tretshme përcaktojnë shpejtësinë e përgjithshme të procesit të fotosintezës dhe zhvillimit të algave. Prandaj, duhet bërë kujdes në monitorimin e vazhdueshëm të niveleve të fosfateve në lagunë dhe pakësimin e shkarkimeve të fosfateve (nga ujërat e zeza, plehrat fosfatike dhe detergjentët).

4.4.2.2 Interpretimi i rezultateve eksperimentale të nutrientëve në Gjirin e Vlorës

Rezultatet e nutrientëve të përcaktuar në mostrat ujore të Gjirit të Vlorës janë paraqitur në tabelën 4.7.

Tabela 4.7: *Përmbajtja e nutrientëve në Gjirin e Vlorës (mg/L) dhe Direktiva e KE CEE 78/659 (EC Fish Directive 44, 2006) për nutrientët*

Zona	**Stacioni**	**Nutrientët (mg/L)**			
		NO_3^--N	**NO_2^--N**	**NH_4^+-N**	**PO_4^{3-}-P**
Gjiri Vlorës	D 6	0.032	0.009	0.087	0.005
	D 7	0.054	0.006	0.049	0.004
	D 8	0.023	0.004	0.014	0.004
	D 9	0.042	0.006	0.019	0.004
	D 15	0.018	0.005	0.024	0.004
Direktiva CEE 78/659		-	≤ 0.03	≤ 0.2	≤ 0.4

Vlerat janë dhënë në mg/L dhe janë ilustruar edhe në histogramat e paraqitura në figurën 4.11. Për të bërë një vlerësim të gjendjes mjedisore të Gjirit të Vlorës në lidhje me përmbajtjen e nutrientëve në to, këto vlera janë krahasuar me normativat e dhëna në Direktivën e BE CEE 78/659 (EC Fish Directive 44, 2006) për ujërat ciprinide.

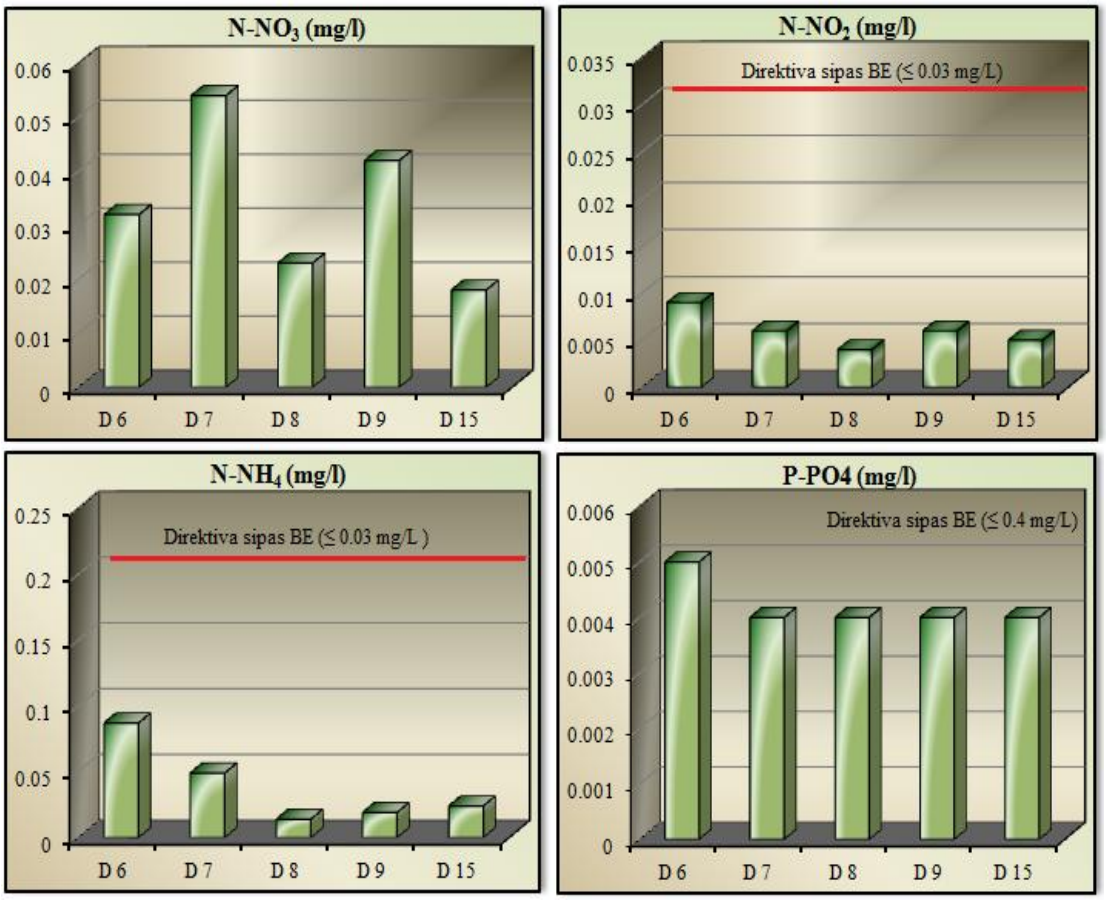


Figura 4.11: *Histogramat e vlerave të a) Nitrateve, b) Nitriteve, c) Amoniumit, d) Fosfateve në Gjirin e Vlorës*

Përmbajtja e *nitrateve* në mostrat ujore të marra në pesë stacionet e Gjirit të Vlorës varionte në intervalin 0.018-0.054 mg/L. Niveli më i lartë rezultoi në stacionin D7 (në drejtim të kampit të pionierëve), kjo mund të jetë për shkak të shkarkimit të ujërave të zeza dhe mbetjeve të tjera të lëngëta urbane por mund të gjenden edhe për shkak të burimeve natyrore të nitrateve (Bellingham K., http://www.stevenswater.com), megjithëse faktori i dytë duhej të reflektohej edhe në stacionet e tjera të marra në studim.

Nitritet (NO_2^--N) në ujin e detit gjenden si një komponim i ndërmjetëm që përftohet nga reduktimi mikrobial i nitrateve ose oksidimi i amoniumit. Një tjetër burim i nitriteve mund të jenë shkarkimet e ujërave urbane. Siç mund të shihet, niveli i nitriteve varionte midis një minimumi prej 0.004 mg/L në stacionin D8 (Jonufër) dhe maksimumi prej 0.009 mg/L në stacionin D6 (në drejtim të uzinës së Sodë-PVC). Niveli i ulët i nitriteve tregon se mund të jenë reduktuar deri në amonium.

Edhe në Gjirin e Vlorës, *amoniumi* rezultoi në nivele më të larta se komponimet e tjera të azotit të përcaktuara në mostrat e marra në studim. Përmbajtja e joneve amonium varionte në vlerat 0.014-0.087 mg/L, ku nivelet më të larta rezultuan në veri të Gjirit të Vlorës, pranë zonave të banuara, konkretisht në stacionin D6 (në drejtim të uzinës së Sodë-PVC) dhe D7 (në drejtim të kampit të pionierëve).

Fosfatet edhe në Gjirin e Vlorës rezultuan në përmbajtje mjaft të ulët, në nivele ≤ 0.005 mg/L. Kjo tregon një nivel të ulët të fosfateve në shkarkimet urbane dhe bujqësore. Përmbajtja më e lartë e fosfateve rezultoi në stacionin D6 (në drejtim të uzinës së Sodë-PVC) dhe me e ulët në stacionet D9 (Jonufër) dhe D15 (Orikum).

4.5 Krahasimi i gjendjes mjedisore të dy sistemeve lagunë e det i hapur të Gjirit të Vlorës, duke u bazuar në përmbajtjen e nutrientëve

Përcaktimi i nutrientëve në dy sisteme: lagunë (Nartë e Orikum) e det (Gjiri i Vlorës) u krye jo vetëm për një vlerësim të gjendjes së tyre mjedisore dhe cilësisë së ujërave por edhe për një krahasim midis këtyre dy sistemeve. Për këtë qëllim në tabelën 4.8 është bërë një paraqitje e të dhënave të përpunimit statistikor të rezultateve të përftuara për nutrientët duke përdorur programin EXCEL, statistika deskriptive sipas dy sistemeve lagunë e det i hapur.

Tabela 4.8: *Përpunimi statistikor i rezultateve të nutrientëve sipas sistemeve lagunë e det (EXCEL, statistika deskriptive)*

Sistemi		$N\text{-}NO_3^-$ *(mg/L)*	$N\text{-}NO_2^-$ *(mg/L)*	$N\text{-}NH_4^+$ *(mg/L)*	$P\text{-}PO_4^{3-}$ *(mg/L)*
Lagunë	Mesatare	0.0353	0.011	0.0452	0.0101
	Median	0.029	0.0085	0.0335	0.006
	Minimum	0.016	0.004	0.016	0.004
	Maksimum	0.084	0.02	0.112	0.045
Det	Mesatare	0.0338	0.006	0.0386	0.0042
	Median	0.032	0.006	0.024	0.004
	Minimum	0.018	0.004	0.014	0.004
	Maksimum	0.054	0.009	0.087	0.005

Në grafikun e dhënë në figurën 4.12 janë paraqitur vlerat minimale, maksimale dhe mesatare të nutrientëve në dy sistemet lagunë e det të Gjirit të Vlorës.

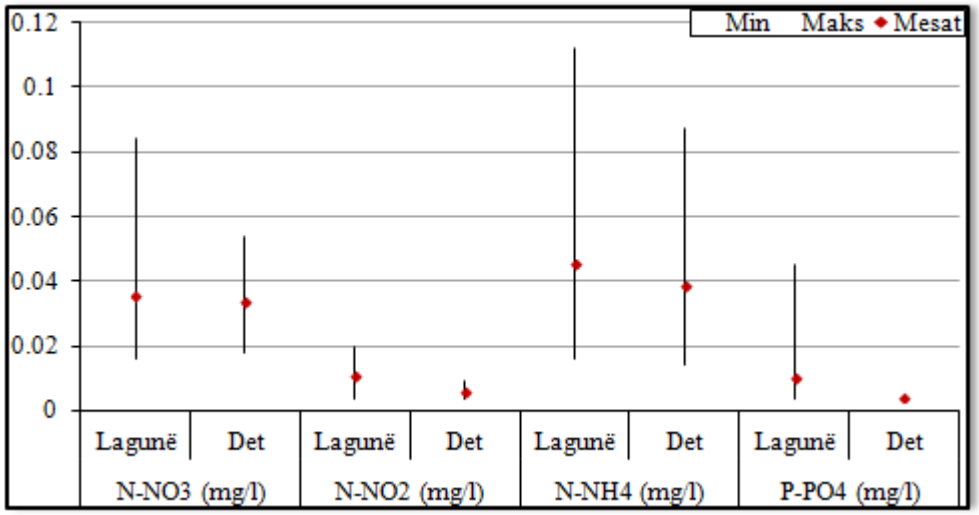


Figura 4.12: *Krahasimi i rezultateve të nutrientëve (nitrate, nitrite, amonium, fosfate) në dy sistemet, lagunë e det i hapur*

Në përgjithësi nutrientët, si në vlerat minimale ashtu edhe në ato maksimale e mesatare, kanë rezultuar në përmbajtje më të lartë në mostrat e ujit të lagunave, duke qenë se lagunat janë sisteme gjysmë të mbyllura, me një shkallë të ulët komunikimi me ujin e detit. Krahasuar me kufijtë e përqendrimit maksimal të lejuar të nitriteve, amoniumit dhe fosfateve në ujërat ciprinide të dhëna nga Direktiva CEE 78/659 e Bashkimit Europian (respektivisht ≤0.03 mg/L, ≤0.2 mg/L dhe < 0.4 mg/L), nutrientët

në Gjirin e Vlorës dhe dy lagunat Nartë e Orikum kanë rezultuar në përmbajtje normale, çka e bën këtë zonë të përshtatshme për kultivimin e peshkut.
Bazuar në rezultatet për nutrientët inorganikë, shihet se Gjiri i Vlorës në përgjithësi karakterizohet nga kushte oligotrofike.

4.6 Analiza multivariable

Analizimi i mostrave bën të mundur përftimin e një informacioni të gjerë për shkak të numrit të madh të rezultateve dhe analizimi i secilës prej vlerave është i vështirë. Për këtë arsye është i nevojshëm një reduktim i informacionit duke përdorur metoda statistikore. Si të tilla u përdorën metodat e analizimit në grupe të variablave, ku si variabla ishin stacionet apo elementët e përcaktuar. Si metodë e dytë mjaft e rëndësishme e trajtimit të rezultateve u përdor analiza faktoriale, e cila bën të mundur evidentimin e faktorëve që ndikojnë në gjendjen mjedisore të sistemit ujor që ne po studiojmë.

4.6.1 Analiza në grupe e stacioneve dhe elementeve (Cluster analysis)

4.6.1.1 Analiza në grup për stacionet e marrjes së mostrave

Analiza Cluster u krye duke përdorur programin kompjuterik MINITAB 15. Me anën e kësaj metode, u arrit ndarja në grupe e stacioneve të marrjes së mostrave sipas ngjashmërisë së gjendjes së tyre mjedisore, bazuar në vlerat e parametrave të marrë në studim për çdo stacion.

Cluster Analysis of Observations: pH, Pot. Redox , DO, T, Përcj. mS/cm, ...
Euclidean Distance, Complete Linkage,

Amalgamation Steps

Step	Number of clusters	Similarity level	Distance level	Clusters joined		New cluster	Number of obs. in new cluster
1	14	97.8962	3.320	12	14	12	2
2	13	96.8508	4.969	8	15	8	2
3	12	96.5319	5.472	5	7	5	2
4	11	95.3884	7.276	6	9	6	2
5	10	94.2225	9.116	5	8	5	4
6	9	93.8225	9.747	10	11	10	2
7	8	92.4108	11.974	5	6	5	6
8	7	92.1663	12.360	10	12	10	4
9	6	89.4660	16.621	3	4	3	2
10	5	81.7821	28.745	1	3	1	3
11	4	78.1459	34.482	10	13	10	5
12	3	68.7702	49.276	1	2	1	4
13	2	55.0910	70.859	1	5	1	10
14	1	0.0000	157.784	1	10	1	15

Distances Between Cluster Centroids

	Cluster1	Cluster2	Cluster3	Cluster4	Cluster5
Cluster1	0.000	36.568	36.1256	106.027	124.481
Cluster2	36.568	0.000	66.9656	139.483	157.784
Cluster3	36.126	66.966	0.0000	74.862	96.954
Cluster4	106.027	139.483	74.8619	0.000	30.168
Cluster5	124.481	157.784	96.9536	30.168	0.000

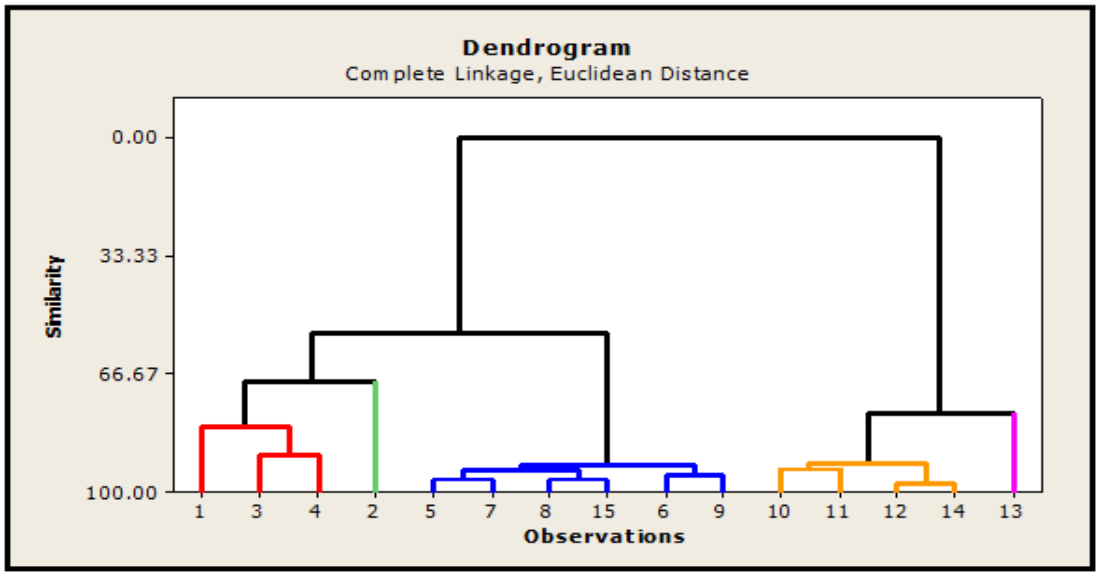


Figura 4.13: *Grupimi i stacioneve sipas ngjashmërisë së shpërndarjes së elementëve*

Nga rezultatet grafike të përpunimit statistikor (dendograma në figurën 4.13) dallojmë se stacionet sipas ngjashmërisë se tyre janë klasifikuar në pesë grupe.

Grupi 1 përfshin stacionet N1, N3 dhe N4 me ngjashmëri më të madhe se 80%. Kjo lidhet me karakteristikat e përbashkëta të këtyre stacioneve përsa i përket vlerave të parametrave fiziko-kimikë të tyre. Mendoj se karakteristikë e përbashkët e këtyre stacioneve në lagunën e Nartës është cektësia e lagunës (0.3-1.0 m) si dhe shkarkimet e lëngëta urbane (ujëra të bardha e të zeza). Referuar standardeve për vlerat e lejuara të parametrave fiziko-kimikë, gjendja e këtyre stacioneve konsiderohet normale.
Grupi 2 përfshin stacionin N2 të lagunës së Nartës në afërsi të kanaleve të drenazhimit të fushës së Panajasë dhe të kodrave rreth Bestrovës dhe Kërkovës. Gjithsesi, edhe ky stacion grupohet në të njëjtin grup me stacionet e tjera të lagunës së Nartës me një ngjashmëri prej 70%.
Grupi 3 përfshin stacionin N5, i cili ndodhet në kanalin komunikues të lagunës së Nartës me detin si dhe stacionet D6, D7, D8, D9 e D15, të cilat ndodhen në Gjirin e Vlorës dhe paraqesin të njëjtën gjendje mjedisore. Këto stacione të cilat ndodhen në det, paraqesin një ngjashmëri mbi **95%**. Burimet e mundshme të ndotjes së Gjirit të Vlorës janë shkarkimet e ujërave të zeza e të bardha të zonave urbane përreth, trafiku detar etj.
Grupi 4 përfshin stacione, të cilat ndodhen në lagunën e Orikumit, konkretisht O10, O11, O12 dhe O14. Karakteristikë e përbashkët e këtyre stacioneve në lagunën e Orikumit, është se shfaqin një gjendje mjaft të mirë referuar parametrave fiziko-kimikë. Nutrientët rezultuan në përmbajtje më të lartë krahasuar me zonat e tjera në studim, kjo mund të shkaktohet nga shkarkimet e ujërave të zeza, mbetjet bujqësore e blegtorale etj.
Grupi 5 përfshin stacionin O13 (në pjesën jug-perëndimore të lagunës), ujërat e të cilit përzihen me ujërat një burimi me ujë të ëmbël që vjen nga zona e quajtur Kisha e Marmiroit. Për rrjedhojë, ky stacion karakterizohet nga një kripshmëri e ulët dhe parametra fiziko-kimikë e nutrientë në nivele normale. Gjithsesi, edhe ky stacion grupohet në të njëjtin grup me stacionet e tjera të lagunës së Orikumit, me një ngjashmëri rreth 80%.

4.6.1.2 Analiza në grupe e parametrave fiziko-kimikë dhe nutrientëve

Në këtë rast, pas përpunimit statistikor, parametrat fiziko-kimikë dhe nutrientët janë grupuar sipas ngjashmërisë së shpërndarjes së tyre në stacionet e marrjes së mostrave. Duke parë nivelet e ngjashmërisë mund të përcaktohen parametrat që përbëjnë problem. Nga përpunimi statistikor u përftua informacioni më poshtë dhe dendograma e paraqitur në figurën.4.14.

Cluster Analysis of Variables: pH, Pot. Redox, T, Percj. mS/cm, ... nw

Correlation Coefficient Distance, Complete Linkage,

Amalgamation Steps

Step	Number of clusters	Similarity level	Distance level	Clusters joined		New cluster	Number of obs. in new cluster
1	11	97.8794	0.04241	6	7	6	2
2	10	97.0365	0.05927	4	6	4	3
3	9	93.0344	0.13931	1	8	1	2
4	8	92.2262	0.15548	4	5	4	4
5	7	79.8572	0.40286	10	11	10	2
6	6	65.7681	0.68464	3	4	3	5
7	5	64.5779	0.70844	1	9	1	3
8	4	55.9390	0.88122	2	10	2	3
9	3	43.3231	1.13354	3	12	3	6
10	2	18.1695	1.63661	2	3	2	9
11	1	9.8372	1.80326	1	2	1	12

Final Partition

Cluster 1: pH, DO (mg/L);
Cluster 2: Pot. Redox (mV);
Cluster 3: T (°C)
Cluster 4: Përcj. (mS/cm), TDS (mg/L), Kripshm (‰), TSS (mg/L)
Cluster 5: N-NO_3 (mg/L);
Cluster 6: N-NO_2 (mg/L);
Cluster 7: N-NH_4 (mg/L);
Cluster 8: P-PO_4 (mg/L)

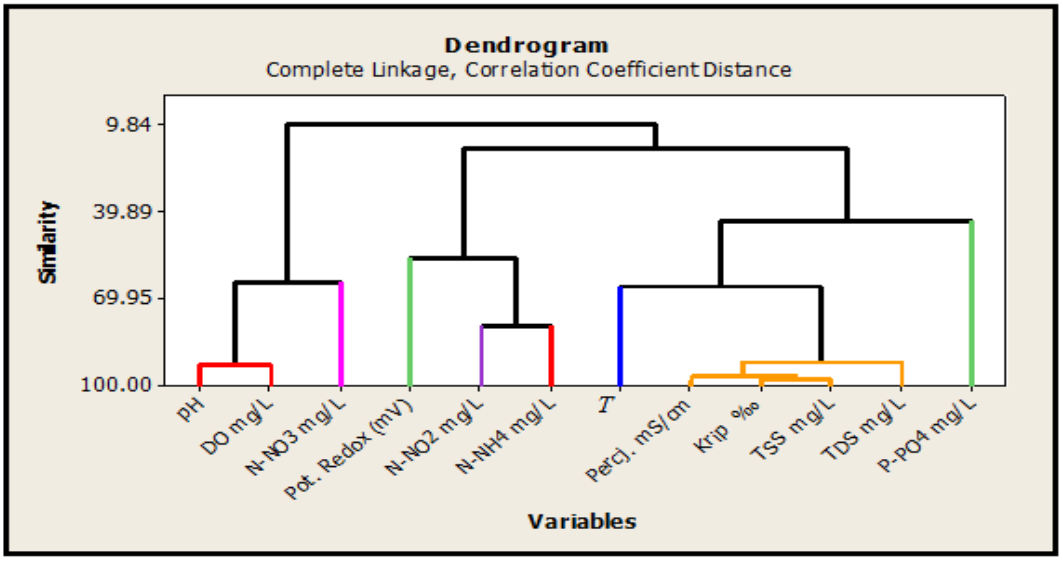


Figura 4.14: *Grupimi i parametrave sipas ngjashmërisë së shpërndarjes në stacione*

Bazuar në ngjashmërinë e shpërndarjes së parametrave fiziko-kimikë dhe nutrientëve në mostrat e ujit të marra në studim, rezultoi se këto parametra ndahen në 8 grupe, të cilat në dendogramën e dhënë në figurën 4.14 janë paraqitur me ngjyra të ndryshme.

Grupi 1 përshin parametrat pH dhe DO dhe siç mund të shihet edhe nga dendograma më sipër, paraqesin një ngjashmëri mbi 90%. Mendoj se karakteristikë e përbashkët e këtyre parametrave të cilësisë së ujit, është ndryshimi i tyre sipas një cikli ditor, i cili lidhet me intensitetin e zhvillimit të fotosintezës. I vetmi burim i oksigjenit të tretur në ujë është nëpërmjet ajrit dhe përmbajtja e tij në ujë ulet me rritjen e temperaturës. DO përdoret nga organizmat ujorë për të rregulluar metabolizmin dhe çlirohet në trajtën e CO_2 (nëpërmjet frymëmarrjes gjatë natës). Ky i fundit, përdoret nga bimët fotosintetike gjatë zhvillimit të fotosintezës për të prodhuar oksigjen brenda ujit (gjatë ditës). Një pjesë e oksigjenit konsumohet nga organizmat ujorë dhe një pjesë kthehet në atmosferë.
Në të njëjtën mënyrë si DO edhe pH ka një model ditor ndryshimi, i cili lidhet me intensitetin e zhvillimit të fotosintezës. Kjo ndodh sepse CO_2 është i nevojshëm për fotosintezën dhe prodhohet nëpërmjet frymëmarrjes gjatë natës. Duke qenë se gjithë organizmat marrin frymë, prodhohet vazhdimisht CO_2, i cili është acid dhe në këtë mënyrë ul pH e ujit. Në pH të ulëta CO_2 bëhet edhe forma kryesore e karbonit dhe sasia e bikarbonateve dhe karbonateve do të ulet. Konsumi i CO_2 gjatë fotosintezës shkakton rritjen e vlerave të pH sidomos gjatë pasdites, ndërsa grumbullimi i CO_2 gjatë natës shkakton ulje të pH (http://neospark.com).
Pra si rezultat i zhvillimit të procesit të fotosintezës, rritet sasia e DO së tretur në ujë dhe rriten gjithashtu edhe vlerat e pH. Në këtë mënyrë, mostrat ujore të marra në lagunën e Orikumit dhe në det kanë shfaqur vlera më të larta të DO dhe të pH.

Grupi 2 përfshin temperaturën, një parametër mjaft i rëndësishëm i cilësisë së ujërave. Në të gjithë stacionet e studiuara temperatura ka rezultuar në vlera të ulëta dhe afërsisht konstante për shkak edhe të periudhës dhe kushteve të marrjes së mostrave. Një numër i konsiderueshëm parametrash janë të lidhur me temperaturën. Kështu me grupin 4, i cili përfshin TSS, TDS, kripshmërinë dhe përcjellshmërinë elektrike, ky grup shfaq një ngjashmëri prej rreth 70%. Përveç këtyre parametrave temperatura ndikon edhe në vlerat e DO (rritja e temperaturës ul sasinë e DO në ujë).

Grupi 3 përfshin potencialin redoks, i cili ka të bëjë me aktivitetin ose fuqinë e oksiduesve dhe reduktuesve në ujë. Vlerat negative që kanë rezultuar gjatë përcaktimit të potencialit redoks në mostrat ujore të të gjithë stacioneve të marrë në studim, tregojnë për vetitë reduktuese të ujërave. Gjatë procesit të fotosintezës, komponimet organike që përmbajnë karbon, azot dhe squfur do të reduktohen (Keith Bellingham, http://www.stevenswater.com). Ky parametër ka shfaqur një ngjashmëri rreth 55% me grupet 6 edhe 7, përkatësisht të nitriteve dhe amoniumit, duke qenë se kushtet reduktuese të ujërave nuk lejojnë oksidimin e amoniumit deri në nitrite e nitrate dhe reduktojnë këto të fundit deri në jone amonium.

Grupi 4 përfshin përcjellshmërinë elektrike, kripshmërinë, TSS dhe TDS. Të gjithë parametrat e këtij grupi paraqesin një ngjashmëri të konsiderueshme, mbi 90%. Në stacionet e marra në studim këto parametra paraqesin të njëjtën pamje në lidhje me vlerat e rezultuara. Përcjellshmëria elektrike shpesh mund të përdoret për të shprehur kripërat e tretura, mineralet nga uji i shiut apo burime të tjera, por mund të përdoret edhe për matjen e TDS apo kripshmërisë (kripshmëria i referohet pranisë së joneve

inorganike të tretura në ujë si: Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^{+}, Na^{+}, Cl^{-}, SO_4^{2-}, HCO_3^{-} ,CO_3^{2-}) (Keith Bellingham, http://www.stevenswater.com).
Kjo mendoj se është arsyeja për ngjashmërinë që ekziston midis këtyre parametrave. Lëndët e ngurta të tretura dhe në suspension (TDS dhe TSS) janë parametra mjaft të rëndësishëm në jetën ujore duke qenë se ndikojnë në uljen e intensitetit të fotosintezës, sasisë së DO, rritjen e turbiditetit si dhe rritjen e temperaturës së ujit. Burimet kryesore të TSS (kryesisht me natyrë njerëzore) përfshijnë baltën, bimët e kalbëzyera dhe kafshët, erozionin, mbetjet industriale, ujërat e zeza etj. Ndërsa TDS (ku përfshihen materialet e tretura në ujë si: bikarbonatet, sulfatet, fosfatet, nitratet, Ca, Mg, Na, jonet organike, etj.) varen nga shkarkimet urbane dhe plehrat, ujërat e zeza dhe gropat septike, erozioni, bimët e kalbëzyera dhe kafshët dhe karakteristikat gjeologjike të zonës (PHILMINAQ, http://www.aquaculture.asia).

Grupi 5: përfshin vetëm jonet nitrate, të cilët përbëjnë edhe komponimin e azotit që gjendet në sasi më të madhe në zonën e marrë në studim. Burimet natyrore të nitrateve janë shkëmbinjtë vullkanikë, kalbëzimi i bimëve dhe mbetjet e kafshëve. Niveli i nitrateve mbi 5 mg/L në ujërat natyrore tregon ndotje nga burimet humane ku si të tilla përmendim: plehrat, mbetjet e bagëtive, shkarkimet urbane, gropat septike dhe ujërat e zeza (Keith Bellingham, http://www.stevenswater.com). Bazuar në nivelin e rezultuar të nitrateve në lagunat Nartë e Orikum dhe në Gjirin e Vlorës, mendoj se në përgjithësi kanë origjinë natyrore me përjashtim të disa stacioneve si D7 (në drejtim të kampit të pionierëve) dhe O 12 (në pjesën jugore të lagunës Orikum) në të cilat mund të kenë edhe natyrë humane. Nitratet kanë një ngjashmëri rreth 60% me parametrat e grupit të parë që do të thotë se ndikojnë në zhvillimin e procesit të fotosintezës me të cilën janë të lidhura pH dhe DO. Konkretisht, nivelet e larta të nitrateve shkaktojnë eutrofikimin, i cili nxit rritjen e algave dhe ul sasinë e oksigjenit të tretur në ujë.

