

Anila NEZIRI*, Pranvera LAZO**, Albrecht PASCHKE***

MONITORIMI I FRAKSIONIT TË BIODISPONUESHËM TË NDOTËSVE ORGANIKË TË QËNDRUESHËM NË UJIN E LIQENIT TË SHKODRËS DUKE PËRDORUR PAJISJET E KAMPIONIMIT PASIV

Përmbledhje: Gjatë dekadës së fundit janë zhvilluar sistemet e pajisjeve pasive për monitorimin e fraksionit të biodisponueshëm (të kapshëm nga biota ujore) të ndotësve organikë në ujë. Substancat organike jopolare si hidrokarburet policiklike aromatike (PAH-të) dhe bifenilet e polikloruara (PCB-të) mund të shkaktojnë efekte të pafavorshme në mjedisin ujor. Meqënëse këta ndotës hidrofobikë adsorbohen në sediment, përqëndrimet në ujërat sipërfaqësorë në përgjithësi janë në kufijtë pg L-1 ng L-1. Monitorimi i vazhdueshëm dhe vlerësimi i riskut të ndotësve hidrofobikë në ujërat sipërfaqësorë vështirësohet zakonisht nga pamundësia për të matur seriozisht këto përqëndrime të ulëta (dhe ndonjëherë të luhatshme). Disa konfiguracione të pajisjeve pasive janë ekspozuar në Liqenin e Shkodrës në vitet e fundit si pajisjet e membranave gjysëm të përshkueshme SPMD, pajisjet me kolektor silikoni të mbyllur në membranë, dhe konkretisht një thupër silikoni e mbyllur në një qese membrane polietileni me densitet të ulët (MESCO II), thupra silikoni -8 cm direkt të ekspozuara në ujë. Pajisjet pasive „*in situ*” janë ekspozuar në Liqenin e Shkodrës për 21 ditë, për të monitoruar fraksionin e biodisponueshëm të mikrondotësve organikë hidrofobikë, ndërsa ekstraktimi në laborator u krye duke përdorur thupra silikoni -2 cm. Analizat kimike u kryen në GC-MS dhe direkt me desorbim termik-GC/MS. Krahasimi i rezultateve u bë midis përqëndrimeve të matura në kohë në ujë (TWA) të PAH-ve, të llogaritura duke përdorur shpejtësitë e marrjes së analitëve të derivuara në laborator (Rs), dhe përqëndrimet në mostrat spot të ujit. Kjo e fundit u përcaktua pas ekstraktimit me anë të teknikave analitike të përmendura më sipër. Përqëndrimet e ndotësve të përfutuara nga pajisjet pasive u krahasuan me European Water Framework Directive Environmental Quality Standards (EQS).

Fjalë kyçe: SPMD, (SR) thupër silikoni, MESCO, PAH-të, TWA, Rs

* Anila Neziri, Departamenti Biologji-Kimi, Fakulteti i Shkencave të Natyrës, Universiteti i Shkodrës

** Pranvera Lazo, Departamenti i Kimisë, Fakulteti i Shkencave Natyrore, Universiteti i Tiranës

*** Albrecht Paschke, Departamenti i Kimisë Ekologjike, Qendra Helmholtz për Kërkime Mjedisore UFZ, Leipzig, Gjermani

Abstract: Passive sampling systems for monitoring the bioavailable fraction of organic pollutants in water have been developed and reported during last decade. Many non-polar organic substances such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) may cause adverse effects in aquatic environments. Since these hydrophobic contaminants readily sorb to bottom sediments, concentrations in surface waters are generally in the low ng L⁻¹ to pg L⁻¹ range. Consequently, the regulatory monitoring and risk assessment of hydrophobic contaminants in surface waters is generally hampered by the inability to measure reliably these low (and sometimes fluctuating) concentrations. The different configurations of the passive sampling devices are performed in Lake Shkodra water as semipermeable membrane devices (SPMD), membrane-enclosed silicone collector (MESCO II) samplers 8 cm-SR. „*In situ*” passive sampling devices were exposed in Shkodra Lake for 21 days for monitoring of bioavailable fraction of hydrophobic organic micropollutants and laboratory extractions were performed by using 2 cm-SR material. After retrieval of the samplers, the chemical analyses were carry out in GC-MS and the silicone rod were directly analysed by thermo desorption – GC/MS. A comparison between the time-weighted average (TWA) water concentrations of PAHs calculated using laboratory-derived sampling rates with those resulting from spot samples extracted with 2 cm-SR and total concentrations reported in previous investigations is made. The passive samplers generated contaminant concentrations are compared too with European Water Framework Directive Environmental Quality Standards (EQS).