Grupi 6 përfshin nitritet, të cilat në ujërat natyrore gjenden si një produkt i ndërmjetëm i oksidimit të amoniakut apo joneve amonium deri në nitrate. Një tjetër burim i nitriteve mund të jenë shkarkimet e ujërave urbane. Niveli i ulët i nitriteve si në mostrat e marra në të dy lagunat dhe në det të hapur, tregon se mund të jenë reduktuar deri në amonium. Kjo është një arsye, që këtë parametër e bën të ngjashëm me jonet amonium, të cilat përfshihen në grupin 7. Këto dy grupe shfaqin një ngjashmëri mbi 75% me njëri tjetrin.

Grupi 7 përfshin jonet amonium dhe nivelet e larta të tij janë tregues shumë i mirë i shkarkimeve të ujërave të zeza dhe mbeturinave të lëngëta të bagëtive. Në mostrat e marra për analizë, NH_4^{+}-N ka rezultuar në përmbajtje më të lartë se komponimet e tjera të azotit. Kjo ndodh sepse kushtet reduktuese të ujërave të zonave në studim nuk favorizojnë oksidimin e amoniumit deri në nitrite e nitrate.

Grupi 8 përfshin fosfatet (PO_4^{3-}-P), të cilat janë nutrienti në përmbajtje më të ulët dhe paraqesin një ngjashmëri të ulët (<50%) me pjesën tjetër të parametrave të analizuar në stacionet e marra në studim. Fosfatet në përgjithësi kanë tretshmëri dhe volatilitet të ulët dhe gjatë veprimit me Na dhe Ca formojnë kripëra, të cilat depozitohen në sedimente. Jonet fosfate në ujërat natyrore gjenden në trajtë të jonizuar, kripërash, trajtë organike ose në trajtë grimcash. Rrallë herë mund të shfaqen përqendrime të larta të PO_4^{3-}-P sepse me të hyrë në sistemin ujor, menjëherë merren nga bimët. Në përgjithësi fosfori është një element esencial për organizmat e gjallë. Gjithsesi rritja e përqendrimit të PO_4^{3-}-P shkakton lulëzim të algave (eutrofikimin) (Keith Bellingham, http://www.stevenswater.com). Ndër burimet kryesore të tyre përmendim shkarkimet

e ujërave të zeza, detergjentët, plehrat, shkarkimet industriale dhe materialet sintetike të cilat përmbajnë organofosfate si insekticidet.

4.6.2 Analiza Faktoriale

Për të studiuar faktorët e ndotjes së ujërave detare të Gjirit të Vlorës e dy lagunave Nartë e Orikum, u përdor analiza faktoriale bazuar në ndikimin e vlerave të parametrave fiziko-kimikë të veçantë apo përqendrimeve të nutrientëve në secilin faktor. Rezultatet përkatëse jepen më poshtë.

Factor Analysis: pH, Pot. Redox, T, Percj. mS/cm, TDS mg/L, Krip ‰, TSS mg/L..

Principal Component Factor Analysis of the Correlation Matrix
Rotated Factor Loadings and Communalities
Varimax Rotation

Variable	Factor1	Factor2	Factor3	Factor4	Factor5	Factor6	Factor7
pH	-0.109	0.871	-0.099	-0.337	-0.074	-0.127	-0.147
Pot. Redox	0.013	-0.937	0.050	-0.117	-0.208	0.129	-0.075
T	0.411	0.133	0.112	-0.089	0.889	0.002	-0.046
Percj. mS/cm	0.899	-0.194	-0.195	0.205	0.172	0.185	-0.012
TDS mg/L	0.868	-0.379	-0.171	0.112	0.042	0.135	-0.006
Krip ‰	0.918	0.019	-0.173	0.048	0.236	0.207	-0.096
TSS mg/L	0.893	-0.169	-0.238	-0.039	0.266	0.189	-0.030
DO mg/L	-0.381	0.891	-0.025	-0.139	0.024	0.017	-0.040
N-NO3 mg/L	-0.438	0.161	-0.040	0.041	0.005	-0.882	-0.033
N-NO2 mg/L	-0.503	-0.210	0.504	0.253	-0.353	0.170	0.480
N-NH4 mg/L	-0.370	-0.097	0.905	-0.125	0.135	0.013	0.025
P-PO4 mg/L	0.121	-0.136	-0.076	0.976	-0.077	-0.036	0.035
Variance	4.1252	2.7571	1.2590	1.2470	1.1467	0.9721	0.2748
% Var	0.344	0.230	0.105	0.104	0.096	0.081	0.023

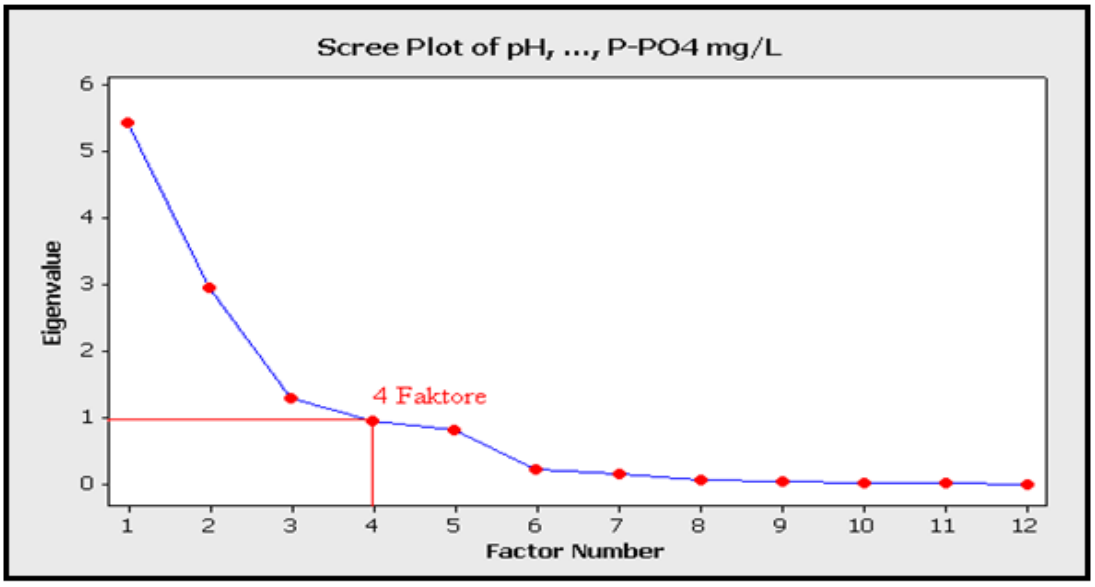


Figura 4.15: *Scree plot e parametrave pH....PO_4^{3-}P*

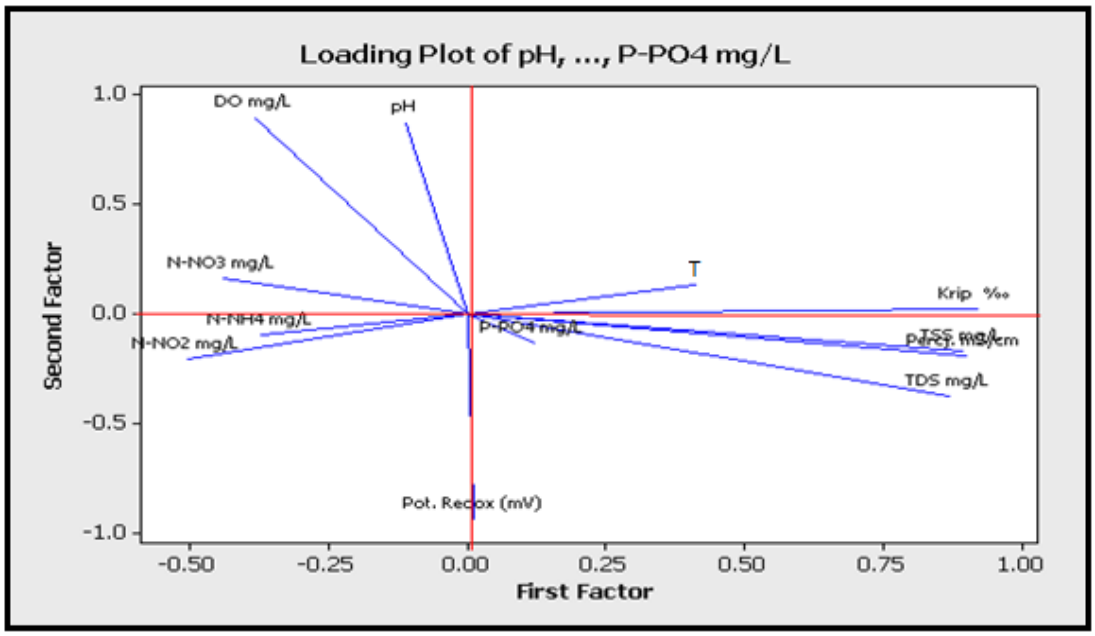


Figura 4.16 : *Loading plot e parametrave pH....PO_4^{3-}P*

Duke u nisur nga të dhënat me sipër, dallohen 4 faktorë thelbësorë të cilët paraqesin një variancë totale prej 78.3%.

Faktori I paraqet një variancë prej 34.4%. Ky është faktori kryesor dhe lidhet kryesisht me parametrat fiziko-kimikë si TDS, kripshmëri, TSS, përcjellshmëri të cilat në përgjithësi kanë të bëjnë me kushtet e rrymave detare, që shkaktojnë ndryshimet në këto parametra.

Faktori II paraqet një variancë prej 23.0%. Ky faktor lidhet kryesisht me parametrat pH dhe DO të cilët ndikohen nga zhvillimi i fotosintezës.

Faktori III paraqet një variancë prej 10.5%. Ky faktor lidhet kryesisht me parametrat NO_2^--N dhe NH_4^+-N, produkte të cilat kalojnë nga njëra formë te tjetra në bazë të vetive redoks të mjedisit ujor.

Faktori IV paraqet një variancë prej 10.4%. Ky faktor lidhet kryesisht me fosfate,t të cilat në përgjithësi kanë rezultuar në përmbajtje mjaft të ulët në të gjithë stacionet. Për shkak të nivelit të ulët, fosfatet janë një element kufizues për eutrofikimin duke qenë se përqendrimet e tyre përcaktojnë edhe shpejtësinë e procesit të fotosintezës dhe zhvillimit të algave.

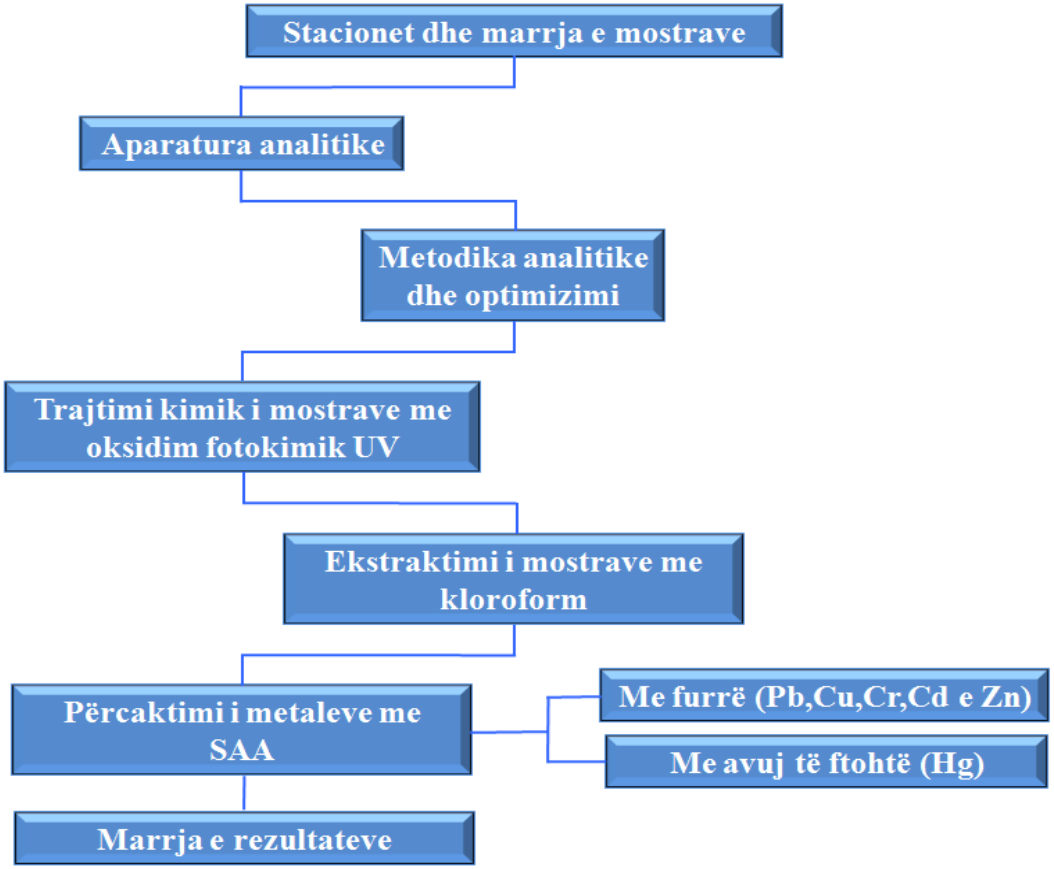
4.7 Përcaktimi i metaleve të rënda në ujin e detit

4.7.1 Materiale dhe metoda

4.7.1.1 Analiza kimike

Përcaktimi i metaleve të rënda, në mostrat e ujit të marra në studim u krye me metodën e SAA me atomizues elektrotermik me furrë grafiti e me sistemin me avujt të ftohtë, pranë Departamentit të Kimisë, Seksioni i Kimisë Analitike të Fakultetit të Shkencave të Natyrës.

Përqendrimi dhe veçimi i metaleve të rënda nga matrica e mostrës u krye duke përdorur metodën e ekstraktimit me kloroform, pas kompleksimit të metaleve me DDTC. Në mënyrë të përmbledhur, hapat kryesore për përcaktimin e metaleve të rënda janë:



4.7.1.2 Aparatura

Për përcaktimin e metaleve të rënda u përdor spektometri i absorbimit atomik tip *NovAA 400* sistemi me furrë dhe *Varian 10-Plus* (sistemi me avuj të ftohtë).

4.7.1.3 Përzgjedhja dhe optimizimi i teknikës analitike për përcaktimin e metaleve në ujin e detit

Përzgjedhja e një teknike të përshtatshme analitike për një lloj përcaktimi bëhet duke pasur parasysh disa kritere si:

- Kostoja e teknikës
- Ndjeshmëria (kufiri i diktimit)
- Gjendja fizike e matricës së mostrës
- Disponueshmëria e instrumentave

Ishin pikërisht këto arsye që çuan në zgjedhjen e SAA, si një metodë të përshtatshme për përcaktimin e metaleve të rënda në ujërat detare të Gjirit të Vlorës.
Metalet Cu, Pb, Cr, Cd e Zn u përcaktuan me metodën e absorbimit atomik me atomizim elektrotermik me furrë grafiti. Për përcaktimin e mërkurit u përdor metoda e SAA me avuj të ftohtë.
Programi i furrës për secilin element u zgjodh pas optimizimeve të shumta për një ndjeshmëri maksimale, absorbim sfondi sa më të ulët dhe formë sa më të mirë të pikut

të absorbimit. Gjatë përcaktimit të programit të furrës, veçanërisht u punua për optimizimin e temperaturës së kalçinimit dhe të atomizimit të elementëve gjatë analizës së tyre, të cilat ndihmojnë në largimin e komponentëve të matricës së mostrës pa shkaktuar humbje të analitit, si dhe për një atomizim sa më ideal që shprehet nëpërmjet formës së lakores së absorbimit të regjistruar në aparat.
Gjatë matjeve nuk u përdor modifikues matrice për dy arsye:

1. Për çdo element u bë optimizimi i temperaturave të kalçinimit dhe të atomizimit, të cilët bëjnë të mundur mënjanimin e analitëve interferues dhe rritjen e ndjeshmërisë analitike për elementin në shqyrtim.
2. Matrica me të cilën u punua nuk kishte përmbajtje të lartë të kripërave sepse përpara analizës me SAA u bë përqendrimi i elementëve në fazën organike, si dhe mënjanimi i kripshmërisë duke qenë se NaCl nuk kalon në fazën organike.

Për elementët Cd e Zn, të cilët absorbojnë në λ <280 nm (λ_{Cd}=228.8 nm dhe λ_{Zn}=213.9 nm), u punua me korrigjim sfondi.

4.7.1.4 Ekstraktimi i metaleve

Përmbajtja mjaft e ulët e metaleve të rënda (e rendit μg/L) në ujin e detit si dhe prania e një matrice me përmbajtje të lartë kripe, gjithmonë ka shkaktuar ndërlikime analitike gjatë analizës së tyre. Prandaj shpesh është i nevojshëm një përqendrim dhe veçim i metaleve të rënda nga matrica e mostrës.
Për sa më sipër, para përcaktimit të metaleve të rënda me SAA, u krye ekstraktimi i tyre nga mostrat ujore detare duke përdorur kloroform, pas kompleksimit të tyre me DDTC në trajtën e komponimit $MR(DDTC)_2$.

4.7.1.5 Përgatitja e tretësirës së standardit bazë (C=50 μg/L)

Në një hinkë ndarëse u shtua 100 ml tretësirë ujore nga standardi miks me përqendrim 5 μg/L, të metaleve të rënda të marrë në studim (Cu, Cr, Pb, Cd e Zn); u rregullua pH në vlerën 3.5 me ndihmën e një tretësire NH_4OH (1:1) dhe HNO_3 (1:1) si dhe duke përdorur një pH-metër (*Model pHS-3BW*) dhe u shtua 5 ml DDTC 0.1%. Pas formimit të precipitatit të kompleksit $MR(DDTC)_2$, u rregullua pH në vlerën afërsisht 7 (pH optimal për ekstraktimin e komplekseve $MR(DDTC)_2$) dhe u bë ekstraktimi i komplekseve të formuara duke përdorur 10 ml $CHCl_3$, duke formuar kështu tretësirën standarde bazë me përqendrim 50 μg/L për secilin element të marrë në studim. Më pas përzierja u la në qetësi, në mënyrë që të veçoheshin faza ujore dhe faza organike nga njëra-tjetra. Në mënyrë që të pengohet avullimi i tretësit ($CHCl_3$), faza ujore nuk u largua nga hinka ndaresëse.

4.7.1.6 Kalibrimi i metodës

Kalibrimi i metodës u krye duke ndërtuar lakoret e kalibrimit që shprehin varësinë e absorbancës nga përqendrimi i secilit element. Për të ndërtuar lakoret e kalibrimit, në furrën e grafitit të absorberit atomik u injektuan vëllime të ndryshme të tretësirës së standardit bazë me përqendrim 50 μg/L, (tabela 4.9-4.11) të formuar pas ekstraktimit me $CHCl_3$ të tretësirës standarde mikse të metaleve me përqendrim 5 μg/L. Për elementët Cd dhe Zn, të cilët rezultuan me ndjeshmëri më të lartë gjatë përcaktimit me metodën SAA me furrë grafiti, përpara injektimit tretësira e standardit bazë me

përqendrim 50 μg/L u hollua reciprokisht 10 herë (C=5 μg/L) dhe 20 herë (C=2.5 μg/L), duke përdorur $CHCl_3$ si tretës.

Tabela 4.9: *Vëllimet e injektuara të tretësirës bazë (C= 50 μg/L) për elementët Cu, Pb, Cr*

Përqendrimi i standardit (μg/L)	0	5	10	15	25
Vëllimi i st. bazë 50 μg/L (μl)	0	4	8	12	20

Tabela 4.10: *Vëllimet e injektuara të tretësirës bazë (C= 5 μg/L) për elementin Cd*

Përqendrimi i standardit (μg/L)	0	0.25	0.5	1.0	2.5
Vëllimi i st. bazë 5 μg/L (μl)	0	4	8	12	20

Tabela 4.11: *Vëllimet e injektuara të tretësirës bazë (C= 2.5 μg/L) për elementin Zn*

Përqendrimi i standardit (μg/L)	0	0.25	0.5	1.0	2.5
Vëllimi i st. bazë 2.5 μg/L (μl)	0	4	8	12	20

Përpunimi i të dhënave dhe ndërtimi i lakoreve të kalibrimit u krye nëpërmjet programit kompjuterik MINITAB 15. Më poshtë po japim lakoret e kalibrimit për secilin element të marrë në studim.

Tabela 4.12: *Ekuacionet e regresit linear të lakoreve të kalibrimit dhe parametrat karakteristik*

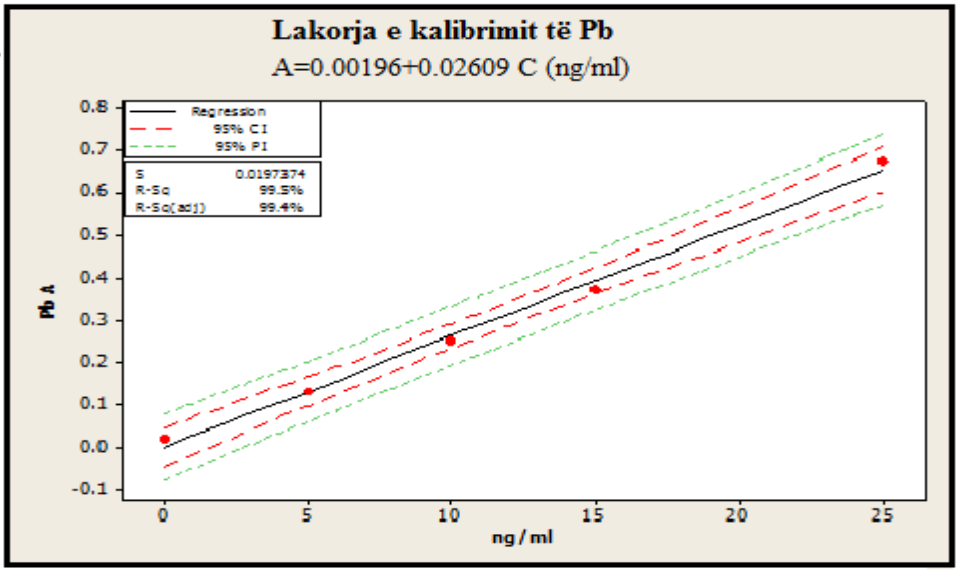
Elementi	Ekuacioni i lakores	R-Sq	R-Sq(adj)	S_a	LD (ng/ml)	LP (ng/ml)
Pb	y=0.00196 + 0.02609X	0.9958	0.9948	0.0197	2.2	6.57
Cd	y = 0.00703 + 0.1261X	0.9999	0.9999	0.0061	0.19	0.59
Cu	y=0.01509+ 0.03505X	0.9999	0.9998	0.0054	0.34	1.02
Cr	y=0.006527+0.02437X	0.9999	0.9998	0.0058	0.45	1.34
Zn	y=-0.003391+0.2351X	0.9999	0.9999	0.0027	0.19	0.57

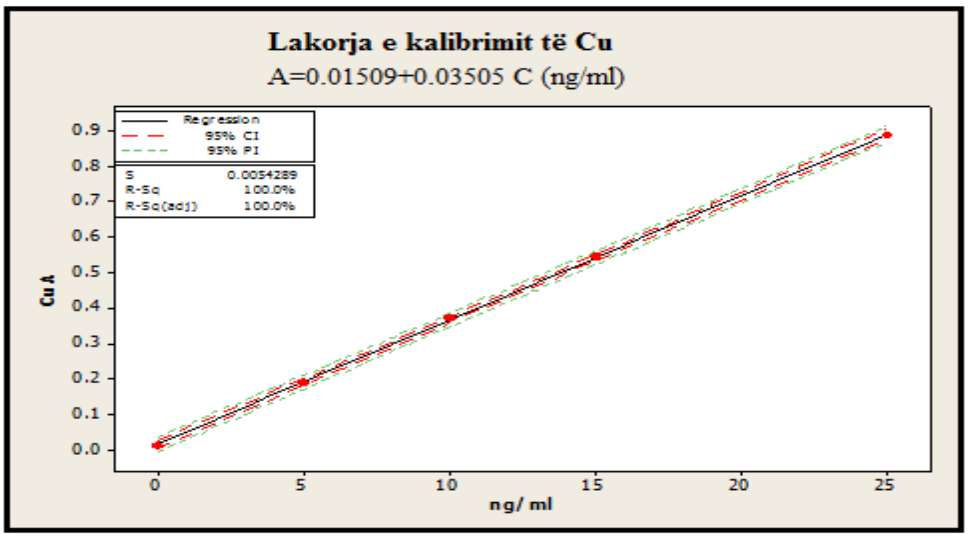
Tabela 4.13: *Studim i cilësisë së përcaktimit të Pb,Cu,Cr me anë të tretësirave standarde (N=4)*

C_{ST} (ng/ml)	$C_{eksp\ Pb}$	η_{Pb} (%)	$C_{eksp\ Cu}$	η_{Cu} (%)	$C_{eksp\ Cr}$	η_{Cr} (%)
5	4.95	99.6	4.96	99.2	4.84	96.8
10	9.54	95.4	10.17	101.7	10.25	102.5
15	14.18	94.5	15.07	100.5	14.75	98.3
25	25.67	102.7	24.84	99.4	25.08	100.3
$\eta_{\sigma\varepsilon\mu}$ %		98.1		100.2		99.5
ST.DEV		3.8		1.16		2.47
η_{mes}(%)		98.05		100.18		99.49
RSD%		3.87		1.16		2.48
C_{STmes}	13.59		13.76		13.73	
$Bias_{mes}$	0.27		-0.02		0.07	
u_{mes}	3.60		-0.34		0.96	

Tabela 4.14: *Studim i cilësisë së përcaktimit të Cd, Zn me anë të tretësirave standarde (N=4)*

C_{ST} (ng/ml)	$C_{eksp\ Cd}$	η_{Cd}(%)	$C_{eksp\ Zn}$	η_{Zn}(%)
0.25	0.24	96.7	0.26	104.0
0.5	0.52	104.7	0.50	100.0
1	1.07	106.7	1.01	100.9
2.5	2.49	99.8	2.50	99.8
$\eta_{\sigma\varepsilon\mu}$ %		102.0		101.2
ST.DEV		4.56		1.94
η_{mes}(%)		101.97		101.17
RSD%		4.47		1.92
C_{STmes}	1.08		1.07	
$Bias_{mes}$	0.24		2.05	
u_{mes}	4.9		0.1027	





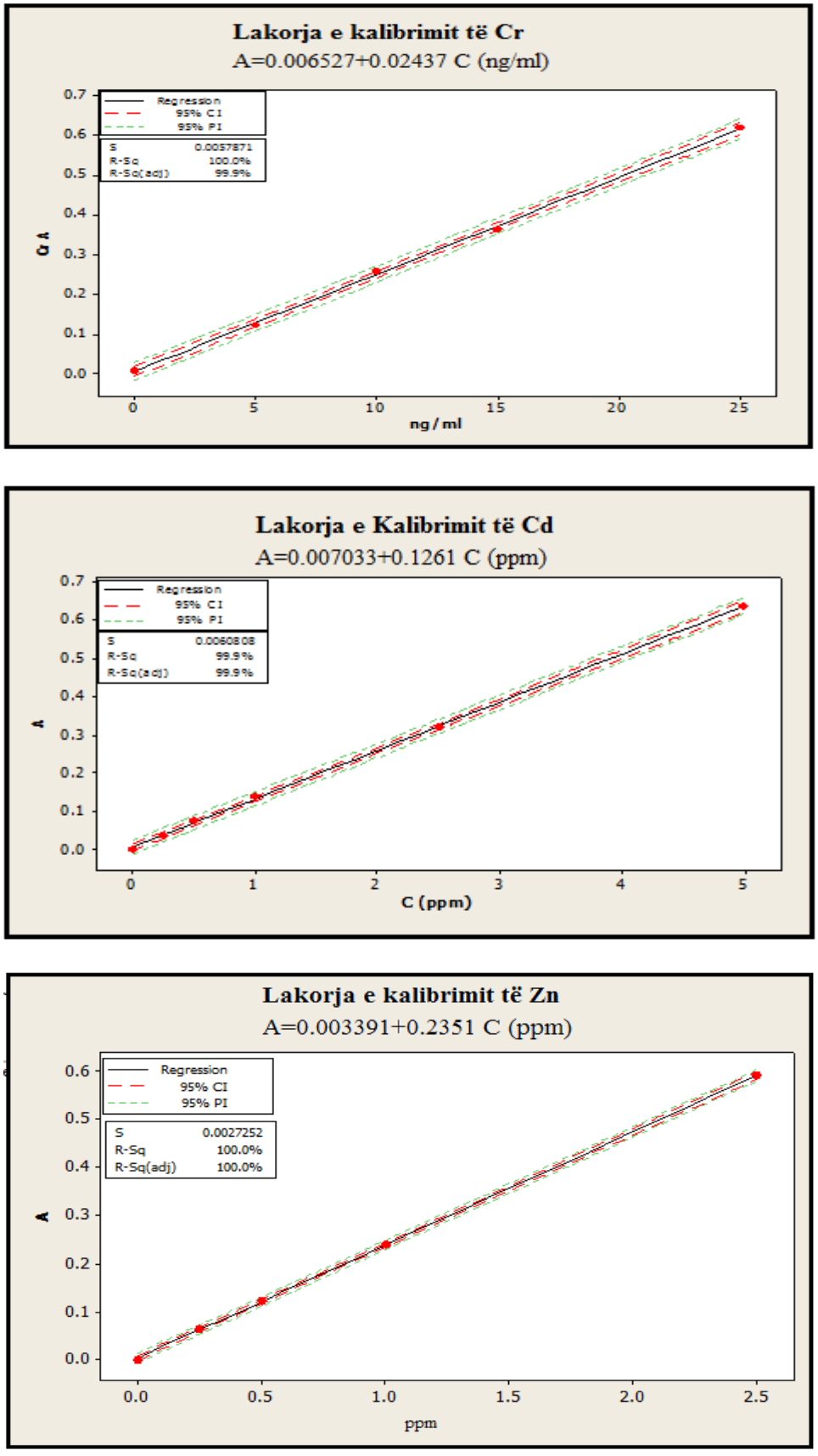


Figura 4.17: *Lakoret e kalibrimit të metaleve*

Siç shihet nga të dhënat më sipër, bazuar në vlerat e parametrit b mund të themi se është arritur një ndjeshmëri e kënaqshme e metodës. Vlerat mjaft të ulëta të parametrit (a), shumë më të ulëta edhe se b, tregojnë se metoda ka arritur rezultate të mira, pra karakterizohet nga një shkallë e ulët pasigurie. Nga ana tjetër, referuar vlerave të parametrit R^2, të cilat rezultuan në intervalin 0.9958-0.9999 (afër vlerës 1) mund të thuhet se kemi një linearitet te mirë të varësisë lineare të sinjalit analitik nga përqendrimi i tretësirave standarde.

4.7.1.7 Përcaktimi i metaleve të rënda

Metalet Cd, Cu, Cr, Pb dhe Zn u përcaktuan me AET/SAA pas rregullimit të programit të furrës për çdo element. Përcaktimi i mërkurit u krye duke përdorur SAA me avuj të ftohtë.

4.7.2 Trajtimi kimik i ujit të detit nëpërmjet oksidimit fotokimik UV

Përcaktimi i metaleve të rënda me anë të metodës SAA, apo edhe me metoda elektrokimike, kërkon mostra të njëtrajtshme, të lira nga lënda organike, duke qenë se komponimet organike të pranishme në mostër, në mënyrë të drejtpërdrejtë ose të tërthortë mund të ndikojnë negativisht në procedurat analitike (sidomos duke ulur fuqinë e teknikave matëse për zbulimin e metaleve të rënda). Për këtë arsye, është mjaft e rëndësishme që përpara analizës mostra të jetë e pastruar nga lënda organike, domethënë metalet e rënda të mos jenë të kompleksuara nga lëndët organike. Një metodë e mirë për largimin e lëndës organike para se mostra të analizohet me SAA është procesi i oksidimit fotokimik UV, i cili bën të mundur dekompozimin e plotë të lëndës organike, madje deri në një farë mase edhe të asaj inorganike (Florian D. & Knapp G. 2001). Për këtë arsye, mostrat e ujit të marra në Gjirin e Vlorës (përfshirë edhe lagunat), iu nënshtruan procedurës së disgregimit me UV si më poshtë:
Në 15 gota kimike me vëllim 250 ml u morën 200 ml nga çdo mostër dhe në secilën prej tyre u shtua 10 ml HNO_3 i përqendruar, i cili ndihmon në shkatërrimin e matricës organike në këto ujëra. Mostrat u vendosën për 25 minuta në llambën UV e cila bëri të mundur oksidimin fotokimik të tyre dhe për pasojë të gjitha metalet e lidhura kaluan në trajtë jonike. Pas 25 minutash, mostrat u hoqën nga llamba UV dhe u lanë në qetësi. Për të bërë krahasimin me mostrat e disgreguara, gjatë analizës, paralelisht me mostrat e ujit të detit të disgreguara u morën edhe dy mostra uji të padisgreguara (metoda me Chelex-100, Kapitulli III).

4.7.3 Përqendrimi dhe veçimi i metaleve të rënda nga mostrat e ujit të detit, nëpërmjet ekstraktimit me kloroform ($CHCl_3$)

Përmbajtja mjaft e ulët e metaleve të rënda (e rendit μg/L) në ujin e detit si dhe matrica me përmbajtje të lartë kripe, gjithmonë ka shkaktuar ndërlikime analitike gjatë analizës së tyre. Për këtë arsye, përpara përcaktimit të metaleve të rënda me SAA në mostra ujë deti, shpesh lind nevoja për një përqendrim dhe veçim paraprak të tyre nga matrica e mostrës. Si metodë e përshtatshme për këtë qëllim u përdor metoda e ekstraktimit me kloroform, pas kompleksimit të metaleve me DDTC. Për këtë, në 200 ml mostër të trajtuar me llambën UV, u rregullua pH në vlerën 3.5 (me ndihmën e një tretësire NH_4OH (1:1) dhe HNO_3 (1:1) si dhe duke përdorur një pH-metër *(Model pHS-3BW)* sepse në pH më acid DDTC nuk është i qëndrueshëm dhe u shtua 5 ml

DDTC 0.1% Më pas pH i tretësirës u rregullua në vlerën afërsisht 7 (pH optimal për ekstraktimin me kloroform) u shtua 20 ml $CHCl_3$ për ekstraktimin e metaleve nga faza ujore dhe tretësirën e përziem për 5 min me ndihmën e një përzierësi magnetik. Tretësira u la në qetësi për 20 minuta në mënyrë që të veçohej faza organike nga ajo inorganike dhe pas ndarjes së fazave me ndihmën e një hinke ndarëse, në fazën organike u përcaktuan metalet e rënda tashmë rreth 10 herë më të përqendruara.
Metalet Cd, Cu, Cr, Pb dhe Zn u përcaktuan me AET/SAA pas rregullimit të programit të furrës për çdo element. Përcaktimi i mërkurit u krye duke përdorur CV-SAA. *(Procedura e përcaktimit të mërkurit me CV-SAA është dhënë në Aneks 3)*

4.7.4 Rezultate dhe diskutime

4.7.4.1 Interpretimi i rezultateve eksperimentale për metalet e rënda në lagunat Nartë e Orikum

Në tabelën 4.15 janë paraqitur vlerat e përmbajtjes totale të metaleve të rënda në mostrat ujore të marra në lagunat Nartë e Orikum. Përqendrimet e metaleve në mostrat përkatëse janë dhënë në ng/mL.

Tabela. 4.15: *Përmbajtja e metaleve të rënda në lagunat Nartë e Orikum (ng/mL)*

Zona	Stacioni	Cd	Cu	Cr	Pb	Zn	Hg*
Nartë	1	0.04	4.901	0.194	0.376	33.8	0.273
	2	0.192	4.95	0.465	0.342	44.1	0.162
	3	0.242	3.713	0.278	0.247	161.8	0.187
	4	3.152	5.446	0.076	0.118	50	0.234
	5	1.939	3.119	1.194	0.129	100	0.098
Orikum	10	0.515	1.04	0.069	0.151	85.3	0.069
	11	0.091	3.515	0.083	0.151	58.8	0.152
	12	0.091	4.356	0.104	0.135	73.5	0.104
	13	0.01	3.812	0.153	0.062	61.8	0.096
	14	5.899	7.574	0.146	0.107	29.4	0.078

** CVAAS*

Për të studiuar nivelin e metaleve të rënda në mostrat e ujit të marra në lagunat Nartë e Orikum, u krye përpunimi statistikor i rezultateve duke përdorur programin EXCEL, Statistika Deskriptive. Rezultatet e përftuara janë paraqitur në tabelën 4.16.

Tabela 4.16: *Përpunimi statistikor i rezultateve të metaleve të rënda në laguna (EXCEL, Statistika Deskriptive.)*

Elementët / Parametrat	Hg	Cd	Cu	Cr	Pb	Zn
Mesatarja	0.145	1.217	4.243	0.276	0.182	69.85
Median	0.128	0.217	4.084	0.149	0.143	60.29
Minimum	0.069	0.01	1.04	0.069	0.062	29.41
Maksimum	0.273	5.899	7.574	1.194	0.376	161.8

Në bazë të të dhënave të përftuara nga përpunimi statistikor i rezultateve u ndërtua diagrama "box plot" e paraqitur në figurën 4.18. Për një paraqitje më të mirë të rezultateve, ato u shprehën në vlerë logaritmike dhe u renditën në rendin rritës.

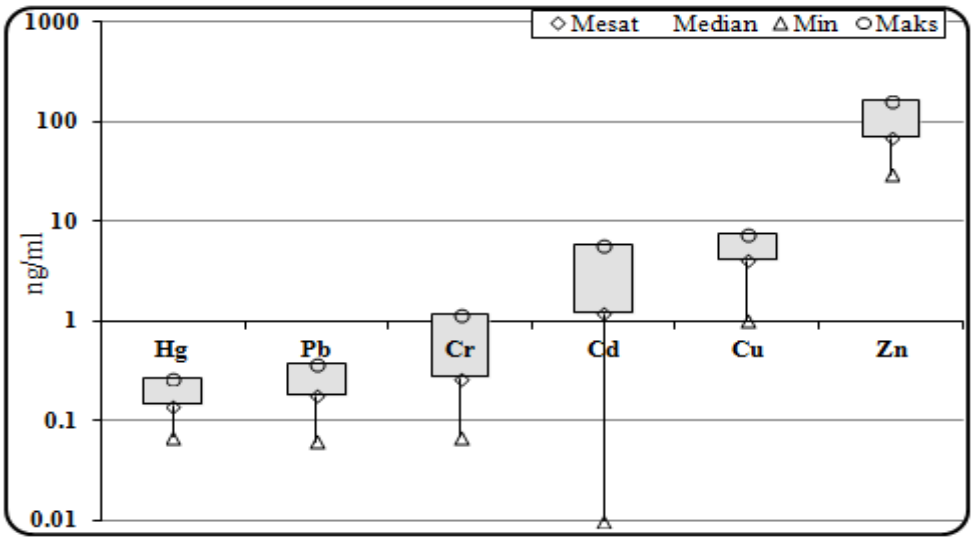


Figura 4.18: *Grafiku i shpërndarjes së vlerave të përqendrimit të elementëve*

Siç shihet edhe nga diagrama, niveli i përmbajtjes së elementëve në rendin rritës rezultoi:

Hg<Pb<Cr<Cd<Cu<Zn.

Për të dalluar më qartë ndryshimet në përqendrimet e elementëve në stacione të ndryshme të marrjes së mostrave, në figurat më poshtë janë paraqitur histogramat e përmbajtjes së gjithsecilit prej tyre në stacionet e marra në studim në të dy lagunat. Për të parë nëse këto ujëra janë të ndotur dhe për ti klasifikuar ato sipas shkallës së ndotjes në kategori të ndryshme, rezultatet u krahasuan me:

- vlerat maksimale të lejuara të metaleve të rënda sipas Standardit të Cilësisë së Ujërave Detare GB 3097-1997 të dhëna nga një organizatë shtetërore e Republikës së Kinës (Wang B. *et al*., 2011) të paraqitura në tabelën 4.17
- vlerat e lejuara të metaleve të rënda sipas Standardit të Cilësisë së Mjedisit (EQS) të vendosur nga Mbretëria e Bashkuar. (Cole, S. *et al*., 1999) të paraqitura në tabelën 4.18

Tabela 4.17: *Vlerat maksimale të lejuara të metaleve të rënda në ujërat detare sipas kategorive (ng/mL) bazuar në Standardin e Cilësisë së Ujërave Detare GB 3097-1997 (Wang B. et al., 2011)*

Metali	**Kategoritë e klasifikimit të ujërave**					
	Kategoria I i pastër	Kategoria II relativisht i pastër	Kategoria III lehtësisht i ndotur		Kategoria IV mesatarisht i ndotur	më e dobët se kateg. IV (shumë i ndotur)
Hg	≤0.05	≤0.2		≤0.5		≥0.5
Cd	≤1	≤5		≤10		≥10
Pb	≤1	≤5	≤10		≤50	≥50
Cr	≤5	≤10	≤20		≤50	≥50
Cu	≤5	≤10		≤50		≥50
Zn	≤20	≤50	≤100		≤500	≥500

Tabela 4.18: *Vlerat maksimale të lejuara të metaleve të rënda sipas Standardit të Cilësisë së Ujërave Detare, të vendosur nga Mbretëria e Bashkuar (Cole, S. et al., 1999)*

Metali	Njësia	Standard i Cilësisë së Ujërave Detare	Shënim
Hg	µg/L	0.3 TMV	*T: Përqendrimi i trajtës së tretur (para analizës kryhet një filtrim me një membranë 0.45-µm)* *MV standardi i përcaktuar si mesatare vjetore* *V: Vjetore*
Cd	µg/L	2.5 TMV	
Pb	µg/L	25 TV	
Cr	µg/L	15 TV	
Zn	µg/L	40 TV	
Cu	µg/L	5 TV	

Mërkuri

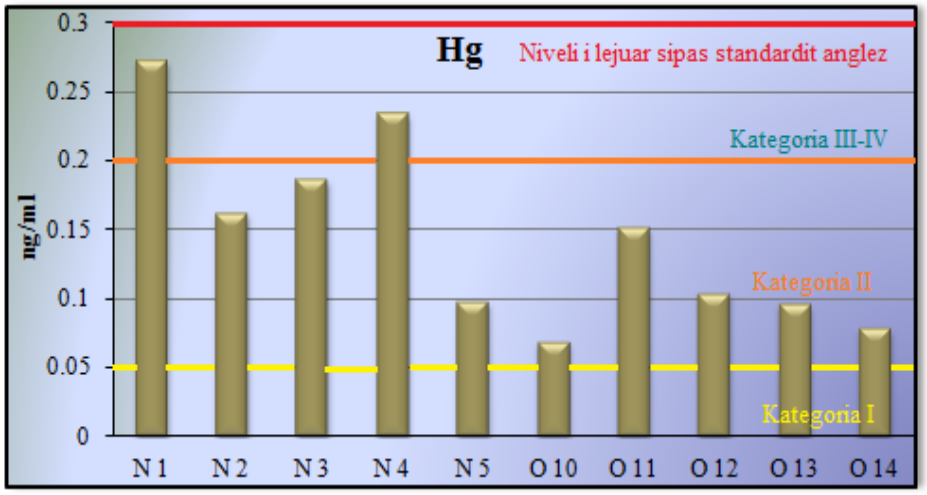


Figura 4.19: *Histograma e përmbajtjes totale të Hg në lagunat Nartë e Orikum*

Niveli i mërkurit në ujërat e lagunave luhatej në vlerat 0.069-0.273 ng/mL ku përmbajtja më e lartë rezultoi në lagunën e Nartës. Bazuar në Standardin GB 3097-1997 të vendosur nga Republika e Kinës (Wang B. *et al*.,2011) për cilësinë e ujërave detare shohim se të dyja lagunat, me përjashtim të stacioneve N1 dhe N4 të lagunës së Nartës, klasifikohen në kategorinë II (≤0.2 ng/mL, ujë relativisht i pastër). Stacionet N1 dhe N4 klasifikohen midis kategorisë III dhe IV (≤0.5 ng/mL, ujë lehtësisht deri mesatarisht i ndotur). Përmbajtja e mërkurit ka rezultuar normale edhe nëse i referohemi Standardit të Cilësisë së Ujërave të vendosur nga Mbretëria e Bashkuar (Cole, S. *et al*., 1999), sipas të cilit Hg i tretur në ujërat detare duhet të jetë në përqendrime më të ulëta se 0.3 µg/L, bazuar dhe në faktin se ne kemi përcaktuar përmbajtjen totale të metaleve të rënda dhe jo atë të tretshme, që është mjaft më e ulët se ajo totale.

Nëse do të krahasojmë dy lagunat me njëra tjetrën, në përgjithësi përmbajtja e Hg në lagunën e Nartës rezultoi në nivele më të larta se në lagunën e Orikumit. Një burim i rëndësishëm i përmbajtjes më të lartë të mërkurit në lagunën e Nartës, mund të jetë ndotja nga ajri që vjen prej territorit të ish Uzinës së Sodë-PVC pranë lagunës së Nartës (P. Lazo *et al* 2004), apo tretja nga sedimentet i mërkurit të depozituar nga shkarkimet e kësaj Uzine në të kaluarën. Mërkuri është një element tepër toksik që është vendosur në listën e parë të substancave të rrezikshme në Direktivën e BE 80/68. Është e nevojshme që të analizohet përmbajtja e Hg në sedimente dhe peshq të

lagunës, meqenëse Hg akumulohet në peshqit dhe ka kufij të përmbajtjes së tij në prodhimet detare.

Kromi

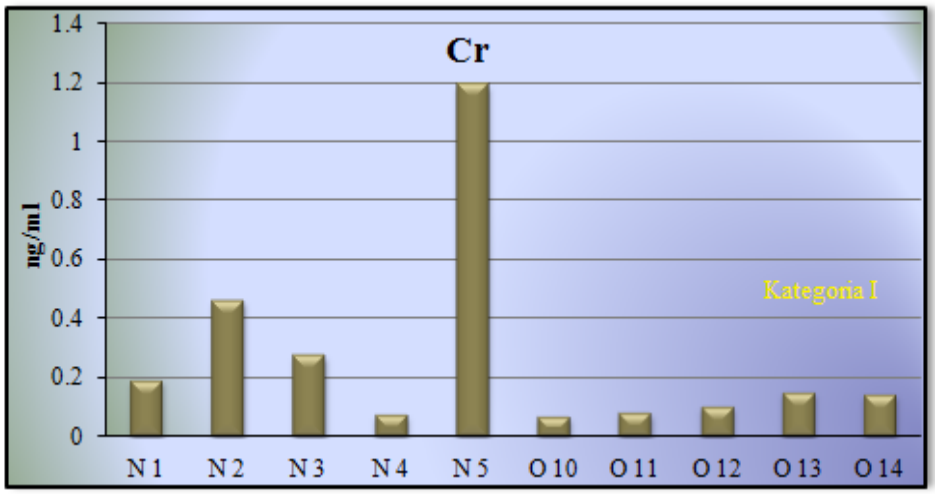


Figura 4.20: *Histograma e përmbajtjes totale të Cr në lagunat Nartë e Orikum*

Siç mund të shohim edhe nga histograma e paraqitur në figurën 4.20, kromi në ujërat e lagunave Nartë e Orikum varion në nivelet 0.069-1.194 ng/mL.
Krahasuar me vlerat maksimale të lejuara për Cr, të dhëna në Standardin e Cilësisë së Ujërave Detare GB 3097-1997 (Wang B. *et al.*, 2011), si edhe me Standardin e Cilësisë së Ujërave të Mbretërisë së Bashkuar (vlera maksimale e lejuar është 15 µg/L), përmbajtja e kromit në të gjithë stacionet e marrjes së mostrave rezultoi mjaft e ulët dhe për këtë arsye, të gjitha stacionet klasifikohen në kategorinë e parë, me pastërti të lartë të ujërave në lidhje me përmbajtjen e Cr.

Kadmium

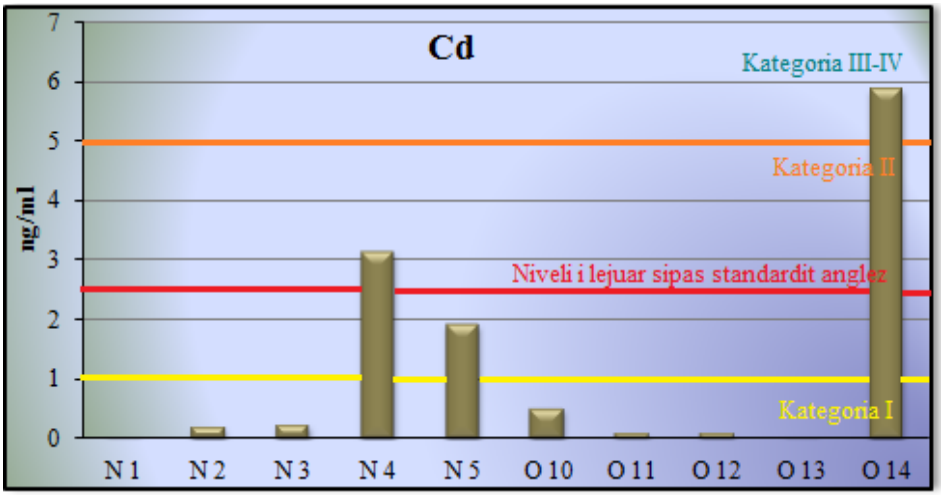


Figura 4.21: *Histograma e përmbajtjes totale të Cd në lagunat Nartë e Orikum*

Përmbajtja e Cd në mostrat ujore të lagunave Nartë e Orikum varion në intervalin 0.01-5.899 ng/mL. Niveli më i lartë rezultoi në stacionin O 14 dhe sipas Standardit

GB 3097-1997 për Cilësinë e Ujërave Detare ky stacion klasifikohet në kategorinë e III-IV, që do të thotë se ka një ndotje me Cd. Kjo është e pritshme sepse stacioni O14 ndodhet pranë bazës ushtarake të Pashalimanit. Stacioni N4 dhe N5 klasifikohen në kategorinë e II, ujëra relativisht të pastër, ndërsa pjesa tjetër e stacioneve klasifikohen në kategorinë e I, me një pastërti shumë të mirë të ujërave të tyre përsa i përket nivelit të Cd. Sipas Standardit të Cilësisë së Ujërave të Mbretërisë së Bashkuar (vlera maksimale e lejuar për trajtën e tretshme të Cd është 2.5 µg/L), krahas stacionit O14, një ndotje të lehtë në lidhje me përmbajtjen e Cd në ujëra ka shfaqur edhe stacioni N4. Megjithatë, kadmium në mostrat e analizuara në përgjithësi rezultoi brenda vlerave normale të përmbajtjes së tij në ujërat detare.

Zinku

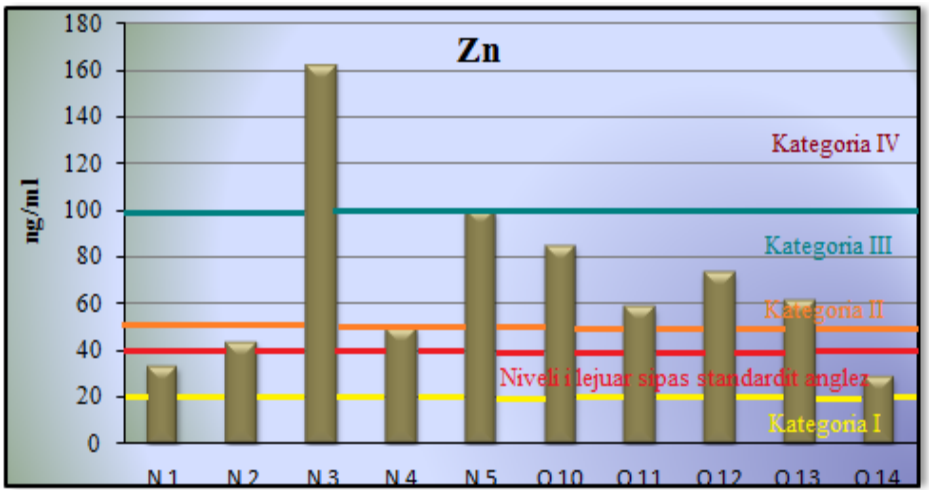


Figura 4.22: *Histograma e përmbajtjes totale të Zn në lagunat Nartë e Orikum*

Siç mund të shihet edhe nga rezultatet e përftuara, të ilustruara në figurën 4.22, Zn ka rezultuar në përmbajtje të lartë. Një ndër burimet më të rëndësishme të Zn në ujërat detare janë depozitimet atmosferike për shkak të erozionit të sipërfaqes së tokës (pluhurat e transportuar prej erës) si dhe emisioni i drejtpërdrejtë prej aktiviteteve njerëzore (industria, agrikultura e transporti) (Sunda and Huntsman, 1995). Nga studime të kryera për cilësinë e ajrit të zonës së Vlorës, Zn ka rezultuar një ndër metalet me përmbajtje më të lartë në ajër (Qarri F., 2012). Arsyeja kryesore për këtë janë shkarkimet e makinave (për shkak të trafikut të dendur në qytet), pluhuri i rrugëve për shkak të trafikut dhe të cilësisë jo të mirë të rrugëve në përgjithësi, gomat e makinave, etj (Imperato et. al. 2003, Makhol & Mladenoff 2005). Një pjesë e këtyre shkarkimeve, depozitohen në sipërfaqen e ujërave detare nëpërmjet depozitimit të thatë ose të njomë duke rritur përmbajtjen e Zn në to.
Me përjashtim të stacioneve N3 dhe N5, në përgjithësi përmbajtja e zinkut ka rezultuar më e lartë në lagunën e Orikumit (kjo mund të ketë rezultuar edhe nga shkarkimet e repartit të galvanizimit të Uzinës Ushtarake të Pashalimanit, e mbyllur që prej viteve 1990, e cila në përgjithësi kryente proceset e nikelimit, kromimit, zinkimit dhe bakërzimit). Përmbajtja e tij varion në vlerat 29.412 ng/mL në stacionin O14 deri në 161.765 ng/mL në stacionin N3. Krahasuar me Standardin Shtetëror të Republikës së Kinës GB 3097-1997 për përmbajtjen e Zn në ujërat detare, stacionet N1, N2, N4 dhe O14 klasifikohen në kategorinë e II-të, relativisht të pastër, ndërsa pjesa tjetër e stacioneve klasifikohen në kategorinë e III (N5, O10, O11, O12, O13)

dhe të IV (N3) që tregon për një ndotje të ujërave në këto stacione në lidhje me përmbajtjen e Zn.

Bakri

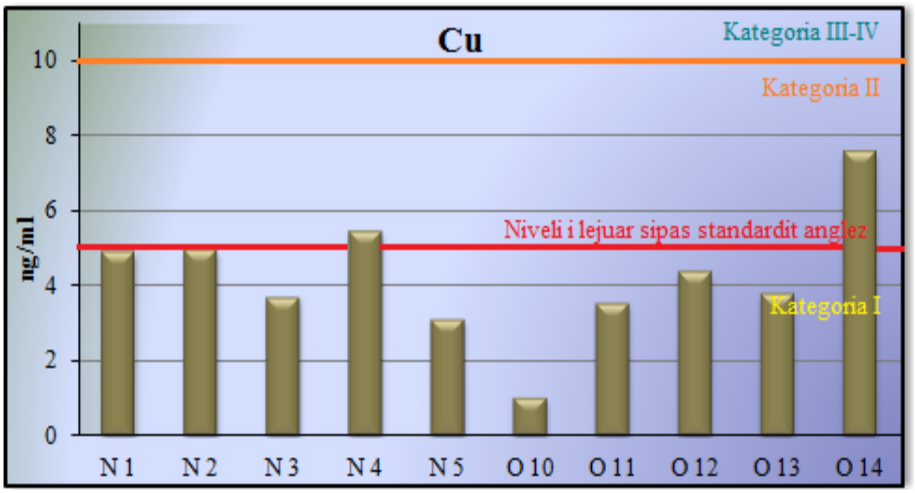


Figura 4.23: *Histograma e përmbajtjes totale të Cu në lagunat Nartë e Orikum*

Përmbajtja më e ulët e Cu rezultoi në stacionin O10, në vlerën 1.04 ng/mL ndërsa përmbajtja maksimale rezultoi në stacionin O14 në vlerën 7.574 ng/mL. Të gjithë stacionet e lagunave Nartë e Orikum të monitoruar klasifikohen në kategorinë e I, me një pastërti të lartë të ujërave përsa i përket përmbajtjes së Cu. Përjashtim bëjnë stacionet N4 dhe sidomos O14 (për shkak të shkarkimeve të mbetjeve të bazës ushtarake të Pashalimanit), të cilët klasifikohen në kategorinë e II-të, ujë relativisht i pastër, të pandotur me Cu. Nëse do të krahasojmë dy lagunat me njëra tjetrën, në përgjithësi përmbajtja e Cu në lagunën e Nartës rezultoi në nivele më të larta se në lagunën e Orikumit (me përjashtim të O14) dhe një arsye mund të jetë përdorimi i sulfatit të bakrit për spërkatjen e vreshtave që janë relativisht të përhapura në zonën lindore të lagunës (Lazo P. *et al*., 2004).
Sipas Direktivave të BE 80/68, Cu ndodhet në listën e dytë të substancave të rrezikshme dhe bazuar edhe në Direktivën e BE 78/659 për ujërat që përdoren për rritjen e peshkut, kufijtë e lejueshëm të përmbajtjes së bakrit në këto ujëra janë tepër rigorozë. Për këtë arsye, edhe pse bakri në ujërat e lagunës së Nartës është nën këto kufij, është e nevojshme që të mbahet nën mbikëqyrje niveli i tij.

Plumbi

Në përgjithësi plumbi ka rezultuar në përmbajtje më të lartë në lagunën e Nartës, sidomos në stacionin N1 në vlerën 0.376 ng/mL. Krahasuar me Standardin GB 3097-1997 për përmbajtjen e plumbit në ujërat detare, lagunat Nartë e Orikum klasifikohen në kategorinë e I, me pastërti të lartë ujërave. Cilësi të mirë këto ujëra paraqesin edhe nëse i referohemi Standardit të Mbretërisë së Bashkuar të Cilësisë së Ujërave Detare (përmbajtja maksimale e lejuar e Pb është 25 μg/L), pavarësisht faktit që ky standard i referohet trajtës së tretshme të Pb në ujërat detare.