Key words: SPMD, Silicone Rod, MESCO, PAHs

HYRJE

Pajisjet pasive evitojnë disa nga problemet e metodës tradicionale të kampionimit të mostrave tradicionale „spot”. Bazuar në faktin se pajisjet pasive funksionojnë duke imituar biomonitorimin, ato grumbullojnë analitët „in situ”, si dhe evitojnë mundësinë e transformimit të trajtave të komponimeve gjatë transportit të mostrave me shishe, çka vështirëson kryerjen e analizave specifikuere. Masa e ndotësve të akumuluar prej pajisjeve pasive duhet të reflektojë përqëndrimin me të cilin pajisja është në ekuilibër ose përqëndrimin mesatar në kohë (TWA), për mjedisin ku është ekspozuar pajisja. Këto pajisje janë përdorur për herë të parë që në vitin 1970 për monitorimin e cilësisë së ajrit (Vrana, 2005). Fillimisht pajisjet pasive përbëheshin nga tuba dialize të mbushura me ujë ose me solvent dhe përcaktonin substancat hidrofobike. Më vonë u zhvillua pajisja e membranave gjysëm të përshkueshme (SPMD), e cila përmbante trioleinën si fazë marrëse (Huckins, 1993). Një numër pajisjesh pasive të zhvilluara më vonë përmbanin sorbent të ngurtë si fazë marrëse dhe karakterizoheshin nga kapacitetin e lartë sorbimi dhe thjeshtim të analizave kimike nëpërmjet termodesorbimit të analitëve nga sorbenti. Kjo metodë e marrjes së mostrës është quajtur „pasive”, sepse varet nga shpejtësia e ndryshimit të përqëndrimit midis fazës ujore dhe fazës marrëse (sorbentit), proces ky i kundërt me metodën „aktive” ku uji pompohet në mënyrë aktive përmes një terreni izolues (Namiesnik *et al.*, 2005). Pajisja me kolektor silikoni të mbyllur në membranë (MESCO II), e cila konsiston në

një thupër silikoni të mbyllur në membranë të mbushur me ajër është zhvilluar për të monitoruar komponimet organike të qëndrueshme (POP-et) (Wennrich *et al.*, 2003). Me anë të pajisjes pasive MESCO II mund të monitorohen komponimet organike hidrofobike (klorbenzenet, heksaklorcikloheksanet, p, p'-DDE, PAH-të, PCB-të), të cilat karakterizohen nga vlera të konstantes oktanol-ujë në intervalin ($4 < \log Kow < 6,8$). Pajisja MESCO II përbëhet nga faza marrëse e ngurtë polidimetilsiloksan (PDMS) që është në formën e thuprës së silikonit e mbyllur në qese polietileni me densitet të ulët (LDPE). Membranat LDPE janë hidrofobike, rezistente ndaj solventëve dhe biodegradimit dhe mund të segmentohen me nxehtë. Një variant tjetër i pajisjeve pasive janë dhe thuprat e silikonit 8 cm (8 cm-SR), të cilat vendosen direkt në ujë (pa membranë) dhe karakterizohen nga një shpejtësi të marrjes së mostrës (Rs) disa herë më të mëdha se pajisja pasive MESCO II mund të akumulojnë komponime organike me masë molekulare më të madhe, si dhe kanë ndjeshmëri më të lartë. Ato u testuan si pajisje pasive dhe u ekspozuan direkt në ujë në të njëjtën kohë dhe në të njëjtin pozicion me pajisjet pasive MESCO II. Një numër i OCP-ve dhe PCB-ve janë përcaktuar në ujërat dhe kontribuesit kryesorë të Liqenit të Shkodrës duke përdorur metodat tradicionale të kampionimit (Misuroviç, 2002). Kombinimi i pajisjeve pasive SPMD me bioteste dhe analiza kimike tregoi se përbën një mjet të përshtatshëm për identifikimin e ndotësve organikë hidrofobikë në Liqenin e Shkodrës (Rastall *et al.*, 2004). Në këtë artikull janë pasqyruar rezultatet e aplikimit të metodave të kampionimit pasiv (MESCO, 8 cm-SR) dhe ekstraktimi me thupra silikoni i 2 cm-SR i mostrave ujore „spot” në Liqenin e Shkodrës për kuantifikimin e fraksionit të bioakumulueshëm të ndotësve organikë në ujërat sipërfaqësorë për vitin 2008 të krahasuara me rezultatet e kuantifikuara të pajisjeve SPMD.