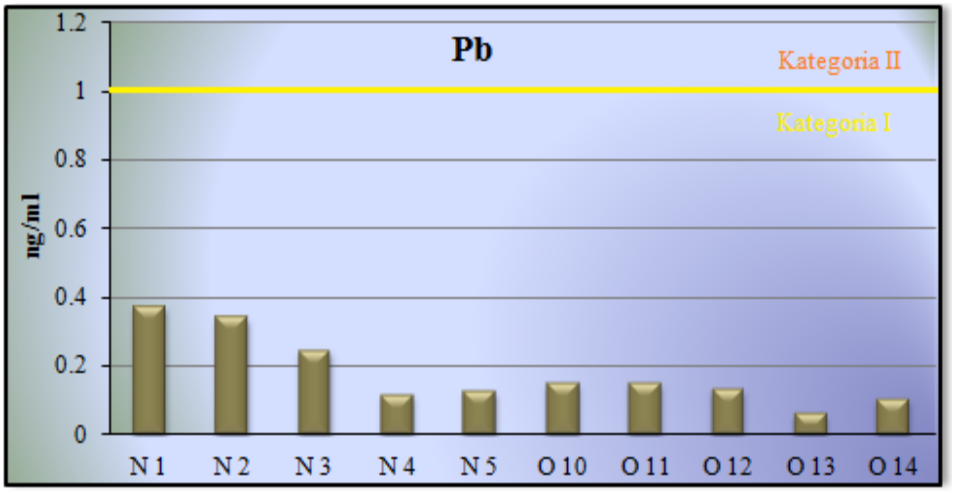


Figura 4.24: *Histograma e përmbajtjes totale të Pb në lagunat Nartë e Orikum*

4.7.4.2 Interpretimi i rezultateve eksperimentale për metalet e rënda në Gjirin e Vlorës

Në tabelën 4.19 janë paraqitur vlerat e përmbajtjes totale (ng/mL) të metaleve të rënda në mostrat ujore të marra në Gjirin e Vlorës.

Tabela. 4.19: *Përmbajtja e metaleve të rënda në Gjirin e Vlorës (ng/mL)*

Zona	Stacioni	Hg*	Cd	Cu	Cr	Pb	Zn
Gjiri i Vlorës	D 6	0.068	1.051	1.485	0.056	0.196	104.4
	D 7	0.075	0.152	2.921	0.396	0.499	125
	D 8	0.053	0.131	0.693	0.049	1.244	73.53
	D 9	0.042	0.101	9.901	0.34	0.101	136.8
	D 15	0.038	1.111	1.287	0.278	0.14	23.53

** CV-AAS*

Për të studiuar nivelin e metaleve të rënda në mostrat e ujit të marra në Gjirin e Vlorës, u krye përpunimi statistikor i rezultateve të përftuara duke përdorur programin EXCEL, Statistika Deskriptive. Rezultatet e përftuara janë paraqitur në tabelën 4.20.

Tabela 4.20: *Përpunimi statistikor i rezultateve të metaleve të rënda në Gjirin e Vlorës (EXCEL, Statistika Deskriptive) në ng/mL*

Elementët / Parametrat	Hg	Cd	Cu	Cr	Pb	Zn
Mesatarja	0.055	0.509	3.257	0.224	0.436	92.65
Median	0.053	0.152	1.485	0.278	0.196	104.4
Minimum	0.038	0.101	0.693	0.049	0.101	23.53
Maksimum	0.075	1.111	9.901	0.396	1.244	136.8

Në bazë të të dhënave të përftuara nga përpunimi statistikor i rezultateve u ndërtua diagrama “box plot” e paraqitur në figurën 4.25. Për një paraqitje më të mirë të rezultateve, ato u shprehën në vlerë logaritmike dhe u renditën në rendin rritës.

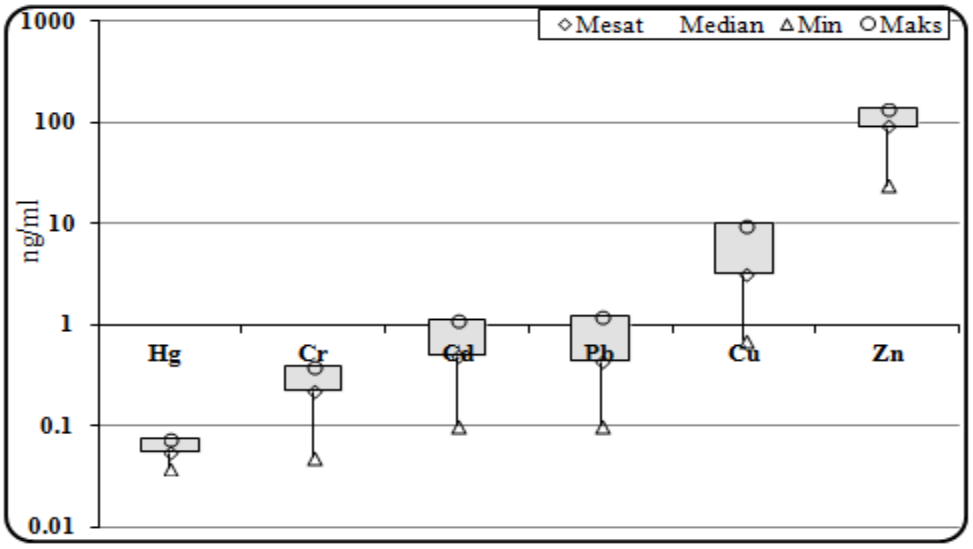


Figura 4.25: *Grafiku i shpërndarjes së vlerave të përqendrimit të elementëve*

Siç shihet edhe nga diagrama, trendi i metaleve të rënda të përcaktuara në mostrat ujore të Gjirit të Vlorës është:

Hg<Cr<Cd<Pb<Cu<Zn.

Në figurat më poshtë janë paraqitur histogramat e përmbajtjes së metaleve në ujërat detare të stacioneve të Gjirit të Vlorës (det) të marra në studim.

Mërkuri

Mërkuri në Gjirin e Vlorës rezultoi në përmbajtje më të ulët në Stacionin D15 (në drejtim të qytetit të Orikumit), në distancë rreth 500 m nga bregu dhe në përmbajtje më të lartë në stacionet D6 (në drejtim të Uzinës së Sodë-PVC) dhe D7 (në drejtim të ish-kampit të pionierëve). Një burim i rëndësishëm i përmbajtjes së lartë të mërkurit në këto dy stacione mund të jetë tretja nga sedimentet e Hg të depozituar në të kaluarën nga shkarkimet e ish Uzinës së Sodë-PVC apo ndotja nga ajri prej territorit të kësaj uzine.

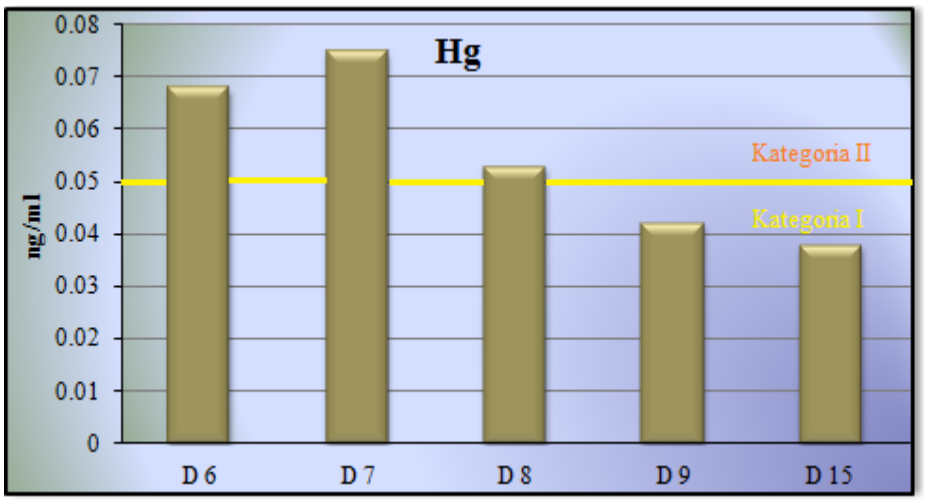


Figura 4.26*: Histograma e përmbajtjes totale të Hg në Gjirin e Vlorës*

Nëse do të krahasohen rezultatet e përftuara për mërkurin, me vlera maksimale të lejuara të dhëna në Standardin GB 3097-1997 (Wang B. *et al*., 2011) të Republikës së Kinës për Cilësinë e Ujërave Detare, shohim se të gjithë stacionet e Gjirit të Vlorës klasifikohen në kategorinë e parë dhe të dytë pra ujë i pastër. Duke qenë se mërkuri është një element tepër toksik, i vendosur në listën e parë të substancave të rrezikshme në Direktivën e BE 80/68, edhe për Gjirin e Vlorës është e nevojshme që të analizohet përmbajtja e tij në sedimente dhe peshq meqenëse mund të akumulohet dhe ekzistojnë nivele kufizues të përmbajtjes së Hg në prodhimet detare.

Kadmium

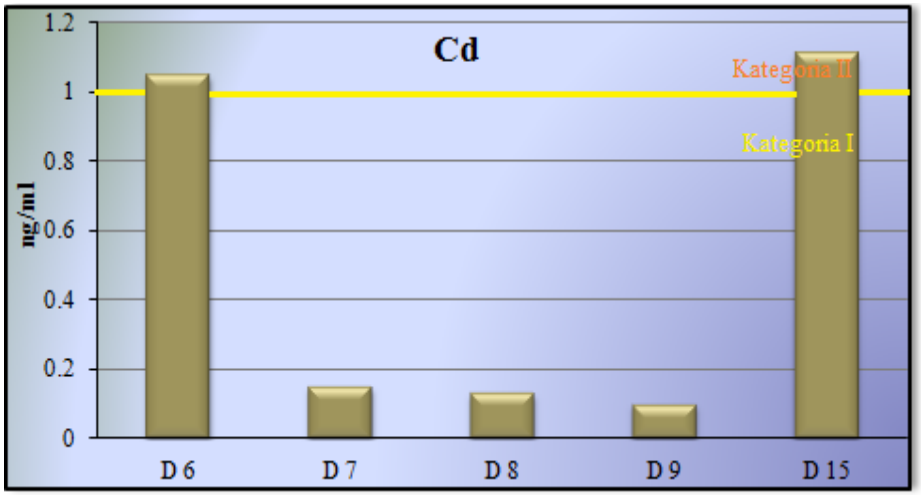


Figura 4.27: *Histograma e përmbajtjes totale të Cd në Gjirin e Vlorës*

Përmbajtja e Cd në mostrat ujore të Gjirit të Vlorës rezultoi në nivelet 0.01- 1.111 ng/mL (figura 4.27).
Bazuar në Standardin GB 3097-1997 (Wang B. *et al*., 2011), për Cilësinë e Ujërave Detare të Republikës së Kinës, stacioni D6 dhe D15 (në të cilët Cd rezultoi në përmbajtje më të lartë) klasifikohen në kategorinë e II, të pandotur me Cd, ndërsa pjesa tjetër e stacioneve klasifikohen në kategorinë e I, me një pastërti shumë të mirë të ujërave përsa i përket nivelit të Cd. Kadmium në mostrat e Gjirit të Vlorës të marra në studim, rezultoi brenda vlerave normale të përmbajtjes së tij në ujërat detare edhe nëse i referohemi Standardit të Cilësisë së Ujërave Detare të Mbretërisë së Bashkuar (përqendrimi maksimal i lejuar i Cd= 2.5µg/L).

Zinku

Në përgjithësi zinku në mostrat e analizuara ka rezultuar në përmbajtje të lartë, në vlerat 23.529- 136.765 ng/mL. Përmbajtja më e lartë rezultoi në stacionin D9 (në drejtim të Jonufrës) ndërsa përmbajtja më e ulët rezultoi në stacioni D15 (në drejtim të qytetit Orikum) në një distancë 500 m nga bregu. Siç u përmend edhe në studimin e dy lagunave, kjo përmbajtje e lartë e Zn mund të ketë qenë si pasojë e depozitimeve atmosferike të shkarkimeve të makinave (për shkak të trafikut të dendur në qytet), pluhurit të rrugëve për shkak të trafikut dhe të cilësisë jo të mirë të rrugëve në përgjithësi, gomave të makinave, etj (Imperato et. al. 2003, Makhol & Mladenoff 2005). Një tjetër arsye mund të jetë për shkak të aktivitetit të bazës ushtarako-detare të Pashalimanit (sidomos shkarkimet e ish-repartit të galvanizimit të Uzinës Ushtarake

të Pashalimanit, i cili në përgjithësi kryente proceset e nikelimit, kromimit, zinkimit dhe bakërzimit).

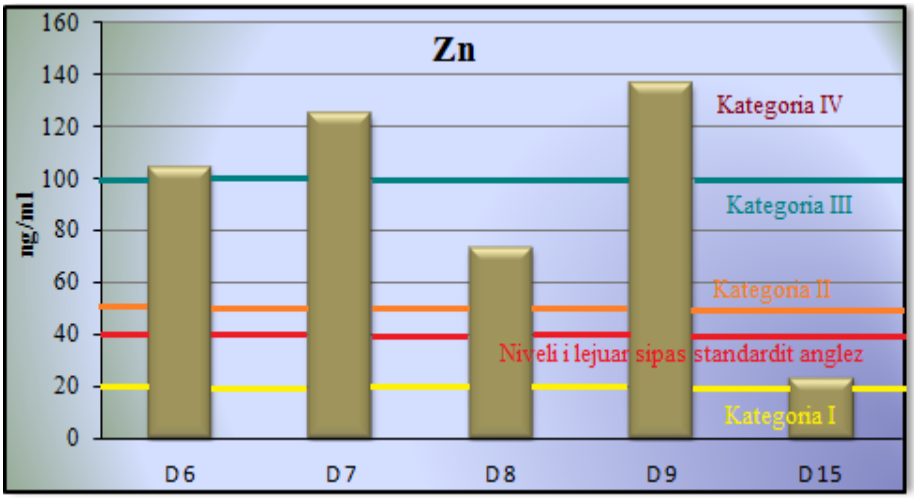


Figura 4.28: *Histograma e përmbajtjes totale të Zn në Gjirin e Vlorës*

Krahasuar me të dy standardet e cilësisë së ujërave detare të cilëve i jemi referuar, me përjashtim të stacionit D15, të gjithë stacionet janë klasifikuar me një ndotje të konsiderueshme të ujërave në lidhje me përmbajtjen e Zn në ujërat detare.

Plumbi

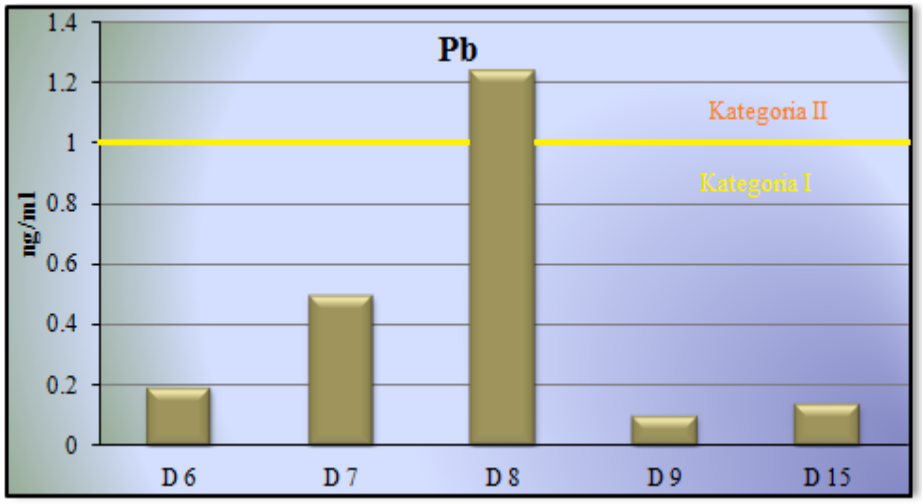


Figura 4.29: *Histograma e përmbajtjes totale të Pb në Gjirin e Vlorës*

Përmbajtja e plumbit në mostrat ujore të Gjirit të Vlorës rezultoi në nivelet 0.101-1.244 ng/mL. Sipas Standardit GB 3097-1997 (Wang B. *et al*., 2011) të Cilësisë së Ujërave, stacioni D8 (në drejtim të Radhimës) rezultoi me përmbajtje më të lartë të Pb dhe për këtë arsye, ky stacion klasifikohet në kategorinë e II (i pandotur me Pb). Ndërsa të gjithë stacionet e tjera i përkasin kategorisë së I të këtij Standardi, me një pastërti të lartë të ujërave përsa i përket përmbajtjes së Pb në to. Referuar edhe Standardit të Mbretërisë së Bashkuar për cilësinë e ujërave (niveli maksimal i lejuar i

Pb është 25 µg/L), plumbi në mostrat ujore të Gjirit të Vlorës rezultoi brenda vlerave normale të përmbajtjes së tij në ujërat detare.

Bakri

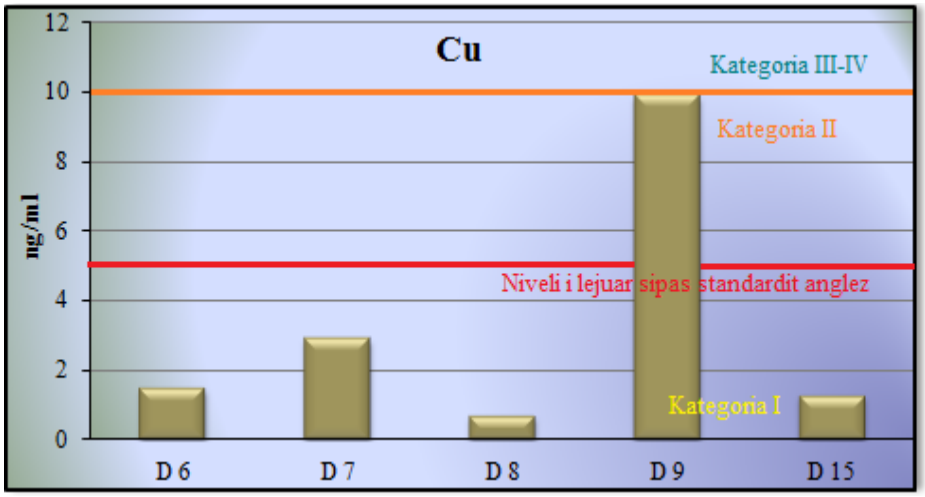


Figura 4.30: *Histograma e përmbajtjes totale të Cu në Gjirin e Vlorës*

Gjatë analizimit të mostrave ujore të Gjirit të Vlorës, përmbajtja më e lartë e Cu rezultoi në stacionin D 9 (Jonufër) në vlerën 9.901 ng/mL ndërsa në stacionet e tjera Cu rezultoi në vlera nën 3 ng/mL. Krahasuar me Standardin për Cilësinë e Ujërave Detare, të gjithë stacionet e Gjirit të Vlorës klasifikohen në kategorinë e I dhe II, me një pastërti të lartë të ujërave përsa i përket përmbajtjes së Cu. Megjithatë, në përgjithësi përmbajtja e Cu në këto mostra është brenda vlerave normale të përmbajtjes së tij në ujërat detare.

Kromi

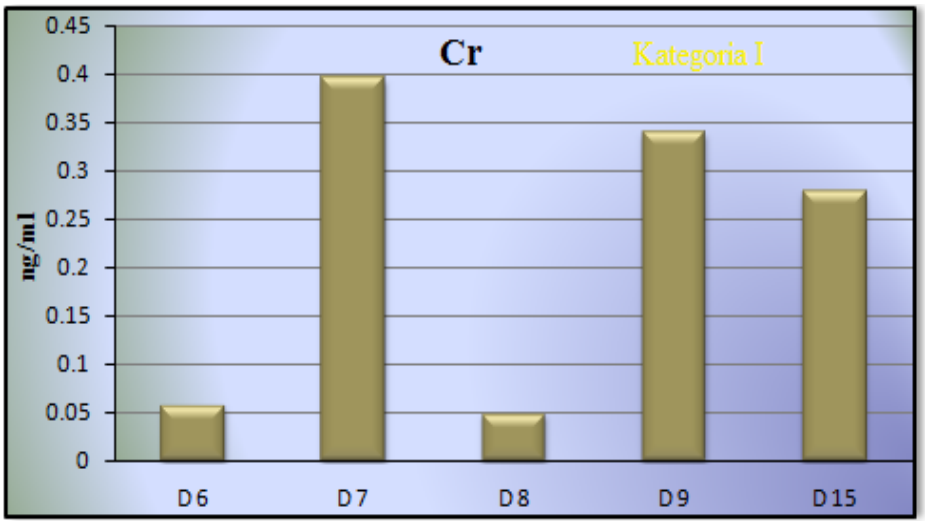


Figura 4.31: *Histograma e përmbajtjes totale të Cr në Gjirin e Vlorës*

Edhe në mostrat ujore të Gjirit të Vlorës, Cr rezultoi në përmbajtje shumë të ulët, nën 0.4 ng/mL. Krahasuar me vlerat maksimale të lejuara të standardeve të cilësisë së

ujërave detare të cilëve u jemi referuar, përmbajtja e Cr në të gjithë stacionet e marrjes së mostrave rezultoi më e ulët.

4.8 Krahasimi i gjendjes mjedisore të dy sistemeve lagunë e det i hapur të Gjirit të Vlorës, duke u bazuar në përmbajtjen e metaleve të rënda

Për vlerësimin e gjendjes mjedisore të Gjirit të Vlorës u morën mostra në dy sisteme të ndryshme, lagunë e det i hapur jo vetëm për të bërë një vlerësim të gjendjes së tyre mjedisore dhe cilësisë së ujërave, por edhe për të bërë një krahasim midis këtyre dy sistemeve. Lagunat janë zona më të preferuara studimi sesa ujërat detare, përsa i përket vlerësimit të ndotjes nga metalet e rënda. Kjo, sepse niveli i metaleve të rënda në laguna, është më i lartë sesa në det për shkak të vëllimit relativisht të ulët të qarkullimit të ujit në to. Gjithashtu kemi një rritje të pranisë së lëndës organike për shkak të aktivitetit intensiv të biotës, e cila shkakton akumulimin e metaleve të rënda në ujërat dhe sedimentet e lagunave. (Kotori 2006).
Në tabelën 4.21, është bërë një paraqitje e të dhënave të përpunimit statistikor të rezultateve të përftuara duke përdorur programin EXCEL, Statistika Deskriptive sipas dy sistemeve (lagunë e det i hapur), të ilustruara edhe në grafikët e paraqitur në figurën 4.32.

Tabela 4.21: *Përpunimi statistikor i të dhënave sipas sistemeve lagunë e det (EXCEL, statistika deskriptive.)*

Sistemi	Parametrat	**Pb**	**Cr**	**Cd**	**Cu**	**Zn**	**Hg**
Lagunë	Mesatare	0.182	0.276	1.217	4.243	69.85	0.145
	Median	0.143	0.149	0.217	4.084	60.29	0.128
	Minimum	0.062	0.069	0.01	1.04	29.41	0.069
	Maksimum	0.376	1.194	5.899	7.574	161.8	0.273
Det	Mesatare	0.436	0.224	0.509	3.257	92.65	0.055
	Median	0.196	0.278	0.152	1.485	104.4	0.053
	Minimum	0.101	0.049	0.101	0.693	23.53	0.038
	Maksimum	1.244	0.396	1.111	9.901	136.8	0.075

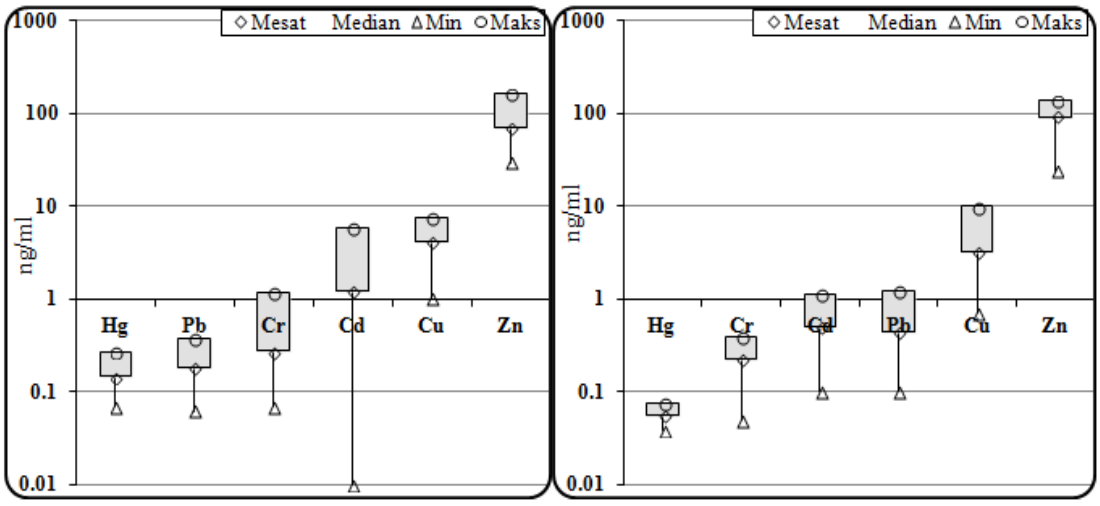


Figura 4.32: *Grafikët e shpërndarjes së vlerave të përqendrimit të elementëve në a) lagunë, b) det i hapur*

Siç shihet edhe nga grafikët, shpërndarja e metaleve të rënda të përcaktuara në secilin sistem është:

Lagunë: Hg<Pb<Cr>Cd<Cu<Zn
Det: Hg<Cr<Cd<Pb<Cu<Zn

pra elementët që gjenden në sasi më të madhe në të dy sistemet rezultuan bakri edhe zinku.

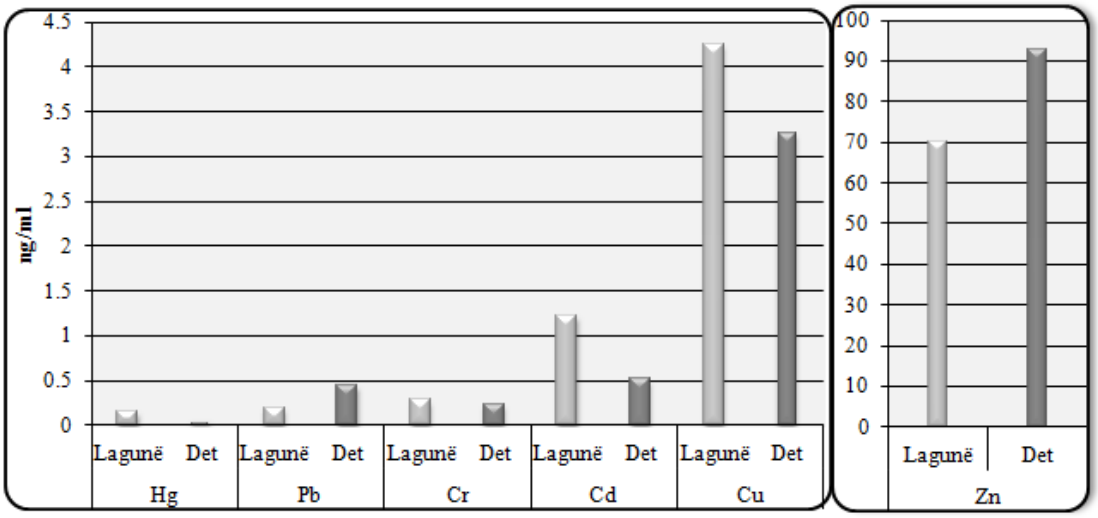


Figura 4.33: *Krahasimi i dy sistemeve lagunë e det i hapur në lidhje me vlerat mesatare të përmbajtjes së metaleve të rënda*

Nëse do të bëhej një krahasim i vlerave mesatare të përmbajtjes së metaleve të rënda (figura 4.33) mund të themi se:
Me përjashtim të Pb dhe Zn të gjithë metalet e tjera rezultuan në përmbajtje më të lartë në sistemin lagunë. Kjo është një dukuri normale sepse vëllimi relativisht i vogël i qarkullimit të ujit në lagunë në krahasim me detin, si dhe prania e rritur e lëndëve organike shkakton akumulimin e metaleve të rënda në ujërat dhe sedimentet e lagunave. Një burim i rëndësishëm i përmbajtjes së lartë të metaleve në ujë, mund të jetë veprimtaria (në të shkuarën) e disa aktiviteteve të rëndësishme industriale si: uzina e Sodë-PVC (tashmë jashtë funksioni) pranë lagunës Nartë apo baza ushtarake e Pashalimanit dhe varrezat ekzistuese të baterive të nëndetëseve pranë lagunës Orikum, peshkimi etj. Nuk duhen përjashtuar edhe shkarkimet e mbetjeve urbane dhe rurale qoftë në të dy lagunat ashtu edhe në det.
Bazuar në standardin GB 3097-1997 (Wang B. *et al.*, 2011) të cilësisë së ujërave detare në lidhje me metalet e rënda, në përgjithësi dy lagunat dhe Gjiri i Vlorës rezultuan me përmbajtje normale të metaleve të rënda në ujëra.

4.9 Analiza multivariable

Siç e përmendëm edhe më sipër analiza multivariable ka të bëjë me përpunimet statistikore të rezultateve për një reduktim të informacionit të gjerë që mund të meret gjatë analizimit të mostrave. Metodat e përdorura për trajtimin e rezultateve të parametrave fiziko-kimikë dhe nutrientëve ishin analiza në grup e stacioneve dhe parametrave (Cluster Analysis) dhe analiza faktoriale.

Përsa i përket rezultateve të përftuara për metalet e rënda në mostrat e analizuara, nuk mundëm të kryenim një analizë multivariable të tyre për shkak të numrit të pamjaftueshëm të rezultateve për këtë qëllim (rreth 90 vlera). Gjatë analizimit të mostrave ujore u përcaktuan vetëm 6 metale të rënda (Hg, Pb, Cu, Cd, Cr, Zn), të cilët janë ndër elementët gjurmë më të rëndësishëm për mjediset ujore dhe kanë impakt më të madh në Gjirin e Vlorës.

4.10 Përfundime

Në përgjithësi vlerat e parametrave fiziko-kimikë, nutrientëve dhe metaleve të rënda rezultuan brenda niveleve të lejuara, përfshirë edhe oksigjenin e tretur (DO), i cili favorizon rritjen e peshkut.