MATERIALI DHE METODA

Stacionet e monitorimit

Për përcaktimin e POP-ve në Liqenin e Shkodrës janë zgjedhur 3 stacione:

1. Stacioni S1, *Zogaj*: derdhja direkt e ujërave të zeza të patrajtuara. Ka qenë pikë ngarkimi për transportin e paligjshëm të naftës gjatë konflikteve rajonale para disa vjetësh;

2. Stacioni S2, *Peshkimi*: Grykëderdhja e liqenit ku kalon i gjithë uji që derdhet nga liqeni, port ekzistues i anijeve të vogla lundruese;

3. Stacioni S3, *Zus*: Pika e bashkimit të lumit Buna dhe lumit Drin, ku derdhen ujërat e zeza të gjithë qytetit.

Koha e monitorimit u zgjodh në muajt qershor-korrik sepse tretshmëria në ujë e

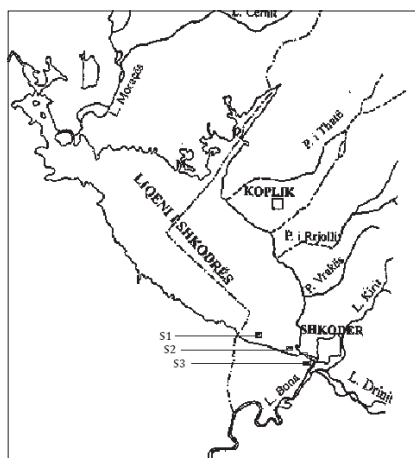


Figura 1. Stacionet e kampionimit (S1, S2, S3)

komponimeve organike hidrofobike është më e lartë, kur temperaturat e ujit rriten dhe si rrjedhim sasia e akumuluar në sampler e fraksionit të tretshëm të analitëve në ujë është më e madhe.

Përgatitja e pajisjeve pasive MESCO II & 8 cm-SR

Përgatitja e pajisjeve MESCO II është bërë në (UFZ Center for Environmental Research, Leipzig, Gjermani). Mënyra e parapastrimit të membranave LDPE, thuprave të silikonit dhe përgatitja e pajisjes MESCO II është përshkruar me hollësi tek (Paschke *et al.*, 2006; Vrana *et al.*, 2003). Thuprat e silikonit me gjatësi 8 cm dhe diametër 2 mm u parastruan, kondicionuan dhe ngarkuan me Komponente Referuese të Performancës (PRC), në të njëjtën mënyrë siç përshkruhet përgatitja e thuprave të silikonit për pajisjet MESCO II. Pajisjet pasive të përgatitura u ruajtën në shishe qelqi të errëta në temperaturën -20°C deri në momentin e vendosjes në ujërat natyrore. Në të njëjtat kushte u ruajtën edhe pajisjet që u përdorën si provë e bardhë. Samplerat u ekspozuan në liqen dhe pas 21 ditë ekspozimi, ato u hoqën nga mjedisi ujqor, u mbështollën me fletë alumini dhe u transportuan për në laborator me anë të një pajisjeje ftohëse. Provat e bardha (pajisje MESCO II dhe 8 cm-SR) u ruajtën në -20°C për 21 ditë dhe pastaj u trajtuan me të njëjtën procedurë analitike si dhe mostrat e liqenit. Thuprat e silikonit për të tre metodat e përdorura u analizuan TDU-GC-MS, metodë e përshkruar me hollësi tek (Paschke *et al.*, 2006).