Bazuar në vlerat e rezultuara të parametrave fiziko-kimikë, ujërat detare të Gjirit të Vlorës paraqesin një cilësi të ndryshme krahasuar me lagunat Nartë e Orikum. Kështu, niveli më i ulët i kripshmërisë dhe përcjellshmërisë në laguna, tregon një komunikim të ulët me detin dhe një ndikim më të madh të ujërave sipërfaqësore dhe nëntokësore. Edhe vlerat e DO dhe pH (parametra të cilët janë të lidhur me zhvillimin e procesit të fotosintezës) paraqesin vlera më të ulëta në lagunat Nartë e Orikum, krahasuar me Gjirin e Vlorës. Kjo ndodh për shkak të zhvillimit intensiv të bimësisë nënujore e cila shkakton uljen e tyre. Megjithatë, krahasuar me direktivat e Komitetit Europian për përmbajtjen e tyre në ujërat ciprinide, parametrat rezultuan në përmbajtje normale. Përjashtim bën vetëm TSS, i cili ka rezultuar në nivele më të larta se niveli kufi ($\leq$25 mg/L) që jepet nga Direktiva e KE CEE 78/659. (EC Fish Directive 44, 2006). Këto vlera mund të konsiderohen si shqetësuese sepse shkalla e lartë e turbulencës ndikon në zhvillimin normal të procesit të fotosintezës.

Nutrientët janë një ndër faktorët e rëndësishëm që ndikojnë në zhvillimin intensiv të bimësisë. Komponimet e azotit rezultuan në përmbajtje më të lartë në ujërat e lagunave, megjithatë krahasuar me nivelet e lejuara ato rezultuan në përmbajtje optimale. Përsa i përket fosfateve, ato rezultuan në nivele mjaft të ulëta në të gjithë stacionet e marra në studim. Kjo mund të jetë tregues i përmbajtjes së ulët të tyre në shkarkimet urbane dhe bujqësore, që janë dhe burimi kryesor i fosfateve në ujërat e Gjirit të Vlorës. Një tjetër arsye për përmbajtjen e ulët të fosfateve mund të jetë edhe precipitimi i tyre me jonet Ca^{2+}, kështu që për të vlerësuar rrezikshmërinë potenciale të fosfateve do të ishte me interes përcaktimi i tyre në sedimente. Sipas niveleve të rezultuara për komponimet e azotit dhe fosforit, ky i fundit mund të konsiderohet edhe si element kufizues për zhvillimin e biotës dhe eutrofikimin.

Përcaktimi i përqendrimit të metaleve të rënda në ujërat detare në përgjithësi përbën problem për shkak të nivelit të ulët të përmbajtjes së tyre (shpesh më i ulët se kufiri i diktimit të metodës) dhe interferencave të matricës së mostrës, si rezultat i kripshmërisë së lartë. Për këtë arsye, para përcaktimit të metaleve me SAA u bë përqendrimi dhe veçimi i tyre nga matrica e mostrës ujore duke përdorur kloroform për ekstraktimin e tyre pas kompleksimit me DDTC. Nga rezultatet e përftuara nga analizimi i mostrave, rezultoi se shpërndarja e metaleve të rënda të përcaktuara në secilin sistem është:

Lagunë: Hg<Pb<Cr>Cd<Cu<Zn; **Det:** Hg<Cr<Cd<Pb<Cu<Zn

pra elementët në sasi më të madhe në të dy sistemet rezultuan Cu edhe Zn.

Bazuar në Standardin Shtetëror GB 3097-1997 (Wang B. *et al*., 2011) të Republikës së Kinës dhe Standardin e Cilësisë së Ujërave të vendosur nga Mbretëria e Bashkuar (Cole, S. *et al*., 1999) për cilësinë e ujërave detare në lidhje me metaleve të rënda, në

përgjithësi dy lagunat dhe Gjiri i Vlorës rezultuan me përmbajtje normale të metaleve të rënda në ujëra. Përsa i përket Zn, një pjesë e konsiderueshme e stacioneve në studim rezultuan lehtësisht deri në mesatarisht të ndotur. Po kështu disa stacione të lagunës së Nartës rezultuan disi të ndotur me Hg.

Bazuar në vlerat e parametrave fiziko-kimikë, përmbajtjen e nutrientëve inorganik dhe metaleve të rënda që rezultuan në stacionet e marra në studim, mund të thuhet se Gjiri i Vlorës karakterizohet nga kushte në përgjithësi oligotrofike dhe të përshtatshme për rritjen e peshkut.

5. Rekomandime

- Mjedisi detar dhe bregdetar i Vlorës ka qenë objekt i vazhdueshëm i mjaft studimeve të kryera për vlerësimin dhe monitorimin e gjendjes së tij mjedisore. Krahasuar me studimet e mëparshme (Lazo P. *et al*., 2004), rezultatet e përftuara në lidhje me përmbajtjen e nutrientëve dhe parametrave fiziko-kimikë në ujërat detare tregojnë një gjendje të qëndrueshme mjedisore, për një periudhë kohore relativisht të gjatë. Kjo do të thotë se niveli i komponimeve të azotit e fosforit, lëndëve organike etj. prej shkarkimeve urbane e bujqësore në Gjirin e Vlorës vazhdon të mbetet i njëjtë. Edhe pse këta tregues mjedisorë rezultuan në nivele normale (krahasuar me direktivat e dhëna nga Komiteti Europian), rekomandojmë që të merren masa për uljen e nivelit të shkarkimeve urbane e bujqësore në Gjirin e Vlorës dhe në rrjetin hidrik përreth.
- Me ndërprerjen e aktivitetit të ish uzinës së Sodë-PVC (që prej vitit 1992) dhe pastrimin e territorit përreth saj (në vitin 2008), niveli i mërkurit në Gjirin e Vlorës është ulur dukshëm (si rezultat i ndërprerjes së shkarkimeve të kësaj uzine) dhe krahasuar me standardin GB 3097-1997 (Wang B. *et al*., 2011), ujërat detare të Gjirit të Vlorës rezultuan relativisht të pastra në lidhje më përmbajtjen e Hg në to. Kjo ndodh edhe për faktin se ndotja mjedisore nga mërkuri në këtë zonë është si rezultat i prezencës së Hg metalik (Hg^o) në territorin e ish uzinës së Sodë-PVC. Hg^o tretet me vështirësi në ujë, gjë e cila reflektohet në përmbajtjen e ulët të tij në ujin e detit. Por është i nevojshëm një studim më i thellë i sedimenteve detare të kësaj zone ku pritet të jetë depozituar Hg^o. Duke qenë së mërkuri është një element tepër toksik dhe është përfshirë në listën e parë të substancave të rrezikshme në Direktivën e BE 80/68, gjithashtu është e nevojshme të analizohet edhe përmbajtja e Hg te peshqit meqenëse mund të akumulohet dhe ka kufij të përmbajtjes së mërkurit në prodhimet detare.
- Një kujdes i veçantë duhet treguar për zvogëlimin e shkarkimeve urbane e industriale sidomos në laguna (edhe pse pas mbylljes së aktiviteteve industriale në territorin përreth tyre, gjendja mjedisore e lagunave paraqitet e përmirësuar), të cilat janë sisteme gjysmë të mbyllura me një shkallë të ulët të qarkullimit të ujërave dhe si të tilla paraqesin përmbajtje më të lartë të nutrientëve, metaleve të rënda, lëndëve organike, etj.
- Meqenëse kloroformi bën pjesë te tretësit me toksicitet të lartë dhe gjatë punës me të kërkohen kushte të mira aspirimi, mendoj që në të ardhmen të shihet mundësia e përdorimit të metodës SPE (solid phase extration) për përqendrimin e metaleve të rënda, sepse në këtë mënyrë metalet mund të kalojnë përsëri në fazën ujore dhe analizimi në këtë rast është më i lehtë, pasi punohet direkt në fazë ujore.

BIBLIOGRAFIA

Agudo M.; Rios A.; and Valcarcel M. (1993): Continuous Liquid-Liquid Extraction for Preconcentration with On-Line Monitoring. And. Chem. 65, 294 1-2943

Aguirresacona I. U., Arbeloa F. L., Arbeloa I.L., (1989): Spectroscopic and thermo dinamic study on the aggregation of Rhodamines in solucion, Journal of Chemical Education, Vol. 66, No. 10, 866-869

Ahmadi F., Niknam A. K., Jafarpour J., Eftekhari S. A., and Khanmohammadi (2009): Modified activated carbon by N, N' –diacetyl-4-bromo-2,6-di (aminomethyl) phenol as a tool for the solid phase extraction in heavy metals. The Arabian Journal for Science and Engineering, Volume 34, Number 2A

Alfassi Z.B., Wai C.M.,(1992): Preconcentration Techniques for Trace Elements, CRC Press, London

Allah A. T., Wanas M. Q., Thompson S. N., (1997), Effects of Heavy Metals on Survival and Growth of GASTROPODA: Journal of Moll. Study, V.63, p. 79-86.

APHA/AWWA/WPCF. (1995): Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 19th Edition, American Public Health Association

Baird D. and Ulanowicz R.E. (1989): The seasonal dynamics of the Chesapeake Bay ecosystem. Ecology Monograph, 59, 329–364

Batley G.E., S.C. Apte and GJ.L. Stauber (2004): Speciation and Bioavailability of trace metals in water: progress since 1982. Aust. J. Chem. 57: 903–19

Battarbee R, Anderson N, Appleby P, Flower RJ, Fritz S, Haworth E, Higgit S, Jones V, Kreiser A, Munro MA, Natkanski J, Oldfield F, Patrick ST, Richardson N, Rippey B, Stevenson AC (1988): Lake Acidification in The United Kingdom, ENSIS, London. http://www.geog.ucl.ac.uk/~spatrick/f_r_pubs.htm

Batterham G.J.; Munksgaard MC.; and Parry D.L. (1997): Determination of Trace Metals in Sea-water by Inductively Coupled Plasma Mas Spectrornetry afler Off-Line Dithocarbarnate Solvent Extraction. J. Anal. At. Spectrorn. 12, 1277-1280

Beijer K. and Jerenlöv A. (1979): Sources, transport and Transformation of metals in the environment In: Friberg, L., G.F. Nordberg, and V.B. Vouk (Eds.), Handbook on Toxicology of Heavy Met-als. Amsterdam: Elsevier, pp. 47−63

Bellingham K. Physicochemical Parameters of Natural Waters, Stevens Water Monitoring Systems, Inc. http://www.stevenswater.com

Bio-Rad Laboratories (2004): Chelex-100 and Chelex-20 Chelating Ion Exchange Resin: Instruction Manual. (Accessed on www.bio-rad.com , 26/07/2004)

Borrell A., Cantos G., Aguilar A., Lockyer C., Brouwer A., Jorgensen H., Mads P., Jensen J., Spenkelink B., (1999): Patterns of variability of retinol levels in a harbour porpoise population from an unpolluted environment. Marine Ecology Progress Series 185, 85–92

Boudouresque C.F., Verlaque V.M. (2002): Biological pollution in the Mediterranean Sea: invasive versus introduced macrophytes. Marine Pollution Bulletin 44(1), 32–38

Boyd Claude E. (1990): Water Quality in Ponds for Aquaculture.Birmingham, Ala.: Auburn University Press

Braga E. S., Bonetti C. V., D. H., Burone L., Bonetti Filho J. (2000): Eutrophication and bacterial pollution caused by industrial and domestic wastes at the Baixada Santista estuarine system – Brazil. Marine Pollution Bulletin, 40: 165-173

Bratli L.J., (2000): "Classification of the Environmental Quality of Freshwater in Norway". In Hydrological and limnological aspects of lake monitoring. Ed. Heinonen et. al., John WilleyandSons Ltd., p. 331-343

Brenner I.B.; Zander A.; Plantz M.; and Zhu J. (1997): Characterization of an Ultrasonic Nebulizer-Membrane Separation Interface with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the Determination of Trace EIernents by Solvent Extraction. .J.-Anul. Ir. Spectrom, 12,273-279

Brown D.A., Glass W.K. & Burke M.A. (1976): The general use of IR spektral criteria in disscussion of in the bonding and strukture of metal dithiocarbamate. Spectrochem. Acta 32: 137-143

Byrne R. H. (2002): Inorganic speciation of dissolved elements in seawater: the influence of pH on concentration ratios. Geochem. Trans., 3(2) 11-16

Byr'ko V.M. (1984): Ditiokarbamaty (dithiocarbamates); Nauka: Moskva.

Cambell A D (1992): A critical survey of hydride generation techniques in atomic spectroscopy (Technical Report) Pure Appl Chem., 64(2), 227

Campbell P.G.C. (1995): Interactions between metals and aquatic organisms. In: Tessier, A. and D.R. Turner (Eds.), Metal Speci-ation and Bioavailability in Aquatic Systems. New York: John Wiley, pp. 45−102

Camusso M., Vigano L., Baitstrini R., (1995): Bioaccumulation of trace metals in rainbow trout. Ecotox. Environ. Safe., 31: 133–141

Carabias-Martinez R., Rodrigues-Gonzalo E., Moreno-Cordero B., Perez Pavon J.L., Garcia-Pinto C. & Laespada E.F. (2000): Surfactant cloud point extration and preconcentration of organic compounds prior to chromatography and capillary electrophoresis. J Chromatogr. A, 902: 251-265.

Carissa Hampton Dustin Demoin (2010): Organic Spectroscopy VIBRATIONAL SPECTROSCOPY TUTORIAL: SULFUR AND PHOSPHORUS Dr. Rainer E. Glaser

Carreira R.; Wagener A.; Readman W.; Fileman T.; Macko S.; Veiga A. (2002): Changes in the sedimentary organic carbon pool of a fertilized tropical estuary, Guanabara Bay, Brazil: An elemental, isotopic and molecular marker approach. Marine Chemistry, 79: 207-227.

Cave M.R., Butler O., Cook J.M., Cresser M.S., Garden L.M., Holden A.J. and Miles D.L., (1999): Environmental analysis-atomic spectrometry update. J. Anal. At. Spectrom., 14: 279-352.

Chanthai S., Suwamart N. and Ruangviriyachai C. (2011): Solid-Phase extraction with diethyldithiocarbamate as chelating agent for preconcentration and trace determination of Copper, Iron and Lead in fruit wine and distilled spirit by Flame Atomic Absorption Spectrometry. E-Journal of Chemistry, 8(3), 1280-1292

Center for Earth and Environmental Science Indiana University ~ Purdue University, Indianapolis: WATER QUALITY. http://www.cees.iupui.edu/education/Workshops/Project_Seam/water_quality.htm

CISM (2008): "Progetto di asistenca tecnica alla realizzazione ed alla gestione di un centro internacionale di scienze del mare in Albania", vol I TOMO II

Clark RB, Frid C, Attrill M. (1997): Marine Pollution, 4th edit. Oxford University Press, Oxford, Chapter Metals, pp.61-79

Coates J. (2000): Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers (Ed.), pp. 10815–10837, © John Wiley & Sons Ltd, Chichester

Coelho L.M. and M.A.Z. Arruda, (2005): Preconcentration procedure using cloud point extraction in the presence of electrolyte for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry. Spectrochimica Acta, Part B, 60: 743-748.

Cole, S., Codling, I.D., Parr, W. and Zabel, T. (1999): Guidelines for managing water quality impacts within UK European marine sites. Prepared for the UK Marine SAC Project http://www.ukmarinesac.org.uk/pdfs/water_quality.pdf

Connell D. W. (1997): Basic Concepts of Environmental Chemistry, CRC Press: Boca Raton.

Correl D. L., Jordan T. E., Weller D. E. (1992): Nutrient flux in a landscape: Effects of coastal land use and terrestrial community mosaic on nutrient transport to coastal waters. Estuaries. 15: 431–442

Corsi I., Tabaku A., Nuro A., Beqiraj S., Marku E., Perra G., Tafaj L., Baroni D., Bocari D., Guerranti C., Cullaj A., Mariottini M., Shundi L., Volpi V., Zucchi S., M. Pastore A., Iacocca A., Trisciani A., Graziosi M., Piccinetti M., Benincasa T., and Focardi S. (2011): Ecotoxicological Assessment of Vlora Bay (Albania) by a Biomonitoring Study Using an Integrated Approach of Sublethal Toxicological Effects and Contaminant Levels in Bioindicator Species. Journal of Coastal Research: Special Issue 58: pp. 116 – 120.

Council Fish Directive 2006/44/EC of the European Parliament and of the Council of 6 September (2006) on the quality of fresh waters needing protection or improvement in order to support fish life. Official Journal of the European Union. 264/20—264/31 (http://rod.eionet.europa.eu/show.jsv?id=626&mode=S)

Çullaj A., Bozo Dh., Baraj B. (2003): Raport "Mbledhja dhe vlerësimi i të dhënave ekzistuese mbi nivelin e mërkurit në zonën e Vlorës", SHRMMNSH, Tiranë

David C.P. (2003): Heavy metal concentrations in growth bands of corals: a record of mine tailings input through time. Mar. Pollut. Bull. 46(2): 187-196

De la Fuente M.A., Guerrero G., Juárez M. (1995) Manganese and Zinc Analysis in Milk by Microwave Oven Digestion and Platform Graphite Furnance Atomic Absortion Spectrmetry. Reprinted from Journal of Agricultural and Food Chemistry, 43, No 9.
http://www.cem.de/documents/pdf/publikation/digestion/rd111.pdf

Dent G., Chalmers J.M.,(1997): Industrial Analysis with VibrationalSpectroscopy, Royal Society of Chemistry, Cambridge

Denton G.R.W., Wood H.R., Concepcion L.P., Siegrist H.G., Eflin V.S., Narcis D. K., Pangelinan G.T. (1997): Analysis of In-Place Contaminants in Marine Sediments from Four Harbor Locations on Guam: A Pilot Study, Water and Environmental Research Institute of the Western Pacific, Technical Report No. 87, University of Guam, Mangilao, Guam., 122 p.

Denton G.R.W., Bearden B.G., Concepcion L.P., Siegrist H.G., Vann D.T., Wood H.R. (2001): Contaminant Assessment of Surface Sediments from Tanapag Lagoon, Saipan, Water and Environmental Research Institute of the Western Pacific, Technical Report No. 93, University of Guam, Mangilao, Guam

Dib Saleh M.A, de Cássio Ferreira Neves R., Silva F.A., de Moraes P.M., Loureiro V.R., dos Santos Roldan P., de Magalhães Padilha P. (2009): GFAAS Determination of Zinc in Fish Feed and Feces Using Slurry Sampling. Food Analytical Methods, Volume 2, Issue 2, pp 162-168

Directives of European Community BMZ (ed), Environmental Handbook (1995) Documentation on monitoring and evaluation impacts, CEE/CEEA/CE 78/659 "Quality of fresh waters supporting fish life", Vieweg, Leverkusen

Doğan M. Solid Phase Extraction Technique in Analytical Chemistry (2008): Hacettepe J. Biol. & Chem., 2008, 36 (3), 235-246

Dowling V.A. and D. Sheehan (2006): Proteomics as a route to identi-fication of toxicity targets in environmental toxicology. Pro-teomics. 6: 5597–5604

Dunach J. (1985): Polimerization evaluation by spectrophotometric measurements, Journal of Chemical Education, Vol. 62, No. 5, 450-454

Duursma E.K., Marchand M., (1974): Aspects of organic marine pollution. Oceanography and Marine Biology Annual Review 12, 315–431

Eldan M., Erel Y., Mandler D. (2007): An electroanalytical method for monitoring toxic metals in sea water. The 10th Annual Meeting of the Israel Analytical Chemistry Society Conference & Exhibition.

Elder J.F.; Perry S.K.; and Brady F.P. (1975): Application of Energy-Dispersive X-ray Fluorescence to Trace Metal Analysis of Natural Waters. Environ. Sci. cYc Teclznol. 9, 1039-1042

Elliott M., (2003): Biological pollutants and biological pollution—an increasing cause for concern. Marine Pollution Bulletin 46, 275– 280

European Council Directive 80/68/EEC of 17 December (1979) on the protection of groundwater against pollution caused by certain dangerous substances Official Journal L 020, 26/01/1980 ;0043-0048

Fergusson J.E. (1990): The Heavy Elements Chemistry, Environmental Impact and Health Effects, Pergamon Press, Oxford, England, 614 p

Fernandes C., Fontaínhas-Fernandes A., Cabral D., Salgado M. A., (2008): Heavy metals in water, sediment and tissues of Liza saliens from Esmoriz–Paramos lagoon, Portugal. Environ. Monit. Assess. 136: 267–275.

Filov V.A. (1988) Vrednie Khemicheskie Veshchestva; Khimiya: Leningrad (in Russian)

Florence T.M., Lumsden B.G., and Fardy J.J. (1984): Algae as indicators of copper speciation. In: Kramer, C.J.M. and J.C. Duinker (Eds.), Complexion of Trace Metals in Natural Waters. Dordrecht, the Netherlands: Dr. W. Junk Publishers, pp. 411-418

Florian D., Knapp G. (2001): Microwave- assisted UV digestion (MUV), Anal. Chem., 73 (7), 1515-1520

Förstner U. and Wittman G. (1979): Metal Pollution: Aquatic Environments. Berlin: Springer-Verlag, 486 pp.

Fritioff Å., L. Kautsky and M. Greger (2005): Influence of temperature and salinity on heavy metal uptake by submersed plants. Envirn. Poll. 133: 265−274.

Garbarino JR, Hayes H, Roth D, Antweider R, Brinton TI, Taylor H (1995): Contaminants in the Mississippi River, U. S. Geological Survey Circular 1133, Virginia, U.S.A. (www.pubs.usgs.gov/circ/circ1133/)

García R. Báez A. P. (2012): Atomic Absorption Spectrometry (AAS), Atomic Absorption Spectroscopy, Dr. Muhammad Akhyar Farrukh (Ed.), ISBN: 978-953-307-817-5, InTech, DOI: 10.5772/25925. Available from:

http://www.intechopen.com/books/atomic-absorption-spectroscopy/atomic-absorption-spectrometry-aas-

Gad N. S., Saad A. S., (2008): Effect of Environmental Pollution by Phenol on Some Physiological Parameters of Oreochromis niloticus : Global Veterinaria , V.2 (6),P. 312-319

Garg B.S., Sharma R.K., Bhojak N. and Mittal S., (1999): "Chelating resins and their applications in the analysis of trace metal ions", *Microchem. J.*, Vol. 61 (2pp. 94–114.

GESAMP (IMO/FAO/Unesco/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution), (1986). Environmental Capacity. An approach to marine pollution prevention. Rep.Stud.GESAMP, (30):49 p.

GESAMP(IMO/FAO/UNESCO-IOC/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP Joint Group of Experts on the ScientificAspects of Marine Environmental Protection) and Advisory Committee on Protection of the Sea. (2001). Protecting the oceans from land-based activities - Land-based sources and activities affecting the quality and uses of the marine, coastal and associated freshwater environment. Rep. Stud. GESAMP No.71, 162 pp.

Gilbert F., Souchu P., Brianchi M., Bonin P. (1997): Influence of shellfish farming activities on nitrification, nitrate reduction to ammonium and denitrification at the water–sediment interface of the Thau lagoon, France. Marine Ecology Progress Series 151, 143–153

Goldberg E.D., (1995): Emerging problems in the coastal zone for the twenty-first century. Marine Pollution Bulletin 31 (4–12), 152–158

Ghosh M., Singh S.P, (2005) Review on phytoremediation of heavy metals and tilization of its byproducts: Applied Ecology Research, V.3 (1),P. 1-18.

Goyer RA.(1991): Toxic effects of metals. In: Amdur MO, Doull J, Klaasen CD (Eds.). Casarett and Doull's Toxicology, 4th edition. Pergamon Press, New York, pp. 623-680

Greaney K.M (2005): An assessment of heavy metal contamination in the marine sediments of Las Perlas Archipelago, Gulf of Panama, Submitted as part assessment for the degree of Master of Science in Marine Resource Development and Protection School of Life Sciences Heriot-Watt University, Edinburgh

Gregory. M.R (1999): Plastics and South Pacific Island shores environmental implications. Ocean and Coastal Management 42,603–615

Grushko Yu. M.; (1979) Vrednye Neorganicheskie Soedineniya v Promyshlennykh Stochnykh Vodakh, Khimiya: Leningrad, 1979, (in Russian).

Guzman H., Garcia E. (2002): Mercury levels in coral reefs along the Caribbean coast of Central America. Marine Pollution Bulletin Vol 44, pp 1415-1420.

Haas W & Schwarz T (1963): NH_4 diethanol dithiocarbamate a reagent for the spectrophotometric determination of Mo and U, Microchem. Ichonal Acta 58: 253-259

Haglund K., Björklund M., Gunnare S., Sandberg A., Olander U., and Pedersén M. (1996): New method for toxicity assessment in marine and brackish environments using the macroalga Gracilaria tenuistipitata (Gracilariales, Rhodophyta). Hydrobi-ologia 326–327 (1): 317–325

Hamer DH. (1986) Metallothioneins. Annu Rev Biochem 55: 913-951

Hasegawa S, Sato K, Ide K, Kobayashi T, Igarashi S and Naito K, (2000): Determination of Trace Elements in High Purity Iron by Solid Phase

Extraction/Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry J Japan Inst Met., 64(12), 1212-1217.

Hawkes JS (1997): Heavy Metals, J. Chem. Educ. 74(11): 1374.

Hiraide M., Uchida T., Kawaguchi H. (1993): Determination of trance amounts of heavy metals in Alumina by Electrothermal Atomic Absorption Spectromery after Diethyldithiocarbamate extraction and matrix precipitation. Analyst, Vol.118, 537-539

HMSO, (1990): Fourth Report: Pollution of beaches, vol. 1. House of Commons Environment Committee, Her Majesty's Stationary Office, London

Hesse M., Meier H., Zeeh B. (1979): Metodi Spettroscopici nella chimica organika, V edizione (ribotuar në 1995).

Höhne G. W. H., Hemminger W. F., Flammersheim H. J. (2003): Differential Scanning Calorimetry; Springer Verlag Heidelberg, New York.

Hulanicki A. (1967): Complexation Reactions of Dithiocarbarnates Tulunta 14, 1371-1392

Hutton M, Symon C (1986): The Quantities of Cadmium, Lead, Mercury and Arsenic Entering the U.K. Environment from Human Activities. Sci. Total Environ. 57: 129-150.

Imperato, M., P. Admo, D. Naimo, M. Arienzo, D. Stanzione and P. Violant (2003): Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city Italy. Environ. Pollut., 124, 247-256.

Instituti Hidrometeorologjik, Tiranë, (2001): Raport teknik mbi veçoritë hidro-meteorologjike dhe të cilësisë së ujërave të lagunës së Nartës, Orikumit dhe zonës pranë bregut, f.12 – 14

Jadhav J.P., Kalyani D.C., Telke A.A., Phugare S.S., Govindwar S.P., 2010, Evaluation of the efficacy of a bacterial consortium for the removal of color, reduction of heavy metals, and toxicity from textile dye effluent: Bioresource Technology,V. 101, P. 165.173.

Jamaluddin Mohd. Daud and Intisar M. Alakili, School of Chemical Sciences and Food Technology, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 Bangi, Selangor (2001): "High performance Liquid Chromatographic separations of Metal-Pyrrolidine Dithiocarbamate Complexes" Malaysian Journal of Analytical Sciences, Vol. 7, No. 1: 113-120

Jaume Dunach, (1985): Polimerization evaluation by spectrophotometric measurements, Journal of Chemical Education, Vol. 62, No. 5, 450-454

Jin Q, Su X, Liang F and Zhang H, J (1999): Flow Injection Semi-online Sorbent Extraction Preconcentration for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. Microchem., 62, 316-327

John Coates (2000): Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers (Ed.), pp. 10815–10837, © John Wiley & Sons Ltd, Chichester,

Joly C., (1993): Plant nutrient management and the environment. In: Prevention of Water Pollution by Agriculture and Related Activities. Proceedings of the FAO Expert Consultation, Santiago, Chile, 20–23 October 1992. Water Report 1, FAO, Rome, pp. 223– 245

Kane S. (2008) Studim i disa dampave të industrisë së bakrit në zonën e Mirditës. Punim Mikroteze, Fakulteti i Shkencave të Natyrës, Tiranë

Kannan K. and Jain S.K. (2000): Oxidative stress and apoptosis. Patho-physiology. 7: 153-163.

Kasprzak KS. (1995): Possible role of oxidative damage in metal-induced carcinogenesis. Cancer Investig 13: 411-430

Kjerfve B., Ribeiro C., Dias G., Filippo A., Quaresma V. (1997): Oceanographic characteristics of an impacted coastal bay: Baia da Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil. Continental Shelf Research, 17: 1609-1643

Klinkhammer G.P. (1980): Detemination of Manganese in Seaivater by Flameless Atomic Absorption Spectrometry after Pre-concentration with 8-Hydroxyquinoline in Chloroform. Anal. Chem. 52, 117-120

Klontz G.W. (1993): Epidemiology. In: Stoskopf, M.K. (ed.) Fish Medicine. W.B. Saunders,Philadelphia, US. pp. 210-213

Kotori P. (2006): Vlerësimi i ndotjes së mërkurit në territorin e ish Uzinës së Sodë–PVC, Vlorë dhe mënyrat e riaftësimit të zonave të ndotura. Disertacion, Pjesa dytë

Lami S. (2004): Defining of the strategies for a sustainable management concerning the trophic state in the Lagoon of Narta and Lagoon of Orikumi. Report, 12

Langston W.J. (1990):. Toxic effect of metals and the incidence of metal pollution in marine ecosystems. In: Furness, R.W. and P.S. Rainbow (Eds.), Heavy Metals in the Marine Environment. Boca Raton, FL: CRC Press, pp. 101−122

Lapointe B. E. and M. W. Clark. (1992): Nutrient inputs from the watershed and coastal eutrophication in the Florida Keys. Estuaries. 15:465-476

Lazo P.; Cullaj A. "The determination of different status of mercury in seawater simples". Anal. And Bioanal. Chem. 2002, 374, 1034 – 1038.