Llogaritja e përmbajtjes së ndotësve organike të qëndrueshëm në ujin e liqenit

Për përcaktimin e përmbajtjes mesatare në kohë të ndotësve organikë të qëndrueshëm (C_w) u përdor ekuacioni 1, (Paschke *et al.*, 2006).

$$C_w = \frac{M_{s(t)} - M_0}{R_s t} \quad (1)$$

ku: M_0 – sasia e analitit në provën e bardhë;

$M_s(t)$ – masa e analitit të akumuluar në fazën marrëse të ekspozuar;

R_s – shpejtësia e marrjes së mostrës dhe shpreh vëllimin ekuivalent të ujit të pastruar nga kimikatet për njësinë e kohës në fazën marrëse lineare (integrative);

t – koha e ekspozimit të pajisjes pasive.

Vlerat e R_s -ve (të pajisjeve pasive MESCO II dhe 8 cm-SR llogaritur në laborator) të përdorura për të llogaritur përqëndrimin C_w -ve të analitëve të ndryshëm në ujë janë marrë nga (Huckins *et al.*, 1999).

REZULTATE DHE DISKUTIMI

Rreth 13 hidrokarbure policiklike prioritare (PP-PAH) u identifikuan në pajisjet pasive si të pranishme në liqen, por vetëm për 5 prej tyre u bë e mundur llogaritja e C_w pra kuantifikimi në ujë i përqëndrimeve të tyre. Nga rezultatet e paraqi-

tura në (Pasqyra 1 dhe Fig. 2) vihet re se përqëndrimet Cw të llogaritura janë më të larta në pajisjen MESCO II për fluoren, fluoranten dhe fenantren dhe po të krahasojmë tre stacionet e kampionimit vlera rreth dy herë më të larta të Cw vihen re tek stacioni S 1. Vlerat e Cw për 8-cm SR dhe 2 cm- SR janë të krahasueshme për të tre stacionet.

Vlerat e llogaritura të Cw janë bazuar tek formulat dhe konstantet e përcaktuara nga (Huckins *et al.*,1999) për SPMD për stacionin S 1 janë krahasuar me pajisjet e tjera dhe ekstraktimin në laborator. Nga Figura 2 vihet re se trendi i përqëndrimit të fluoren, fluoranten dhe fenantren për pajisjet SPMD dhe MESCO II është i njëjtë, ndërsa për komponimet e tjera piren dhe antracen, vlerat janë të përafërta për të gjitha metodat. Konfiguracioni i MESCO II dhe SPMD është i ngjashëm, sepse ato përmbajnë membranë polietileni me densitet të ulët (LDPE). Nëse i referohemi rezultateve të përftuara nëpërmjet paisjes pasive MESCO II, e cila paraqet ndjeshmëri më të mirë dhe aftësi akumuluese më të lartë për komponimet e marra në studim, mund të themi se stacioni 2, pozicionuar në *Zogaj*, ku derdhen direkt ujërat e zeza të patrajtuara në liqen, si dhe ka qenë pikë ngarkimi për transportin e paligjshëm të naftës gjatë konflikteve rajonale para disa vjetësh, gjë që ka ndikuar në akumulimin e mbetjeve të naftës në sedimente dhe paraqet nivel më të lartë të komponimeve fluoren, fluoranten, fenantren dhe piren. Dy stacionet e tjera me impakt më të ulët antropogjen, paraqesin nivele të përafërta midis tyre dhe më të ulta të këtyre komponimeve krahasuar me stacionin 1.

Pasqyra 1. Cw e analitëve në ujë (N=3), (në ng/L) për pajisjet pasive të përdorura (MESCO II, 8 cm- SR) dhe ekstraktimi në laborator me 2-cm -SR.

Stacionet	Viti	S1	S2	S3
Fluoren	MESCOII	n. p	n. p	n. p
	8 cm -SR	0.631	0.812	0.785
	2 cm- SR	0.273	0.14	0.171
Fluoranten	MESCO II	9.827	3.399	4.078
	8 cm -SR	0.429	0.366	0.466
	2- cm SR	0.358	0.151	0.171
Fenantren	MESCO II	3.762	1.709	2.104
	8 cm -SR	0.65	0.72	0.855
	2- cm SR	0.205	0.067	0.099
Piren	MESCO II	3.992	1.204	1.229
	8 cm -SR	0.165	0.099	0.129
	2- cm SR	0.324	0.047	0.062
Antracen	MESCO II	0.488	0.755	<LOD
	8 cm -SR	0.305	0.332	<LOD
	2- cm SR	0.136	0.025	<LOD