Lazo P., Cullaj A., Baraj B. (2004): Vlerësimi i mërkurit dhe metaleve të rënda në biota, sedimente dhe tokën e lagunave të Nartës dhe Orikumit, Raporti Teknik i Monitorimit

Lazo P., Kucuku M., "Journal of Analytical Science & Technology", (2012) 3 (1), 121-127 Article www.jastmag.org

Lawson T. B. (1995): Fundamentals of Aquacultural Engineering. New York: Chapman and Hall

Lenntech Water Treatment and Air Purification (2004): Water Treatment, Published by Lenntech, Rotterdamseweg, Netherlands www.excelwater.com/thp/filters/Water-Purification.htm

Leyden D.E. and Wegscheide-W. (1981) Preconcentration for Trace Element Determination in Aqueous Samples. .Anal. Chem. 53, 1059A-1065A

Lihareva N., Delaloye M. (1997): Determination of Hf, Sc and Y in geological samples together with the rare-earth elements. Fresenius' journal of analytical chemistry, 357(3), pp. 314-3164.

Lobban C.S. and Harrison P.J. (1994): Seaweed Ecology and Physi-ology, 1st ed. Cambridge University Press, 366 pp

LOU XiaoDing, LI Zhen & QIN JinGui (2009) DDTC-Na-based colorimetric chemosensor for the sensing of cyanide in water Science in China Series B- Chem , vol. 52, no. 6, 802-808

Lucena J. R., Hurtado J., Comín F. (2002): Nutrients related to the hydrologic regime in the coastal lagoons of Viladecans (NE Spain). Hydrobiologia. 475/476: 413–422

Lundberg E., Frech W. (1979): Direct determination of trace metals in solid samples by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomizers. Part 3. Application of an autosampler to the determination of silver, bismuth, lead and zinc in steels. Anal. Chim. Acta 108 (1979) 75-85.

http://www.anachem.umu.se/aas/refspec/gf_indu.htm

Lloyd R. (1992): Pollution and Freshwater Fish. West Byfleet: Fishing News Books.

MacFarlane G. B., Burchettt M. D., (2000): Cellular distribution of Cu, Pb, and Zn in the Grey Mangrove Avicemnia marina (Forsk.). Vierh Aquatic Botanic, 68: 45–59.

Madhusudanan P.M., K. K. Mohammed Yusuff, C. G. Ramachandran Nair (1975): Thermal decomposition kinetics of diethyl dithiocarbamate complexes of Copper (II) and Nickel (II) Journal of thermal analysis and calorimetry, vol. 8 31-43

Makholm & Mladenof (2005): Efficacy of a biomonitoring(moss bag) technique for determining element deposition trends on a mid- range scale.Environmental Monitoring and Assesment 104:1-18

Malakoff D., (1998): Death by suffocation in the Gulf of Mexico.Science 281, 190–192.

Manahan S. E.(2000) Environmental Chemistry, 7th ed., Lewis Publishers: Boca Raton, London, New York, Washington D.C.

Mance G. (1987): Pollution Threat of Heavy Metals in Aquatic Environments, Elsevier Applied Science Publishers Ltd, New York, USA. doi:10.1007/978-94-009-3421-4

Manohar A., Ramalingam K. & Karpagavel K. (2012): Mixed ligand complexes involving Bis(dithiocarbamato)Nickel(II) and Phosphorus donors: Synthesis, Spectral, Thermal studies and BVS investigations. International Journal of ChemTech Research Vol.4, No.4, pp 1383-1391

Marine pollution Heavy Metals. BIO 508-001 EVPP 505-001

McLeod C.W.; Routh M.W.; and Tikkanen M.W. (1992): In: Iductively Coupled Plasma in Analitical Atomic Spectrometry. Eds. Montaser, A. And Golightly, D.W., VCH Publishen Inc., New York, p. 721

Md. Shahidul Islam, Masaru Tanaka (2004) Impacts of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: a review and synthesis. Marine Pollution Bulletin 48 p. 624–649

Madson de Godoi Pereira & Marco Aurélio Zezzi Arruda (2003) Trends in Preconcentration Procedures for Metal Determination Using Atomic Spectrometry Techniques Microchimica Acta 2003, 141: 115-131

Mee L. D: (1992), 'The Black Sea in crisis: A need for concerted international action' AMBIO 21, 278–286

Meybeck M. (1982): Carbon, nitrogen and phosphorus transport by World Rivers, *Am. J. Sci.*, 282, 401–450

Miguel A. Belarrat, Maria P. Martinez-Garbayo, Jesus M. Anzano and Juan R. Castillo (1996): Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectrometric Method for Direct Determination of Iron and Zinc in Solid Rice Samples. Analytical Sciences, 1996, Vol. 12, 483-48. http://pdf.lookchem.com/pdf/22/ee92f08e-9878-47f6-8ad5-95857805aa86.pdf

Minczewski J.; Chwastowska J.; and Dybczynski R. (1982): Separation and Preconcentration Method in Inorganic Trace Analysis. Translation Ed. Masson, M.R., Ellis Honvood Limited, Chichester, 543 pp

Mizuike A.; Hiraide M. (1982) Separation and preconcentration of trace substances. III. Flotation as a preconcentration technique. Pure Appl.Chem. 54, 1556–1563

Mizuike A. (1983) Flotation. In Enrichment Tehniques for Inorganic Trace Analysis; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo; Chap. 10.

Mok W.M. and Wai C.M. (1984): Preconcentration with Dithiocbarnate Extraction for Determination of Molybenum in Seawater by Neutron Activation Analysis. And. Chern. 56,27-39

Morel F.M.M. and S.L. Schiff, (1983): Geochemistry of municipal waste in coastal waters. In Ocean disposal of municipal waste water: impacts on the coastal environment, edited by E.P. Myers. Cambridge, Mass., Sea Grant College Program, Massachusetts Institute of Technology, pp. 251-421

Morris J. T. (2000): Effects of sea level anomalies on estuarine processes. Pages 107–127 in J. Hobbie, editor. Estuarine science: a synthetic approach to research and practice. Island Press, Washington, D.C., USA.

Mueller David K. and Helsel, Dennis R. (1999): Nutrients in the Nation's Waters--Too Much of a Good Thing? U.S. Geological Survey Circular 1136. National Water-Quality Assessment Program. *http://water.usgs.gov/nawqa/circ-1136.html*

Murdoch T., Cheo M. and O'Laughlin K. (2001): Streamkeeper's Field Guide: Watershed Inventory and Stream Monitoring Methods. Adopt-A-Stream Foundation, Everett, WA. 297 pp.

Namminga H. N., Wilhm J., (1976): Effects of high discharge and an oil refinery cleanup operation bon heavy metals in water and sediments in Skeleton Creek. Proceedings of the Oklahoma Academy of Science, 56: 133–138

Newton A., Icely J. D., Falcão M., Nobre A., Nunes J. P., Ferreira J. G., Vale C. (2003): Evaluation of eutrophication in the Ria Formosa coastal lagoon, Portugal. Continental Shelf Research, 23: 1945-1961

Newton A., Mudge S. M. (2005): Lagoon-sea exchange, nutrients dynamics and water quality management of Ria Formosa (Portugal). Estuarine, Coastal and Shelf science, 62: 405-414

Nixon E., Mclaughlin D., Rowe A., Smyth M. (1994): Monitoring of shellfish grown areas Marine environmental series 1/95 section 1-1

Nixon S.W. (1995): Coastal marine eutrophication: A definition, social causes and future concerns. Ophelia, 41: 199-219

Nomura R., Takabe A. & Matsuda H. (1987): Facile synthesis of antimony dithiocarbamate complexes. Polyhedron 6: 411-416

Nriagu JO, Pacyna J (1988): Quantitative Assessment of Worldwide Contamination of Air, Water and Soil by Trace Metals, Nature, 333: 134-139.

Nriagu JO (1989): A global Assessment of Natural Sources of Atmospheric Trace Metals, Nature, 338: 47-49

Ozcan M, Akman S, Erbil C, Saraç S. (1996): Determination of copper, chromium, manganese and zinc by graphite furnace atomic absorption spectrometry after separation on polyacrylamide modified with nitrilo triacetic acid. Anal Bioanal Chem.;355(5-6):665-6. http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15045336

Page T., (1983). Uncertainty and policy formation. In Ocean disposal of municipal waste water: impacts on the coastal environment, edited by E.P. Myers. Cambridge, Mass., Sea Grant College Program, Massachusetts Institute of Technology, pp. 613-57

Pano N., Lazaridou M., Frasheri a. Costal Management of the ecosystem Vlora Bay-Narta Lagoon - VJjosa River Mouth. http://itc.upt.al/~nfra/A.Frasheri_60_vjet_kerkime/ARSHIVA-ARTIKUJVE-TE-PERZGJEDHUR/9%20Coastal%20management%20Vlora%20Bay-Vjosa%20River.pdf

Paul E.A. and Clarke F.E. (1989): Soil microbiology and biochemistry. Academic Press, Inc., San Diego, California

PHARE, (2002): PHARE Programme Albania. Strategy for Albanian Lagoon Management. Government of Albania, European Commission, Final Report, 155p

PHILMINAQ, Annex 2, Water Quality Criteria and Standards for Freshwater and Marine Aquaculture http://www.aquaculture.asia/files/PMNQ%20WQ%20standard%202.pdf)

Pesavento M., Biesuz R., Gallorini M., Profumo A.(1993): Sorption mechanism of trace amount of divalent metal ions on a chelating resin containing iminodiacetic groups. Anal Chem., v. 65, p. 2522-2527.

Pesavento M., Biesuz R. & Cortina J. L. (1994): Sorption of Metal Ions on a Weak Cation-Exchange Resin Containing Carboxylic Groups. Analytica Chimica Acta, 298, pp225-235.

Peterson H.G., Healey F.P. and Wagemann R. (1984): Metal toxicity to algae: a highly pH dependent phenomenon. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 41: 974–979

Madhusudanan P.M., Mohammed Yusuff K. K., Ramachandran Nair C. G. (1975): Thermal decomposition kinetics of diethyl dithiocarbamate complexes of Copper (II) and Nickel (II). Journal of thermal analysis, vol. 8, p:31-43

Prusisz B., Zyrnicki W., (1999): Preconcentration of some metals using metalfix chelamine resin prior to ICP-AES analysis, Fresen. J. Anal. Chem. 363, 110-112

Qarri F., (2012): Vlerësimi i gjendjes mjedisore të zonave Vlorë-Fier nëpërmjet monitorimit të ajrit duke përdorur myshqet si bioindikator. Dizertacion, pjesa I

Qi Y., Zhang A., Hong Y., Lu S., Zhu C., Li Y., (1993): Occurrence of red tides on the coast of China. In: Smayda, T.J., Shimizu, Y. (Eds.), Toxic Phytoplankton Blooms in the Sea. Elsevier, Amsterdam, pp. 43–46

Rao T P, Metilda P & Gladis J M, (2005): Overview of analytical methodologies for seawater analysis: Part 1 Metals, Critical Rev. Anal. Chem. 35: 247-288.

Reem Kamal Shah, (2011): Precocentration and atomic absorption spectrometric determination of some metals

Riegman R., (1995): Nutrient-related selection mechanisms in marine plankton communities and the impact of eutrophication on the plankton food web. Water Science Technology 32, 63–75

Rivaro P.; Cullaj A.; Frache R.; Lagomarsino C.; Massolo S.; De Mattia M.C., and Ungaro N., (2011): Heavy metals distribution in suspended particulate matter and sediment collected from Vlora Bay (Albania): A methodological approach for metal pollution evaluation. In: Tursi, A. and Corselli, C. (eds.), Coastal Research in Albania: Vlora Gulf, Journal of Coastal Research, Special Issue No. 58, pp. 54–66

Robert B. Clark (2001) Marine Pollution, Fifth Ed. (Oxford: OUP 2001), p.5 et seq.

Rucandio M.I. (1997): Cation-exchange isolation and ICP-AES determination of rare earth elements in geological silicate materials. Fresen. J. Anal. Chem. 357 (1997) 661-669.

Sala O.E., Chapin III F.S., Armesto J.J., Berlow E., Bloomfield J., Dirzo R., Huber-Sanwald E.,Huenneke L.F., Jackson R.B., Kinzig A., Leemans R., Lodge D.M., Mooney H.A., Oesterheld M., Poff N.L., Sykes M.T., Walker B.H., Walker M. and Wall D.H. (2000): Global biodiversity scenarios for the year 2100, Science, 287, 1770–177

Samczy ski Z. & Dybezy ski R. (1997): Some Examples of the Use of Amphoteric Ion-Exchange Resins for Inorganic Separations. Journal of Chromatography A, 789, pp157-167.

Shehu A. (2008): Studimi dhe aplikimi i analizës specifikuese të metaleve të rënda në mostra mjedisore, Doktoraturë, Fakulteti i Shkencave të Natyrës, Tiranë.

Shehu M., Shabani L., (2010): Identification of Pollution Level of Coastal Waters in the Lagoons of Narta and Orikum, Through the Physical-Chemical and Bacteriological Indicators BALWOIS, Ohrid, Republic of Macedonia, 25-28 May

Silverstein R. M., Webster F. X., Spectrometric Identification of Organic Compounds, 6th edition (Wiley, New York, 1998) and T. W. G. Solomons, C. Fryhle Organic Chemistry, 7th edition upgrade (Wiley, New York, 2001)

Simonoff M.; Llabador Y.; &mon C.; and Simonoff G.N. (1984) Extraction Procedure for the Determination of Trace Chromium in Plasma by Proton-lnduced X-ray Emission Spectrometry. Anal. Chem. 56,454457

Sprenger M, McIntosh A. (1989): Relationship between concentrations of aluminium, cadmium, lead an d zinc in water, sediments and aquatic macrophytes in six acidic lakes. Arch Environ Contam Toxicol 18:225-232.

Stanley D.W. and Hobbie J.E. (1981): Nitrogen cycling in a North Carolina coastal river. *Limnol.Oceanogr*., **26,** 30–42

Stockdale A. (2005) The Use of Cation -Exchange Resins in Natural Water Trace Metals Research MChem degree in February http://eprints.lancs.ac.uk/23453/1/Stockdale_2005_Dissertation.pdf

Storelli M. M., Storelli A., D'ddabbo R., Marano C., Bruno R., Marcotrigiano G. O., (2005): Trace elements in loggerhead turtles (Caretta caretta) from the eastern Mediterranean Sea: Overview and evaluation. Environ. Pollut., 135: 163–170

Sturgeon R E, Berman S S , Desauliniers A & Russell, (1980): Preconcentration of trace metals from sea water for determination by graphite furnance atomic – absorbation spectrometry, Talanta, 27: 85-94

Sunda, W. G. and Huntsman, S. A. (1995): Cobalt and zinc interreplacement in marine phytoplankton: biological and geochemical implications,Limnol. Oceanogr., 40(8), 1404–1417

Sunda W.G. and Huntsman S.A. (1998): Processes regulating cellular metal accumulation and physiological effects: phytoplankton as model systems. Sci. Total Environ. 219: 165−181.

Tacon A.G.J., Phillips M.J., Barg U.C., (1995): Aquaculture feeds and the environment: the Asian experience. Water Science and Technology 31 (10), 41–59

Tasev K, Karadjova I and Stafilov T, (2005): Determination of inorganic and total arsenic in wines by hydride generation atomic absorption spectrometry Microchim Acta., 149, 55-60.

Thayer G. (1971): Phytoplankton production and the distribution of nutrients in a shallow, unstratified estuarine system near Beaufort, NC, Chesapeake Science, 12, 240–253.

Trung D. Q., Anh C. X., Trung N. X., Yasaka Y., Fujita M., and Tanaka M. (2001): Preconcentration of Arsenic Species in Environmental Waters by Solid Phase Extraction Using Metal-loaded Chelating Resins. Anal. Sci., 17 (Supplement), i1219-i1222

Touati S., Hassan M. A: Identification of the formed complex during of Copper (II) from Sulphuric acid by means of sodium diethyldithiocarbamate (SDDT) http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/prost/proceedings/pres2011-and-icheap10/PRES11/20Touati.pdf

Tuncer G., Karakas T., Balkas T. I., Gokcay C. F., Aygun S., Yurteri C. and Tuncel G.: (1998) 'Land-based sources of pollution along the Black Sea coast of Turkey: Concentrations and annual loads to the Black Sea', Mar. Pollut. Bull. 36, 409–423

Tursi A.; Corselli C.; Bushati S., and Beqiraj S., (2011): The Vlora project. In: Tursi, A. and Corselli, C. (eds.), Coastal Research in Albania: Vlora Gulf, Journal of Coastal Research, Special Issue No. 58, pp. 1–5

Tuzen M., Parlar K., Soylak M., (2005): Enrichment/separation of cadmium(II) and lead(II) in environmental samples by solid phase extraction, J. Hazard. Mater. 121 79–87

Ueno K., Imamura T., Cheng K.L. (1992): Hundbook of Orgunic Analyricul Reagent. 2d Ed. CRC Press, Boca Raton, 6 15 pp

UNEP (1990): GESAMP: The state of the marine environment. UNEP regional seas report and status, 115: 12-16

UNEP (2002): Chemicals "Global Mercury Assessment", Geneva, December

Ure A.M, Davidson C.M. (1995) Chemical Speciation in the Environment. Blackie, Glasgow.

Uzun A, Soylak M and Elci L, (2001): Preconcentration and separation with Amberlite XAD-4 resin; determination of Cu, Fe, Pb, Ni, Cd and Bi at trace levels in waste water samples by flame atomic absorption spectrometry. Talanta,, 54, 197-202 Vanderpool, R.A.; and Buckley, W.T. (1 999) Liquid-Liquid Extraction of Cadium by Sodium Diethyldithiocarbarmate from Biological Matrices for Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Anal. Chem. 71,652459

Valentukevičienė M. and Brannvall E. (2008). Marine pollution: an overview. Geologija. Vilnius. 1(61): 17–23.

Viarengo A (1989): Heavy metals in marine invertebrates: Mechanisms of regulation and toxicity at the cellular level. Review. Rev Aquat Sci 1:295-317

Vildhagen D., Krivan V. (1997): Multi-element characterization of high-purity titanium dioxide by neutron activation analysis. Fresenius' J. Anal. Chem.359 (1997) 230–238.

Vollenweider R. A. (1992): Coastal marine eutrophication: Principles and control. The science of the Total Environment, Supplement: 1-20

Wang B., Xie L., and Sun X. (2011) Water Quality in Marginal Seas off China in the Last Two Decades International Journal of Oceanography,Volume 2011, Article ID 731828, 6 pages, doi: 10.1155/2011/731828)

Wang W., Wang A., Chen L., Liu Y. and Sun R. (2002): Effects of pH on Survival, Phosphorus Concentration, Adenylate Energy Charge and Na_+-K^+ ATPase Activities of Penaeus chinensis Osbeck Juveniles, Aquatic Toxicology, 60, 75-83
http://www.hindawi.com/journals/ijog/2011/731828

Watanabe H.; Goto K.; Taguchi S.; McLaren J.W.; Berman S.S.; and Russell D.S. (1981): Preconcentration of Trace Elernents in Seawater by Complexation with 8-Hydroxyquinoline and Adsorption on Cis Bounded Silical Gel. Anal- Clrem. 53, 738-739

Weast R.C., Astle M.J., (1981-1982): CRC Handbook of Chemistry and Physics, 62 nd edition. CRC Press, Inc.

Williams M.C.; Cokal E.J.; and Niemczyk T.M. (1986) Masking, Chelation and Solvent Extraction for the Determination of Sub-Parts-Per-Million LeveIs of Trace Elsments in High bon and Salt Matrices. AnaI. Chem. 58,WI- t 547

Williams C. (1996): Combating marine pollution from land-based activities: Australian initiatives. Ocean and Coastal Management 33 (1-3), 87–112

Wood J.M. (1974). Biological cycles for toxic elements in the environment. Science 183: 1049-1052.

Wood J.M. and Wang H.K., (1983): Microbial resistance to heavy metals. Environ. Sci. Technol. 17: 582A-590A.

Wu R.S.S. & Lau T.C. (1996): Polymers-Ligands: A Novel Chemical Device for Monitoring Heavy Metals in the Aquatic Environment. Marine Pollution Bulletin, 32(5), pp391-396.

Zhang Y, Li ZX, Li H, Peng L, Luo HJ, Li WQ, Luo WH. (2010): Determination of serum copper and zinc in different chemical forms by graphite furnace atomic absorption spectrometry with ethanol-EDTA precipitation method (Article in Chinese. Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi.;30(3):816-9. http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20496717

Zhang Y, Lin ZX, Li WQ, Zhang QX, Li H, Luo HJ, Luo WH (2009): Determination of trace free copper and zinc in serum samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after two-step precipitation of protein (Article in Chinese) Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi.;29(10):2864-6 http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20038078

Zolotov Y.A.; Kuzmin N.M. (1990) Preconcentration of Trace Elements; Elsevier: Amsterdam.

http://www.aqualex.org/elearning/marine_environment/english/chap5/chap5-2.html.

http://en.wikipedia.org

http://orgchem.colorado.edu/Spectroscopy/specttutor/irchart

http://www.chem.ucla.edu/~webspectra/irtable.html

http://neospark.com/images/Waterqua.pdf

http://vedyadhara.ignou.ac.in/wiki/images/d/d8/Unit_9_Atomic_Absorption.pdf

ANEKS 1

Optimizimi i metodës së ekstraktimit të metaleve të rënda me tretës organik pas lidhjes në komplekse metalo-organike të tyre

1. Llogaritja e rendimentit të formimit të kompleksit $MR(DDTC)_2$

$Cu(DDTC)_2$

Një mmol Cu (1 mmol $CuSO_4$ me masë 159.6 mg) e tretëm në 25 ml H_2O të distiluar dhe pasi shtuam DDTC me tepricë (rreth 4 mmol DDTC-Na me masë 685.04 mg) u shfaq një precipitat me ngjyrë të zi. Tretësirën e tundëm për 10 minuta, e lamë 1 orë në qetësi dhe e filtruam në filtër blu (diametri i poreve 40 μm) të peshuar paraprakisht. Filtrin së bashku me precipitatin e thamë në termostat në temperaturë 60^oC për një natë, e lamë të ftohet në eksikator dhe e peshuam.
Nga peshimi, pesha e kompleksit $Cu(DDTC)_2$ që mendohet se është formuar rezultoi 350.3 mg.
Llogaritja e rendimentit të formimit të kompleksit u bë si më poshtë:

$$Cu^{2+} + 2\ Na\text{-}DDTC = Cu(DDTC)_2 + 2Na^+$$

Shohim që Cu lidhet me DDTC në raportin 2:1 (pra 1 mmol Cu me 2mmol DDTC).
Për të llogaritur rendimentin përdorim formulën:

$$\eta\% = \frac{masa_eksperimentale_(mg)}{masen_teorike_(mg)} * 100$$

Për të llogaritur peshën teorike të kompleksit:

masa e kompleksit = m e Cu + m e DDTC (por duke mare parasysh largimin e Na)

masa e Cu = n*M = 1 mmol *64 mg/mmol = 64 mg
masa e DDTC = 2 mmol * 148.26 mg/mmol = 296.52 mg
masa e $Cu(DDTC)_2$ = 64mg + 296.52 mg = 360.52 mg

Rendimenti i formimit të këtij kompleksi do të jetë:

$$\eta\% = \frac{350.3}{360.52} * 100 = 97.2\%$$

$Pb(DDTC)_2$

Një mmol Pb (1 mmol $PbCl_2$ me masë 278.10 mg) e tretëm në 25 ml H_2O të distiluar dhe pasi shtuam DDTC me tepricë (rreth 4 mmol DDTC-Na me masë 685.04 mg) u shfaq një precipitat me ngjyrë të bardhë. Tretësirën e tundëm për 10 minuta, e lamë 1 orë në qetësi dhe e filtruam në filtër blu (diametri i poreve 40 μm) të peshuar paraprakisht. Filtrin së bashku me precipitatin e thamë në termostat në temperaturë 60^oC për një natë, e lamë të ftohet në eksikator dhe e peshuam.

Nga peshimi, pesha e kompleksit $Pb(DDTC)_2$ që mendohet se është formuar rezultoi 497.1 mg.

Llogaritja e rendimentit të formimit të kompleksit u bë si më poshtë:

$$Pb^{2+} + 2\ Na\text{-}DDTC = Pb(DDTC)_2 + 2Na^+$$

Shohim që Pb lidhet me DDTC në raportin 2:1 (pra 1 mmol Pb me 2mmol DDTC).
Për të llogaritur rendimentin përdorim formulën:

$$\eta\% = \frac{masa_eksperimentale_(mg)}{masen_teorike_(mg)} * 100$$

Për të llogaritur masën teorike të kompleksit:

masa e kompleksit = m e Pb + m e DDTC (por duke mare parasysh largimin e Na)

masa e Pb = 1 mmol*M =1 mmol *207.2 mg/mmol = 207.2 mg
masa e DDTC= 2 mmol*M = 2 mmol * 148.26 mg/mmol = 296.52 mg
masa e $Pb(DDTC)_2$ = 207.2 mg + 296.52 mg = 503.72 mg

Rendimenti i formimit të këtij kompleksi do të jetë:

$$\eta\% = \frac{497.1}{503.7} * 100 = 98.7\%$$

$Cd(DDTC)_2$

Një mmol Cd (1 mmol $CdCl_2$*2.5 H_2O me masë 228.36 mg) e tretëm në 25 ml H_2O të distiluar dhe pasi shtuam DDTC me tepricë (rreth 4 mmol DDTC-Na me masë 685.04 mg) u shfaq një precipitat me ngjyrë të bardhë. Tretësirën e tundëm për 10 minuta, e lamë 1 orë në qetësi dhe e filtruam në filtër blu (diametri i poreve 40 μm) të peshuar paraprakisht. Filtrin së bashku me precipitatin e thamë në termostat në temperaturë 60^oC për një natë, e lamë të ftohet në eksikator dhe e peshuam.
Nga peshimi, pesha e kompleksit $Cd(DDTC)_2$ që mendohet se është formuar rezultoi 418.3 mg.

Llogaritja e rendimentit të formimit të kompleksit u bë si më poshtë:

$$Cd^{2+} + 2\ Na\text{-}DDTC = Pb(DDTC)_2 + 2Na^+$$

Shohim që Cd lidhet me DDTC në raportin 2:1 (pra 1 mmol Cd me 2mmol DDTC).
Për të llogaritur rendimentin përdorim formulën:

$$\eta\% = \frac{masa_eksperimentale_(mg)}{masen_teorike_(mg)} * 100$$

Për të llogaritur masën teorike të kompleksit:

masa e kompleksit = m e Cd + m e DDTC (por duke mare parasysh largimin e Na)

masa e Cd = 1 mmol*M =1 mmol *112.4 mg/mmol = 112.4 mg
masa e DDTC= 2 mmol*M = 2 mmol * 148.26 mg/mmol = 296.52 mg
masa e $Pb(DDTC)_2$ = 112.4 mg + 296.52 mg = 408.92 mg

Rendimenti i formimit të këtij kompleksi do të jetë:

$$\eta\% = \frac{418.3}{408.92} * 100 = 102.3\%$$

2. Përgatitja e tretësirës ujore me përqendrim 1 mg/L të kompleksit $MR(DDTC)_2$ që do të analizohet me SF UV-VIS

Reagentët e përdorur

Në këtë pjesë të studimit u përdorën:

- Komponimi kompleks DDTC-Na në gjendje të ngurtë
- Tretësirat standarde me përqendrim 1000 mg/L e metaleve Pb, Hg, Cd, Ni, Fe, Cr, Cu, Mn dhe As të furnizuara nga Merck.
- Ujë i distiluar i përgatitur në sistemin me trajtim me osmozë në aparatin ELGA (Milli-Q Millipore 18.2 MΩ-cm Resistivity).

Metodika e punës

Përgatitja e tretësirës ujore me përqendrim 1 mg/L të kompleksit $MR(DDTC)_2$:
duke u nisur nga tretësira standarde me përqendrim 1000 mg/L e metaleve Pb, Hg, Cd, Ni, Fe, Cr, Cu, Mn dhe As u përgatitën tretësirat standarde me përqendrim 2 mg/L duke shtuar 50 µl tretësirë 1000 mg/L në 25 ml ujë të distiluar. Më pas u përgatit tretësira ujore e DDTC duke shtuar 10 mg DDTC-Na në 250 ml ujë të distiluar. Sasia e DDTC së shtuar është llogaritur që të jetë me tepricë për gjithsecilin prej metaleve. U përzien sasi të barabarta të dy tretësirave (7 ml+7 ml) në tuba 15 ml duke përgatitur në këtë mënyrë tretësirën ujore 1 mg/L të kompleksëve $MR(DDTC)_2$. Këto tretësira i vumë në tundës për 30 min në mënyrë që të jenë uniforme dhe u analizuan me SF UV-VIS.

3. Identifikimi i komponimit kompleks $MR(DDTC)_2$ me metodën FT-IR

Reagentët e përdorur

Në këtë pjesë të studimit u përdorën:

- Komponimi kompleks DDTC-Na në gjendje të ngurtë
- Komponimi kompleks $Cu(DDTC)_2$ (precipitat i zi): u përdor kompleksi i përgatitur për llogaritjen rendimentit të formimimit të kompleksit $Cu(DDTC)_2$.
- Komponimi kompleks $Cd(DDTC)_2$ (precipitat me ngjyrë të bardhë) i përgatitur në stadin e llogaritjes së rendimentit të formimit të kompleksit $Cd(DDTC)_2$.
- Komponimi kompleks $Pb(DDTC)_2$ (precipitat me ngjyrë të bardhë): u përdor kompleksi i përgatitur për llogaritjen rendimentit të formimimit të kompleksit $Pb(DDTC)_2$

Aparatura të përdorura për matje

- Nicolet 6700

Metodika e punës

Për të analizuar DDTC e pastër me FT-IR, nuk kërkohej ndonjë trajtim i veçantë i mostrës, por komponimi i tharë me kujdes, u blua në kristale të imëta dhe u ruajt në eksikator deri në momentin e analizës. Gjatë matjeve, mostra u shtua në aparat direkt në trajtë kristalesh të bluara pa ndonjë trajtim tjetër. Më poshtë janë paraqitur spektrat e fituar nëpërmjet kësaj analize.