n. p- nuk u përcaktua

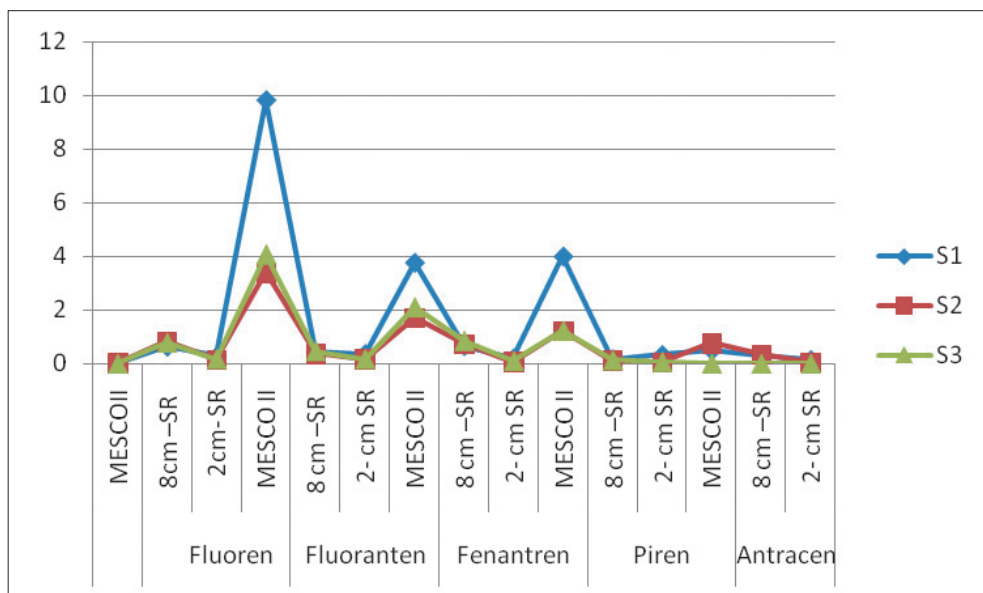


Figura 2. Krahasimi i rezultateve të Cw në (ng/L) të llogaritura për tre metodat e përdorura në të tre stacionet e kampionimit.

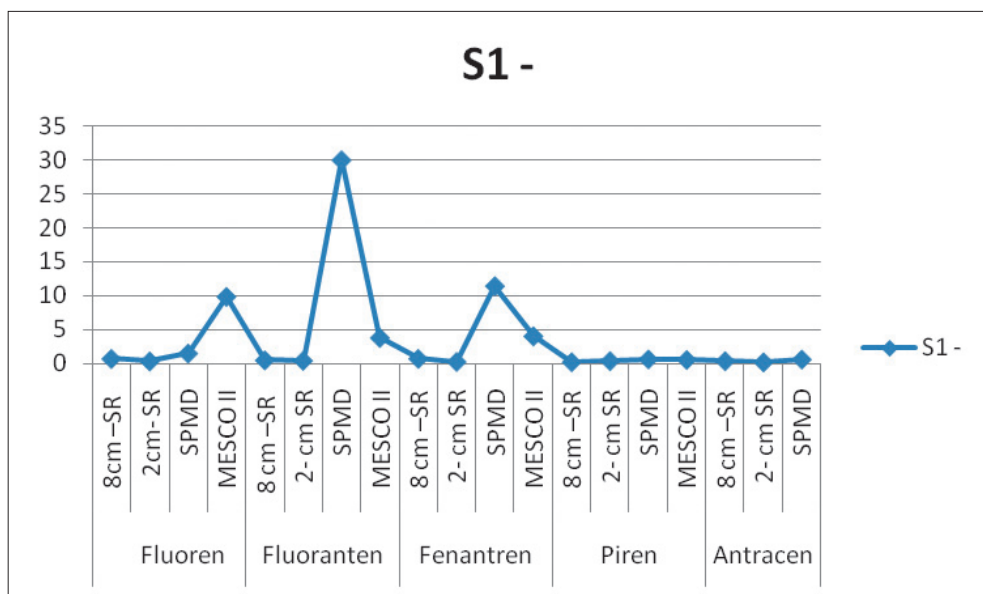


Figura 3. Krahasimi i rezultateve të Cw në (ng/L) të llogaritura për tre metodat e përdorura dhe SPMD për stacionin e kampionimit S1.