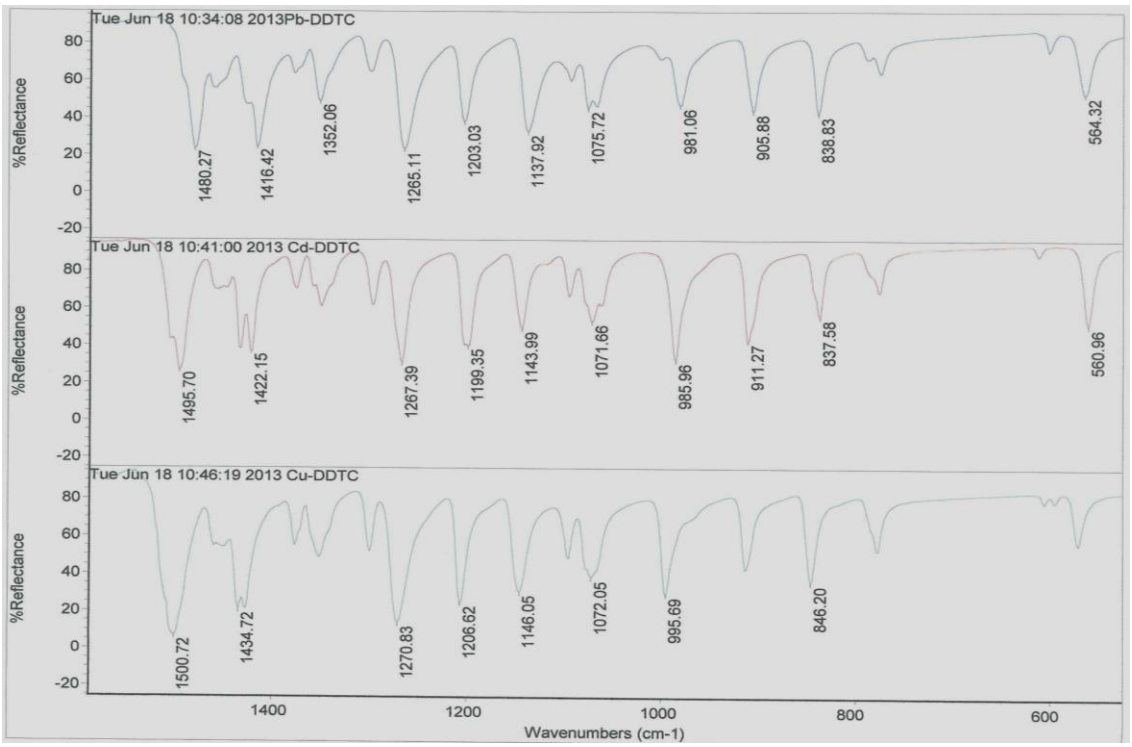


Figura 6: *Krahasimi ndërmjet spektrave FT-IR të $MR(DDTC)_2$ në intervalin 1500-500 cm^{-1} (zona e "shenjave të gishtërinjve")*

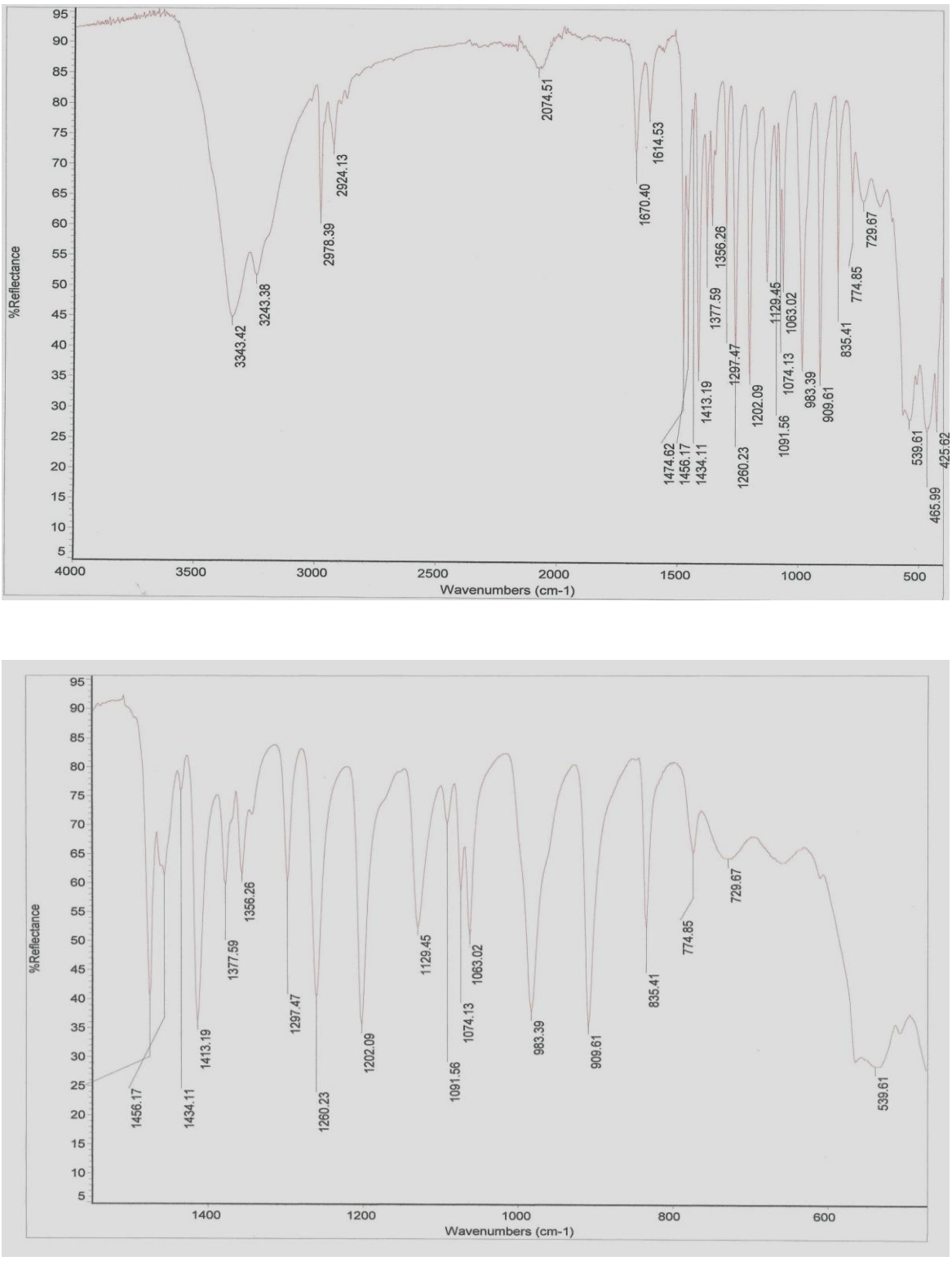


Figura 2: *Spektri FT-IR i komponimit DDTC e pastër a) intervali 3000-500 cm^{-1}; b) intervali 1500-500 cm^{-1}(zona e "shenjave të gishtërinjve")*

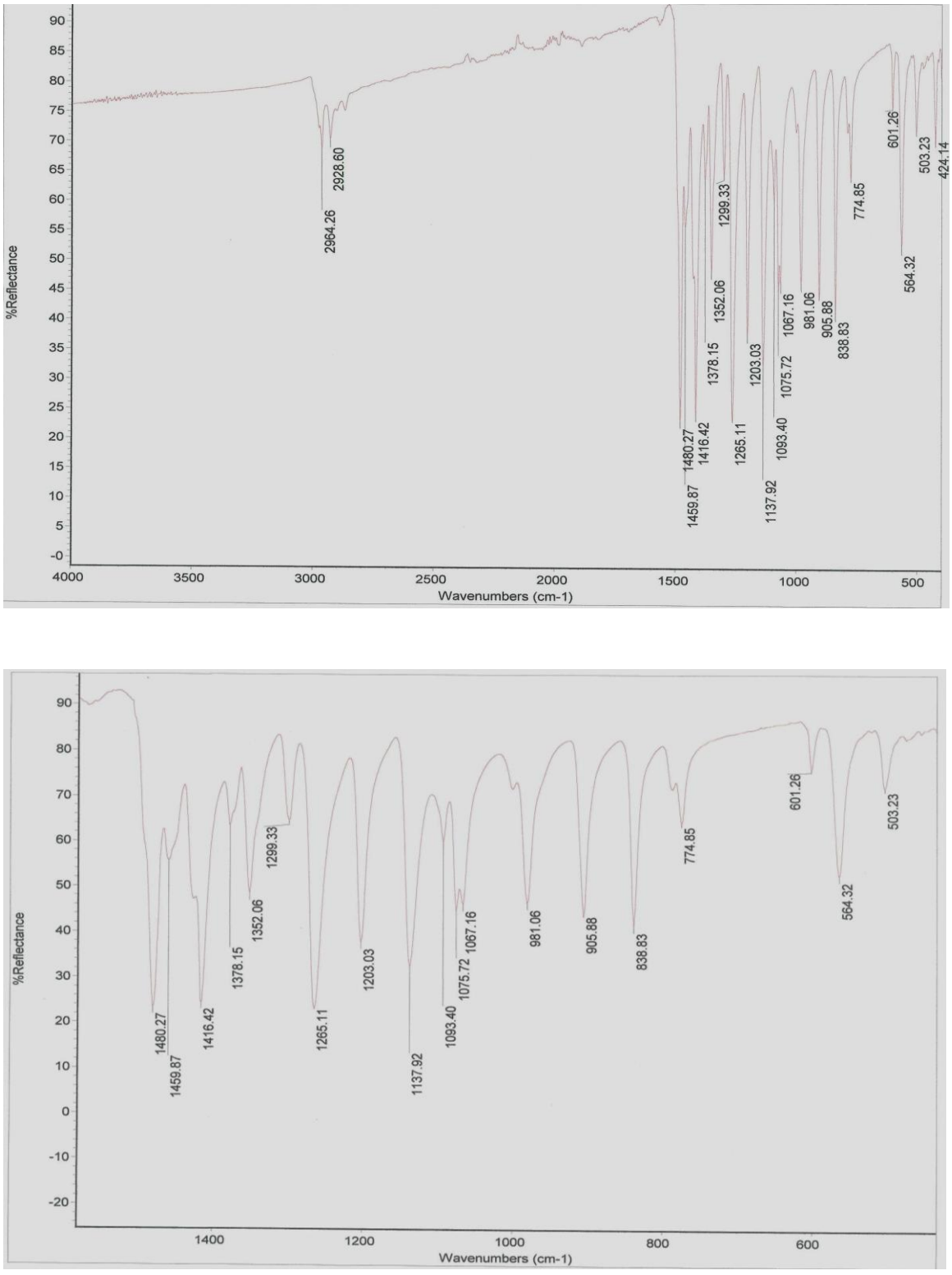
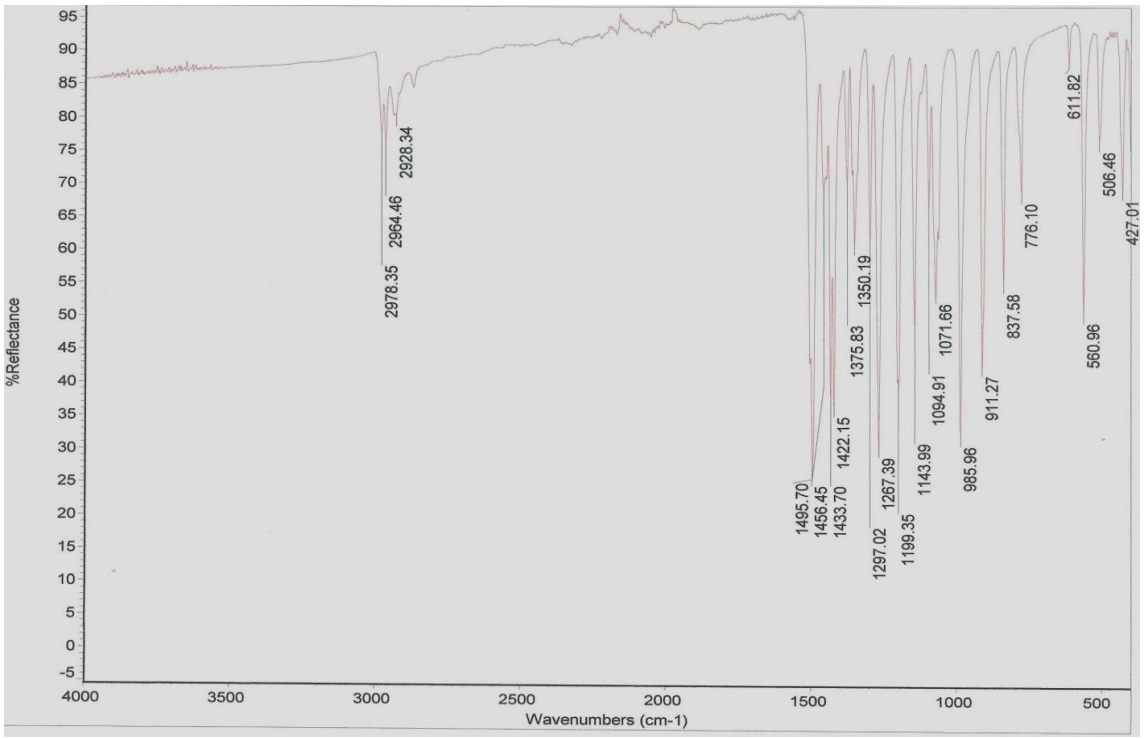


Figura 3: *Spektri FT-IR i komponimit kompleks $Pb(DDTC)_2$ a) intervali 3000-500 cm^{-1}; b) intervali 1500-500 cm^{-1}(zona e "shenjave të gishtërinjve")*



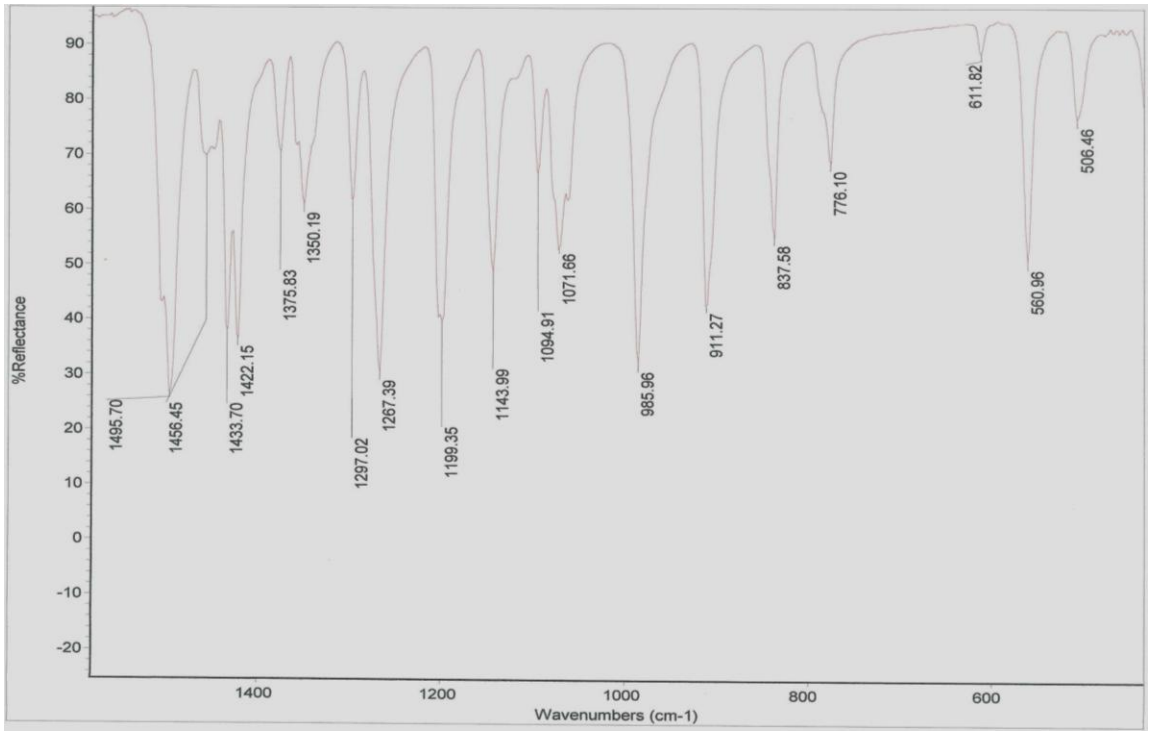


Figura 4: *Spektri FT-IR i komponimit kompleks $Cd(DDTC)_2$ a) intervali 3000-500 cm^{-1}; b) intervali 1500-500 cm^{-1}(zona e "shenjave të gishtërinjve")*

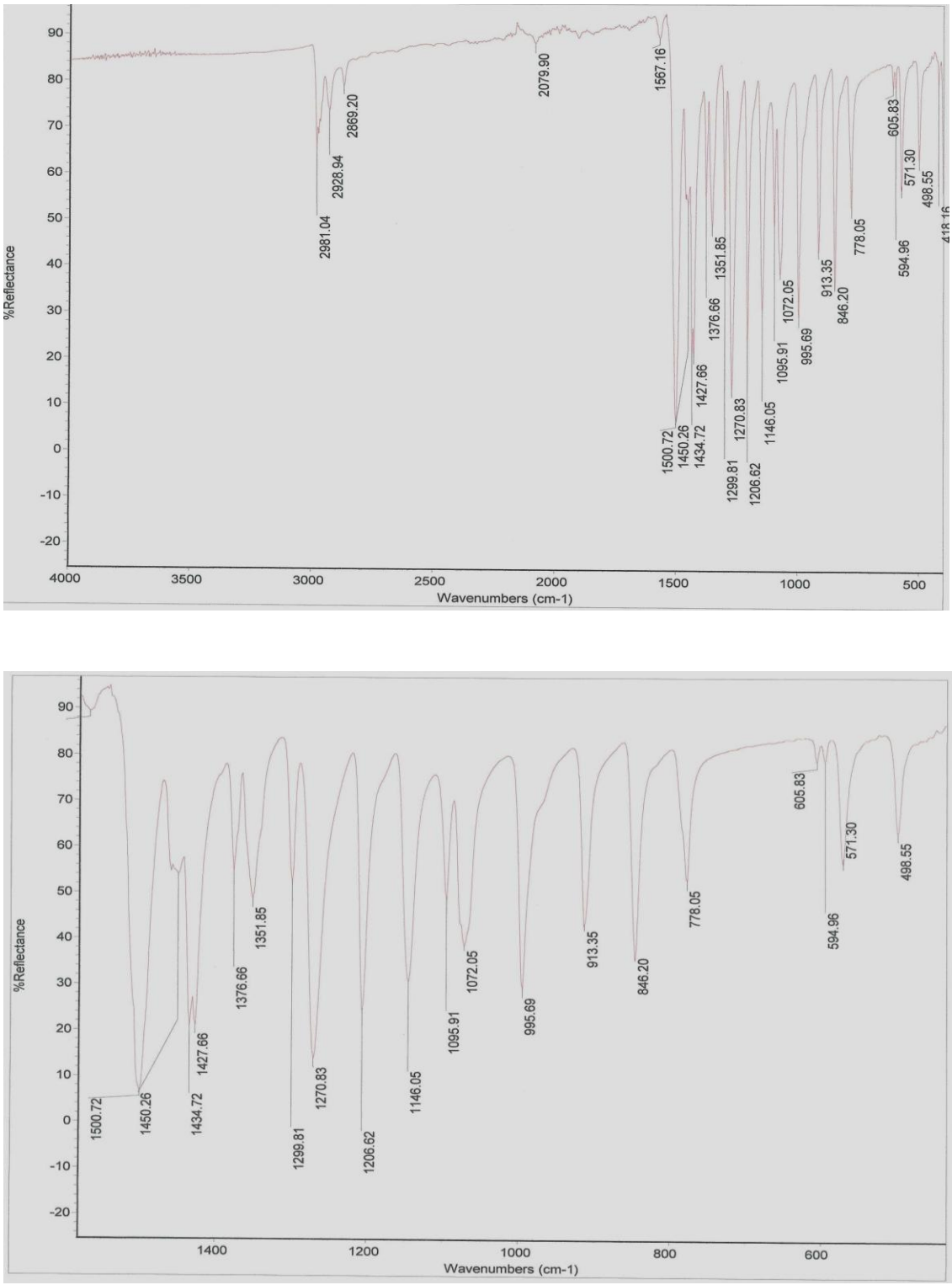


Figura 5: *Spektri FT-IR i komponimit kompleks $Cu(DDTC)_2$ a) intervali 3000-500 cm^{-1}; b) intervali 1500-500 cm^{-1}(zona e "shenjave të gishtërinjve")*

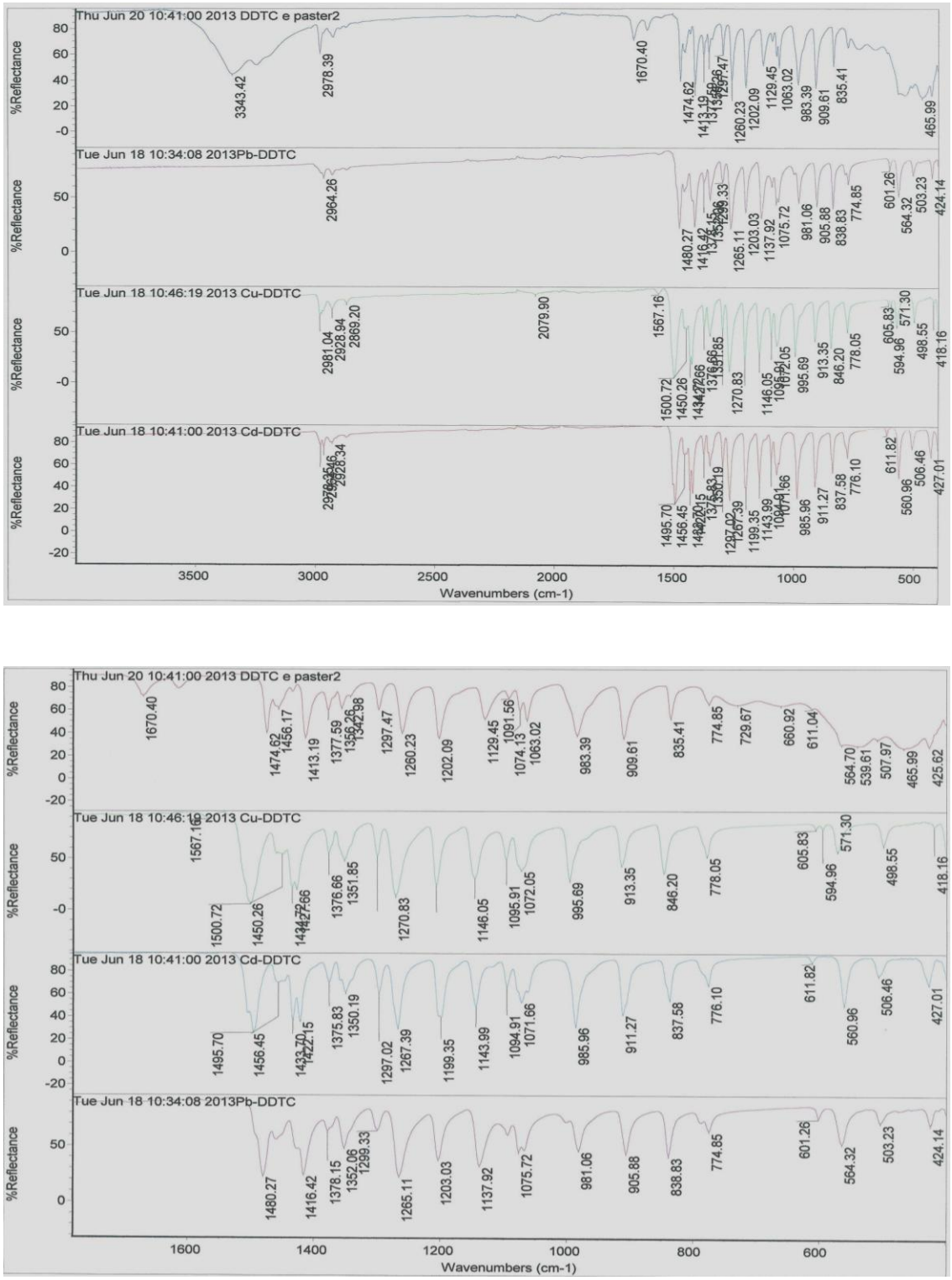


Figura 6: *Krahasimi midis spektrave FT-IR të komponimit DDTC e pastër dhe MR(DDTC)$_2$ a) intervali 3000-500 cm^{-1}; b) intervali 1500-500 cm^{-1}(zona e "shenjave të gishtërinjve")*

4. Analiza termike diferenciale (DTA) e komponimit të pastër DDTC dhe komponimeve komplekse $MR(DDTC)_2$

Reagentët e përdorur

Në këtë pjesë të studimit u përdorën:

- Komponimi kompleks DDTC-Na në gjendje të ngurtë
- Komponimi kompleks $Cu(DDTC)_2$ (precipitat i zi): u përdor kompleksi i përgatitur për llogaritjen rendimentit të formimimit të kompleksit $Cu(DDTC)_2$.
- Komponimi kompleks $Zn(DDTC)_2$ (precipitat me ngjyrë të bardhë).
- Al_2O_3, i cili u përdor si material referues gjatë analizës.

Aparatura të përdorura për matje

Për analizën termo-diferenciale (DTA) të komponimeve DDTC e pastër dhe $MR(DDTC)_2$ u përdor aparatura tip Differential Termal Analyzer DZ 3320 A e pajisur me kontrolluesin e gazit tip Atmosphere Device DZ-PQ- 1. Gjatë analizës u përdor azoti si gaz inert ndërsa si material referues u përdor Al_2O_3.

Metodika e punës

Analiza DTA e komponimit DDTC
Në një kroxhol alumini me diametër 5 mm u peshuan 0.0300 gram komponim DDTC. Si material refrues gjatë analizës u përdor oksidi i aluminit (III) (Al_2O_3) për shkak të vetive inerte të tij. Për këtë arsye, në një tjetër kroxhol alumini u peshuan 0.0300 gram Al_2O_3. Kroxhola me materialin referues u vendos në të majtë të aparaturës ndërsa kroxhola me komponimin kompleks DDTC u vendos në të djathtë të aparaturës. Pasi u vendos DDTC për analizë, u programua temperatura e aparaturës dhe u përftua kurba e varësisë së temperaturës ndaj kohës. (figura 2.19)

Analiza DTA e komponimit kompleks $MR(DDTC)_2$
E njëjta procedurë si e DDTC u ndoq edhe për analizimin e komponimit kompleks $MR(DDTC)_2$ me DTA. Për këtë, në dy kroxhola alumini me diametër 5 mm u peshuan përkatësisht 0.0300 gram komponim $MR(DDTC)_2$ dhe 0.0300 g material refrues Al_2O_3.. Kroxhola me materialin referues u vendos në të majtë të aparaturës ndërsa kroxhola me komponimin kompleks $MR(DDTC)_2$ u vendos në të djathtë të aparaturës. Pasi u vendos $MR(DDTC)_2$ për analizë, u programua temperatura e aparaturës dhe u përftua kurbat e paraqitura në figurën 2.20 (për komponimin $Zn(DDTC)_2$) dhe 2.21 (për komponimin $Cu(DDTC)_2$).

ANEKS 2

Përcaktimi i parametrave fiziko-kimikë dhe nutrientëve në mostrat e ujit

1. Përcaktimi i parametrave fiziko-kimikë

Pastrimi i enëve

Një problem mjaft i rëndësishëm gjatë zhvillimit të një analize kimike është ndotja e enëve kimike të punës e cila ndikon në saktësinë e analizës. Me qëllim mënjanimin e ndotjeve, enët dhe të gjitha pajisjet e tjera që u përdorën gjatë punës eksperimentale u pastruan sipas procedurës së mëposhtme:

- Larje me ujë çezme
- Larje me ujë e detergjentë të lëngët
- Shpëlarje me ujë të distiluar, 5-6 herë
- Lihen të mbushura me HNO_3 1:1 për një natë
- Shpëlarje me ujë të distiluar, 5-6 herë

Reagentët e përdorur

Të gjithë reagentët e përdorur ishin të gradës analitike Merck. Në këtë pjesë të studimit u përdorën:

- Ujë i distiluar i përgatitur në sistemin me trajtim me osmozë në aparatin ELGA (Milli-Q Millipore 18.2 MΩ-cm Resistivity)
- Tretësirë e $MnSO_4$ (36.4 g $MnSO_4*4H_2O$ treten në ujë të distiluar, filtrohet tretësira dhe plotësohet me ujë të distiluar deri në vëllimin 100 ml)
- Reaktivi alkalin jodur-azid (50.0 g NaOH dhe 13.5 g KI treten në 50 ml ujë të distiluar. 1 g NaN_3 tretet në pak ujë. Tretësirat përzihen dhe hollohen me ujë të distiluar deri në vëllimin 100 ml). Tretësira ruhet në shishe të errët.
- H_2SO_4 i përqendruar
- Tretësirë amidoni (treten 2 g amidon në 100 ml H_2O të ngrohtë, shtohet për konservim 0.2 g acid salicilik)
- Tretësirë standarde e tiosulfatit të natriumit 0.025 mol/L (tretet 6.205 g $Na_2S_2O_3*5H_2O$ në ujë të distiluar. Shtohen 0.4 g NaOH dhe ujë deri në 1000ml).
- Tretësirë standarde e jodatit të kaliumit $4.167*10^{-3}$ mol/L (900.7 mg KIO_3 me pastërti 99% dhe i tharë në 120^oC në 1000 ml ujë të distiluar)
- Jodur Kaliumi KI

Aparatura të përdorura për matje

- Konduktometër *(Model DDSJ 308A)* për përcaktimin e përcjellshmërisë elektrike dhe kripshmërisë
- pH metër *(Model pHS-3BW)* për përcaktimin e pH dhe temperaturës.

Metodika e punës

Parametrat fiziko-kimikë si përcjellshmëria elektrike, kripshmëria dhe TDS u përcaktuan duke përdorur një konduktometër (*Model DDSJ 308A*) ndërsa temperatura dhe pH duke përdorur një pH metër (*Model pHS-3BW*).
Lënda e ngurtë në pezulli (TSS) u përcaktua nëpërmjet filtrimit të një litër mostër në filtër qelqi 0.42 μm të peshuar paraprakisht. Filtri me gjithë TSS u tha për një natë në 105^{o}C në termostat dhe u ripeshua. Sasia e TSS njësohet nëpërmjet diferencës së filtrit me TTS dhe bosh.
Përcaktimi i DO u krye me anën e metodës Winkler pa përdorur ndonjë aparaturë të veçantë. Në 250 ml mostër të marrë me kujdes që të mos krijoheshin flluska ajri me anë të një pipete u shtua në fundin e enës 1 ml $MnSO_4$ dhe 1 ml NaN_3. U vendos tapa dhe u përzije mostra me reaktivët. U shfaq një precipitat me ngjyrë kaf, i cili u la të dekantojë. Në tretësirë shtuam edhe 1 ml H_2SO_4 dhe e përziemë deri në tretjen e precipitatit. Më pas titulluam 200 ml mostër me tretësirë $Na_2S_2O_3$ 0.025 M.

2. Përcaktimi i nutrientëve

Pastrimi i enëve

Një problem mjaft i rëndësishëm gjatë zhvillimit të një analize kimike është ndotja e enëve me të cilat punohet e cila ndikon në saktësinë e analizës. Me qëllim mënjanimin e ndotjeve, enët dhe të gjitha pajisjet e tjera që u përdorën gjatë punës eksperimentale u pastruan sipas procedurës së mëposhtme:

- Larje me ujë çezme
- Larje me ujë e detergjentë të lëngët
- Shpëlarje me ujë të distiluar, 5-6 herë
- Lihen të mbushura me HNO_3 1:1 për një natë
- Shpëlarje me ujë të distiluar, 5-6 herë

Reagentët e përdorur

Reagentët e përdorur ishin të gradës analitike Merck. Gjatë kësaj pjese të studimit u përdorën:

- Ujë i distiluar i përgatitur në sistemin me trajtim me osmozë në aparatin ELGA (Milli-Q Millipore 18.2 MΩ-cm Resistivity).
- Tretësirat standarde të nutrientëve NO_2^--N, NO_3^--N, NH_4^+-N dhe PO_4^{3-}-P, janë përgatitur në përqendrimin e dëshiruar duke u nisur nga tretësirat standarde mëmë me përqendrime përkatësisht 250 mg/L, 100 mg/L, 100 mg/L dhe 50 mg/L. Reagentët e përdorur ishin të gradës analitike (Merck).
- Reaktivi A: 10 g fenol+ 0.50 g nitroprusid Natriumi treten në 100 ml alkool 95 %. Tretësira ruhet në shishe të errët për një muaj
- Reaktivi B: 50 g citrat natriumi në 100 ml ujë
- Reaktivi C: 1 g TRION+ 3.6 g NaOH treten në 100 ml ujë
- HCl 0.05 N për përcaktimin e nitrateve
- Tretësirë sulfanilamid: 5 gram sulfanilamid në 50 ml HCl dhe 300 ml H_2O dhe plotësohet me ujë deri në 500 ml

- Tretësirë NED (1-naftil etilendiaminë diklorhidrik): 0.200g NED treten në 200 ml ujë.
- H_2SO_4 (i përqendruar, 4.5 M, 9 M)
- $K_2S_2O_3$
- Tretësirë acid askorbik 10%: 2.5 g acid askorbik treten në 25 ml ujë të distiluar dhe ruhet në 4^oC
- Molibdat amoni: 6.5 g molibdat amoni treten në 50 ml ujë të distiluar dhe shtohen 150 ml H_2SO_4 9 M
- Tretësirë tartrat antimonial Kaliumi: 0.175 g $K(SbO)C_4H_4O_6*0.5H_2O$ treten në 50 ml ujë të distiluar
- Reaktiv i kominuar: 200 ml tretësirë molibdat amoni+50 ml tretësirë tartrat antimonial kaliumi
- H_2SO_4 dhe NaOH për rregullim pH

Aparatura të përdorura për matje

- Spektrofotometri tip *UV 2401 PC*, (kyveta kuarci l=l cm) për përcaktimin e nitrateve, nitriteve dhe amoniumit.
- Spektrofotometri tip PYEUNICAM SP-9, (kyveta kuarci l=2 cm) për përcaktimin e fosfateve.

Metodika e punës

Përcaktimi i nitrateve:

Fillimisht u përgatit një seri tretësirash standarde të $N\text{-}NO_3^-$ me përqendrime 0-0.2 mg/l. Në 10 ml mostër dhe 10 ml tretësirë standarde u shtuan 400µl HCl 0.05 N dhe përmbajtjet u përzien. Për tretësirat u mat absorbanca në dy gjatësi vale:
λ =220 nm në të cilën absorbojnë jonet nitrat dhe lëndët organike
λ =275 nm në të cilën absorbojnë vetëm lëndët organike.
Me diferencë ($A_{NO3}=A_{220}-2xA_{275}$) u njehsua absorbanca e $N\text{-}NO_3^-$,u ndërtuan lakoret e kalibrimit A=f(C) dhe prej tyre u njehsuan përqendrimet të $N\text{-}NO_3^-$ në mostra.

Përcaktimi i nitriteve:

Kjo analizë duhet të kryhet sa më shpejt në mënyrë që të pengohen proceset bakteriale të shndërrimit të nitriteve në nitrate ose amonium. Me ndihmën e pH-metrit dhe H_2SO_4 e NaOH u rregullua pH deri në mjedisi të lehtë acid. U përgatit një seri tretësirash standarde të $N\text{-}NO_2^-$ me përqendrime 0-80 ppb. Në balona të taruar me vëllim 25 ml u morën 20 ml mostër dhe po aq tretësirë standarde, u shtua 0.5 ml tretësirë sulfanilamid 1%, pas 2-8 min shtohet NED, balonat u përzien mirë dhe u plotësuan me ujë të distiluar. Për tretësirat më sipër, u mat absorbanca në gjatësinë e valës 543 nm dhe me vlerat e rezultuara u ndërtua lakorja e absorbimit e cila u përdor për njësimin e përqendrimit të nitriteve në mostrat ujërave detare të mara në studim.

Përcaktimi i amoniumit:

Përcaktimi i $N\text{-}NH_4^+$ duhet të kryhet sa më shpejt duke pasur kujdes nga ndotja e mostrës dhe reaktivëve nga NH_3 në ajër. Fillimisht u përgatit një seri tretësirash

kalibruese të $N\text{-}NH_4^+$ me përqendrime 0.1-2.0 mg/l. Në balona të taruar me tapë, me vëllim 25 ml u hodhën 20 ml mostër, u shtuan njëri pas tjetrit shpejt dhe me përzierje 0.8 ml reaktiv A, 0.8 ml reaktiv B dhe 0.8 ml reaktiv C. Balonat u mbyllën me tapë, u tundën fort. Dhe u mbajtën në temperaturën 37^{o}C për 30 minuta dhe më pas në temperaturën e dhomës në qetësi për 30 minuta. Njësoj veprohet edhe për tretësirat standarde dhe provën e bardhë. Matëm absorbancat e tretësirave në 630 nm. Nga absorbancat e mostrave dhe tretësirave standarde ndërtohet lakorja e absorbimit nëpërmjet së cilës njehsohet përqendrimi i $N\text{-}NH_4^+$ në mostrat.

Përcaktimi i fosfateve:

Për përcaktimin e fosfateve totale ishte i nevojshme disgregimi i mostrës. Për këtë, në 15 elermajer me vëllim 100 ml u hodhën 20 ml nga secila mostër, u shtua 0.5 g $K_2S_2O_3$, 200 µl H_2SO_4 4.5 M dhe u vluan për 30 minuta. Më pas mostrat u ftohën dhe u neutralizuan duke shtuar fillimisht 1 pikë fenolftaleinë dhe NaOH deri në shfaqjen e ngjyrës rozë. Më pas u shtua H_2SO_4 me pika deri në zhdukjen e ngjyrës. Njësoj si mostra u trajtuan edhe 20 ml H_2O i distiluar në rolin e provës së bardhë.

Për ndërtimin e lakores së kalibrimit, u përgatit një seri tretësirash standarde të $P\text{-}PO_4^{3-}$ me përqendrime 0.05-0.2 mg/l. Mostrat dhe 20 ml nga tretësirat standarde u kaluan në balona 25 ml, u shtua 0.5 ml acid askorbik, 1 ml reaktiv i kombinuar, u plotësuan balonat me ujë të distiluar dhe u lanë në qetësi për 30 minuta. Në fund u mat absorbanca e tretësirave në 880 nm.

ANEKS 3

Përcaktimi i metaleve të rënda në mostrat e ujit

Pastrimi i enëve

Përmbajtja e metaleve të rënda në ujërat natyrore është në nivele shumë të ulëta (μg/L), prandaj problemi i ndotjes është mjaft i rëndësishëm në saktësinë e analizës. Me qëllim mënjanimin e ndotjeve, enët dhe të gjitha pajisjet e tjera që u përdorën gjatë punës eksperimentale u pastruan sipas procedurës së mëposhtme:

- Larje me ujë çezme
- Larje me ujë e detergjentë të lëngët
- Shpëlarje me ujë të distiluar, 5-6 herë
- Lihen të mbushura me HNO_3 1:1 për një natë
- Shpëlarje me ujë të distiluar, 5-6 herë

Reagentët e përdorur

Reagentët e përdorur ishin të shkallës së pastërtisë analitike. Gjatë punës eksperimentale janë përdorur reagentë të ndryshëm për disgregimin e mostrave me UV, përqendrimin dhe veçimin e metaleve të rënda nga matrica e mostrës si dhe për analizimin e tyre me SAA. Ndër reagentët e përdorur përmendim:

- Ujë i distiluar i përgatitur në sistemin me trajtim me osmozë në aparatin ELGA (Milli-Q Millipore 18.2 MΩ-cm Resistivity).
- Tretësirat standarde të metaleve Cd, Cu, Cr, Pb, Zn janë përgatitur në përqendrimin e dëshiruar duke u nisur nga tretësirat e çertifikuara të këtyre elementëve (1000 mg/L) të furnizuara nga Merck.
- DDTC-Na,
- Kloroform (CH_3Cl)
- HNO_3 (i përqendruar)
- NH_4OH 1:1
- H_2SO_4 1:1
- $SnCl_2$ 10%.

Aparaturat e përdorura dhe analiza kimike

Përcaktimi i metaleve të rënda në mostrat e ujit të detit të mara në studim u krye me metodën e SAA me atomizues me furrë grafiti e me avuj të ftohtë, pranë Departamentit të Kimisë, Seksioni i Kimisë Analitike të Fakultetit të Shkencave të Natyrës duke përdorur aparaturat tip :

- NovAA 400 (sistemi me furrë)
- Varian SPECTRA 10-Plus (sistemi me avuj të ftohtë).

Përqendrimi i metaleve të rënda dhe veçimi i tyre nga matrica e mostrës u bë duke përdorur metodën e ekstraktimit me kloroform pas kompleksimit të metaleve me DDTC.

Përcaktimi i mërkurit (Lazo *et al.*, 2002, Lazo, *et al.*, 2012)

Përcaktimi i mërkurit u krye duke përdorur sistemin me avull të ftohtë të krijuar vetë. Ky sistem ndërtohet në mënyrë të tillë që, si rezultat i veprimit me $SnCl_2$ mërkuri inorganik (Hg^{2+}), i cili ndodhet në mostër të kalojë në mërkur metalik (Hg^o) dhe të matet absorbanca në SAA. Skematikisht, sistemi me avull të ftohtë është paraqitur në figurën 1.

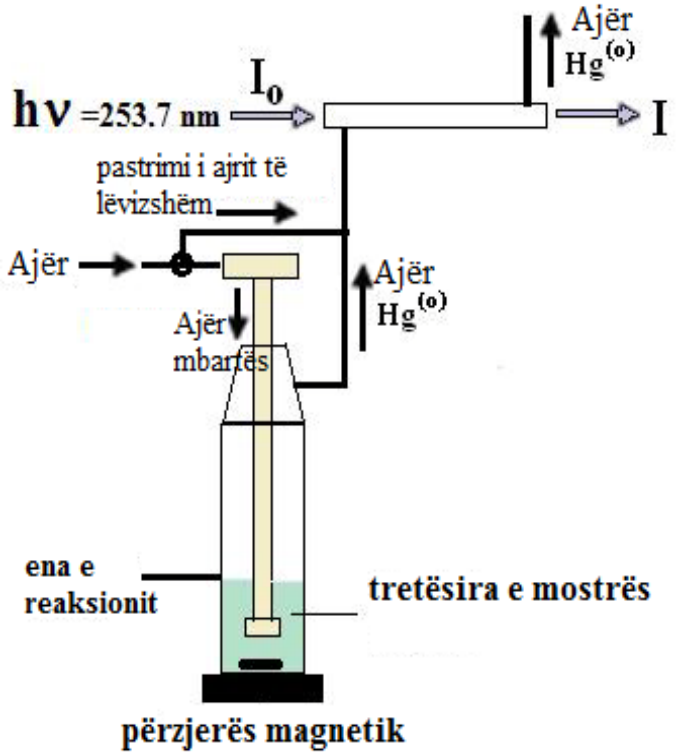


Figura 1: *Skema e sistemit me avull të ftohtë (të krijuar vetë), i përdorur për atomizimin dhe avullimin e mërkurit*

Funksionimi i sistemit me avull të ftohtë (CVAAS) (Lazo *et al.*, 2002, Lazo, *et al.*, 2012)

Një sasi e tretësirës së mostrës (sasia varet nga përmbajtja e mërkurit në mostër) hidhet në enën e reaksionit, më pas shtohet dhe 4 ml H_2SO_4 1:1 dhe 5 ml $SnCl_2$ 10%. Ajri (gazi mbartës) që rrjedh nga pjesa e poshtme e enës së reaksionit transferon avujt e mërkurit në qelizën e kuarcit të matjeve, të montuar në rrugën optike të aparatit. Pas regjistrimit të vlerës së absorbancës, sistemi pastrohet, duke ndryshuar drejtimin e ajrit, i cili e bën sistemin gati për matjen tjetër.
Kushtet optimale për funksionimin e sistemit me avull të ftohtë (CVAAS) janë :

- vëllimi i injektuar i mostrës: 20 ml
- shkalla e rrjedhjes së gazit mbartës: 2.0 L/min.

Kalibrimi i metodës

Lakorja e absorbimit të tretësirës standarde në lidhje me kohën, e paraqitur në figurën 2, u përftua pasi shtuam 100 µl tretësirë standarde me përqendrim 2.5 µg/ml në enën e reaksionit në të cilën është shtuar paraprakisht 5 ml $SnCl_2$ (10% p/v), 2 ml H_2SO_4 (1 :

1) dhe ujë i distiluar deri në vëllimin 25 ml dhe më pas u analizua sipas sistemit të punës me avull të ftohtë.

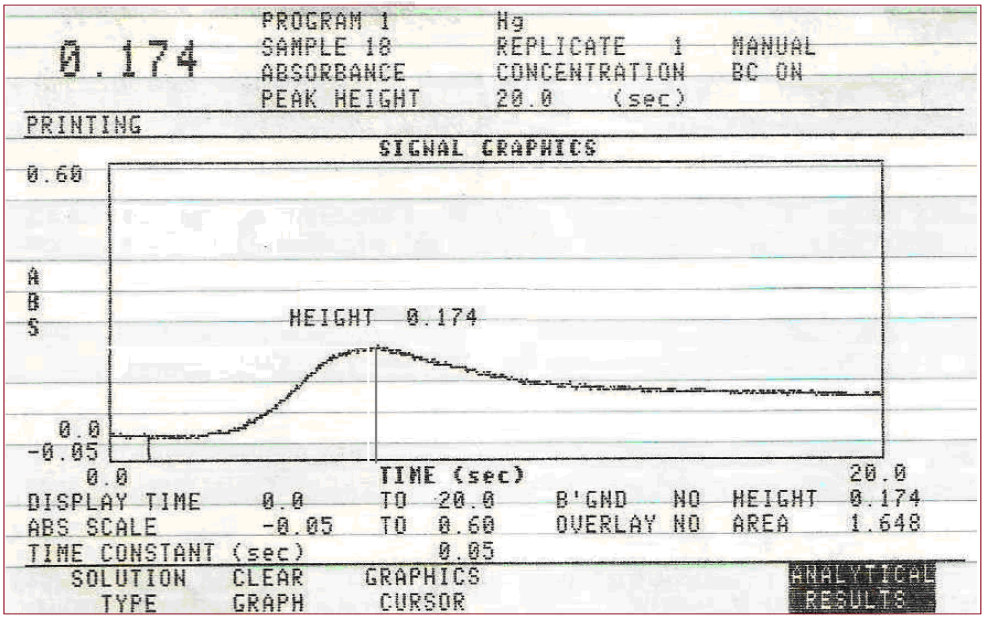


Figura 2:*Lakorja e absorbimit të tretësirës standarde*

Lakorja e kalibrimit u ndërtua duke shtuar në enën reaguese në mënyrë progresive 40, 100, 200 dhe 250 µl tretësirë standarde me përqendrim të Hg^{2+} 2.5 mg /L, menjëherë pas provës së bardhë. *Duhet theksuar se pas çdo matjeje në sistemin CV-AAS, mërkuri i pranishëm në enën reaguese largohet plotësisht nëpërmjet celulës së kuarcit, prandaj shtesat e Hg në enën reaguese nuk ndikohen nga matjet para-ardhëse.*

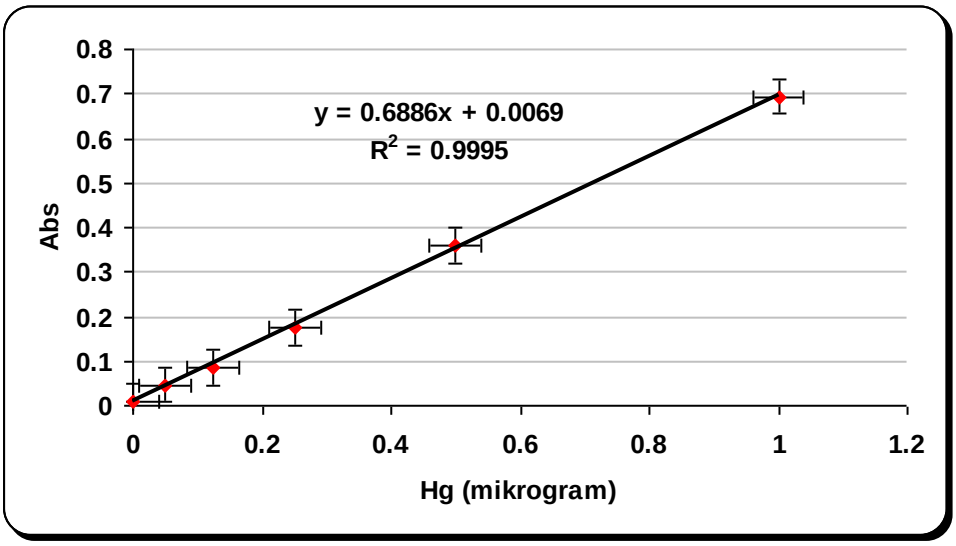


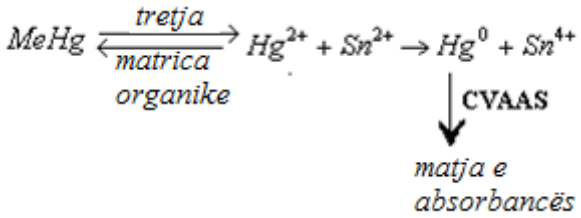
Figura 3: *Lakorja e kalibrimit të Hg*

Siç mund të shihet në figurën 3, lakorja e kalibrimit paraqet një linearitet mjaft të mirë (R^2 = 0.9995 ≈ 1.0). Përsa i përket ndjeshmërisë së analizës, për tretësirat standarde (V=30-200 ml) të cilat përmbajnë 0.2 deri 1.0 µg Hg^0 është përftuar sinjal i

besueshëm që karakterizohet nga vlera e lartë e koeficientit të pjerrësisë së lakores së kalibrimit, b=0.6886. Po kështu, vlera e parametrit a (0.0069)<<b (0.6886), tregon për vlera mjaft të ulëta të sinjalit të provës së bardhë, dhe gabime të ulëta sistematike në matje.

Disgregimi i mostrës

Një hap i rëndësishëm gjatë përcaktimit të Hg në mostra biologjike dhe mjedisore është shkatërrimi i lëndës organike. Për të shkatërruar plotësisht matricën organike, mostrat disgregohen dhe oksidohen në mënyrë që mërkuri i lidhur të çlirohet e të oksidohet deri në jon mërkurik (Hg^{2+}). Ky proces është paraqitur skematikisht si më poshtë:



Konkretisht, në 15 gota kimike me vëllim 250 ml u morën 200 ml nga secila mostër dhe në secilën prej tyre u shtua 10 ml HNO_3 i përqendruar, i cili ndihmon në shkatërrimin e matricës organike në këto ujëra. Mostrat u vendosën për 25 minuta në llambën UV e cila bëri të mundur oksidimin fotokimik të tyre dhe për pasojë të gjitha metalet e lidhura kaluan në trajtë jonike. Pas 25 minutash, mostrat u hoqën nga llamba UV dhe u lanë në qetësi. Duke u nisur nga përmbajtja e mërkurit në mostër, një sasi e pastër e mostrës u përdor për përcaktimin e përmbajtjes së mërkurit nëpërmjet metodës CVAAS.

LISTA E PUBLIKIMEVE

Në kuadër të këtij studimi janë publikuar 4 artikuj si dhe është realizuar pjesëmarrja në 6 konferenca, siç jepet më poshtë:

Artikuj Shkencorë

1. **S. KANE**, P. LAZO. "Vlerësimi i gjendjes mjedisore të lagunave Nartë e Orikum". Buletini i Shkencave Natyrore Nr 14 (2012): ISSN 2305-882X, Botim i Fakultetit të Shkencave Natyrore, Universiteti i Tiranës, fq. 80-92
2. **S. KANE**, F. QARRI, P. LAZO. "Assessment of environmental situation on Vlora Bay based on nutrients and heavy metals content in water". Albanian Journal of Natural and Technical Sciences (2013): ISNN xxxxxxxx, për botim.
3. **S. KANE**, P. LAZO. "Assessment of condition of Narta and Orikumi Lagoons by determination of heavy metals content in water and sediments". Albanian Journal of Natural and Technical Sciences (2012): ISNN 2074-0867, Botimi Nr. 33(2), fq 33-43
4. F. QARRI, **S. KANE**, P. LAZO. "The assessment of trace elements pollution in Vlora area"Albanian Journal of Natural and Technical Sciences (2012): ISNN 2074-0867, Botimi Nr. 33(2), fq 21-32

Konferenca Ndërkombëtare

1. S. KANE, P. LAZO. "Assessment of heavy metals in some dumps of copper mining and plants in Mirdita Area, Albania". BALWOIS (2012). International Conference on water climate and environment, 28 May–2 June, Ohrid, Republic ofMacedonia; USB ISBN 978-608-4510-10-9 http://www.balwois.com/2012

2. S. KANE, P. LAZO: "Determination of nitrites, nitrates, fosfates and some physical-chemical parameters in water of Narta and Orikumi Lagoon and Vlora Bay". International Conference of Ecosistems (ICE), 1-6 Qershor 2012, Tiranë. Libri I Abstrakteve ISBN 978-9928-4068-5-9. Proceeding Book : ISBN 978-9928-4068-2-8, fq 767-773

3. S. KANE, P. LAZO "Monitoring of Vlora Bay environment situation by determino some physical-chemical parameters, nutrients and heavy metals content in water". International Conference, Shkodër, Albania, 16-17 Nëntor, 2012. Libri i Abstrakteve: ISBN 978-9928-4135-0-5. Proceeding book: ISBN 978-9928-4011-9-9, fq. 556-563

4. S. KANE, P. LAZO. "Assessment of environment situation and water quality of Vlora Bay and Narta Lagoon by nutrients and heavy metals determination". International Interdisciplinary Conference, Vlorë, Albania, 26-28 Nëntor, 2012. Libri i Abstrakteve: ISBN 978-9928-4000-2-4

5. F. QARRI, P. LAZO, D. KASEMI, **S. KANE.** "Impact of pollution on the physical-chemical characteristics of sea water in Vlora Bay". International Conference on Marine and Coastal Ecosystems, Tirana, Albania 25–28 April 2012. Libri i Abstrakteve: ISBN 978—9928-137-14-2

6. P.KOTORI, L. HASANI, **S. KANE**, M. MUCO "Physical and chemical features and foraminifera of Narta Lagoon". International Interdisisciplinary Conference Vlorë, Albania, 26-28 Nëntor, 2012. Libri i Abstr: ISBN 978-9928-4000-2-4

Përmbledhje

Mjediset detare dhe bregdetare të Vlorës përbëjnë burime me vlera të larta ekonomike dhe ekologjike për vendin. Si rezultat i keqmenaxhimit të këtyre burimeve në vitet e shkuara, në det janë shkarkuar dhe shkarkohen sasi të konsiderueshme mbetjesh, në mënyrë të drejtpërdrejtë ose nëpërmjet depozitimeve të lumenjve e atyre atmosferike. Qëllimi kryesor i këtij studimi ishte dhënia e një panorame të qartë të gjendjes mjedisore të Gjirit të Vlorës. Ky studim u bazua në a) përcaktimin e disa parametrave fiziko-kimikë (pH, oksigjen i tretur, TSS, TDS, temperaturë, kripshmëri etj), b) nutrientëve inorganikë dhe c) disa metaleve të rënda në mostra uji të mara në Gjirin e Vlorës dhe dy lagunat Nartë e Orikum
Nutrientët u përcaktuan me metodat e spektroskopisë UV-VIS.
Metalet e rënda të përcaktuara në mostrat e ujërave detare gjatë këtij studimi ishin: Pb, Cd, Cr, Cu, Zn e Hg të cilët konsiderohen ndër elementët gjurmë më të rëndësishëm për mjediset ujore dhe janë metalet me impakt më të madh në Gjirin e Vlorës. Përcaktimi i përmbajtjes së tyre u krye duke përdorur metodën e SAA (duke përdorur sistemin elektrotermik të atomizimit SAA/AET dhe SAA-CV (për përcaktimin e Hg) e njohur si një metodë analitike mjaft e ndjeshme dhe me kufij diktimi të ulët për shumë metale të rënda.
Për shkak të përqendrimeve shumë të ulëta të metaleve të rënda (µg/L) në ujin e detit, përcaktimi i drejtpërdrejtë i tyre nëpërmjet kësaj metode është i pamundur dhe në këtë mënyrë është i domosdoshëm një parapërqendrim dhe/ose veçim i metaleve nga matrica e mostrës para analizimit të tyre me SAA. Si një metodë e përshtatshme për veçimin e metaleve nga uji i detit u përdor ekstraktimi me kloroform pas kompleksimit të metaleve me dietil ditiokarbamate (DDTC) falë saktësisë, shpejtësisë dhe kostos së ulët të saj. Në këtë mënyrë, optimizmi i kësaj metode ekstraktimi ishte një tjetër objektiv i këtij studimi.
Bazuar në vlerat e parametrave fiziko-kimikë, përmbajtjen e nutrientëve inorganikë dhe metaleve të rënda që rezultuan në stacionet e mara në studim, mund të thuhet se Gjiri i Vlorës karakterizohet nga kushte në përgjithësi oligotrofike dhe të përshtatshme për rritjen e peshkut.

Fjalë Kyçe: Gjiri i Vlorës, nutrientë, metale të rënda parametra fiziko-kimikë, ekstraktim, DDTC, Kloroform

Abstract

The marine and coastal environment of Vlora constitutes resources of high economic and ecological value for the country. Due to the mismanagement of these resources in past years, considerable amounts of wastes have been discharged directly or through river flows and atmospheric deposits into the sea. The aim of this study was to provide an overview of the environment situation of Vlora Bay. The study was based on the determination of: a) some physical-chemical parameters (pH, dissolved oxygen, TSS, TDS, temperature, salinity etc), inorganic nutrients and heavy metals content in water samples; collected in Vlora Bay and Narta & Orikumi Lagoon. Nutrients were determined by UV-VIS spectrophotometric methods.
Heavy metals determined in seawater samples during this study were Pb, Cd, Cr, Cu, Zn e Hg which are considered as main trace elements of marine environment and with a great impact in Vlora bay. Heavy metals content were determined by Atomic Absorption Spectroscopy (by using electrothermal system or CV-AAS for Hg determination) known as a very sensitive analytical method with low detection limits for many heavy metals. Because of the low content of heavy metals in sea water (µg/L) their direct determination by this method is impossible and a pre-concentration and\or separation step before their AAS analysis is indispensable. As an accurate, fast, and inexpensive method for separation of heavy metals from sea water, chloroform extraction after heavy metals complexion with diethyl dithiocarbamates (DDTC) was used as very suitable for this purpose. So, another aim of this study was to optimize this pre-concentration and /or separation method of heavy metals.
Based on the results of physical-chemical parameters, inorganic nutrients, and heavy metals content in studied areas, it is showed that Vlora Bay is characterized by generally oligotrophic conditions and is suitable for fish growth.

Key words: Vlora Bay, physical-chemical parameters, nutrients, heavy metals, extraction, DDTC, chloroform