PËRFUNDIME

Të tre metodat e përdorura paraqesin një ndjeshmëri të lartë për identifikimin dhe kuantifikimin e fraksionit të tretshëm në ujë të PAH-ve në ujërat natyrore. Përdorimi i thuprave të silikonit si fazë marrëse në mënyrë të suksesshme i paraqet këto metoda alternative si shumë ekonomike, të thjeshta në përdorim, eliminon përdorimin e solventit për ekstraktim. Ndryshimi i vlerave të TWA-ve midis metodat e kampionimit (MESCO II & 8 cm- SR, 2 cm- SR) vjen për shkak të konfiguracioneve të ndryshme të pajisjeve pasive, sidomos për sa i përket aftësive të tyre adsorbuese ndaj komponimeve me veti të ndryshme si hidrofobiciteti dhe përmasat molekulare. Të gjitha rezultatet e marra nga ky studim për komponimet e analizuar në Liqenin e Shkodrës, janë më të ulëta se nivelet e përcaktuara nga EU Environmental Quality Standards for Priority Substances, 2007, C 102 E/103. (Duhet cilësuar se me pajisjet pasive është përcaktuar vetëm fraksioni i tretshëm i analitëve në ujë). Bifenilet e polikloruara (PCB-të) nuk u përcaktuan me metodat (MESCO II, 8 cm-SR dhe 2 cm-SR), ndërkohë që nga studimet e mëparshme ato janë identifikuar në Liqenin e Shkodrës. Duke pasur parasysh që fraksioni i tretshëm në ujë i këtyre analitëve është i rëndësishëm për të gjykuar për toksicitetin në kafshët ujore mund të themi se këto metoda, megjithëse janë në zhvillim dhe nuk janë çertifikuar, japin informacion të rëndësishëm për praninë e POP-eve në mjedisin ujor.

REFERENCAT

- [1] Huckins, J. N., Manuweera, G. K., Petty, J. D., Mackay, D. & Lebo, J. 1993 Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. *Environmental Science and Technology*, 27: 2489–2496.
- [2] Huckins, J. N., Petty, J. D., Orazio, C., Clark, R., Lebo, J., Gibson, L., Gala, W. & Echols, K. 1999. Determination of Uptake Kinetics (Sampling Rates) by Lipid-Containing Semipermeable Membrane Devices (SPMDs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Water, *Environ. Sci. Technol.*, 33: 3918–3923
- [3] Namiesnik, J. 2005. Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: A review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 281(2): 279–301.
- [4] Neziri, A. 2009. Disertacion, Aplikimi i Kampionimit Pasiv për Monitorimin e Ndotësve Organikë të Qëndrueshëm (POP) dhe Metaleve të Rënda në Liqenin e Shkodrës, Universiteti i Tiranës, Fakulteti i Shkencave të Natyrës.
- [5] Misuroviç, A. 2002. Environmental monitoring in Montenegro. Report of the Shkodra/Skadar Lake Project. 2 nd International Conference on Lake Shkodra/Skadar. Heidelberg.
- [6] Paschke, A., Schwab, K., Brümmer, J., Schüürmann G., Paschke, H. & Popp, P. 2006. Rapid semi-continuous calibration and field test of membrane-enclosed silicone collector as passive water sampler. *Journal of Chromatography A*, 1124, 187–195.
- [7] Rastall, A. C., Neziri, A., Vukoviç, Z., Jung, C., Mijoviç, S., Hollert, H., Nikcevic, S. & Erdinger, L. 2004. The identification of readily bioavailable pollutants in Lake Shkodra/Skadar using semipermeable membrane devices (SPMDs), bioassays and chemical analysis. *Environmental Science and Pollution Research* Vol. 11 (4): 240–253.

- [8] Vrana, B. 2005 Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24(10): 845- 868.
- [9] Wennrich, L., Vrana, B., Popp, P. & Lorenz, W. 2003. Development of an integrative passive sampler for the monitoring of organic water pollutants, *J. Environ. Monit.*, 5: 813–822.