



**VLERËSIMI I NDOTJES
SË LUMIT VJOSA NGA
MËRKURI NË UJË,
SEDIMENTE DHE BIOTË**

2024



Botues © Milieukontakt Shqipëri

Rr. 'Xhorxhi Martini', Pall. Teuta Konstruksion,
Shk.3, Ap.8 Tiranë, Shqipëri
Tel. +355 42 256 528 Info:
office@milieukontakt.org
Web: www.milieukontakt.org

Datë Shtator 2024

Ky publikim u realizua nga Milieukontakt Shqipëri në kuadër të projektit "Komunikimi i ndikimit të Mërkurit në shëndet dhe mjedis në mbrotje të Lumit Vjosa", financuar nga Global Environment Facility/Small Grants Programi "GEF/SGP".



Përmbajtja e tij janë përgjegjësi e vetme e Milieukontakt Shqipëri dhe nuk pasqyron domosdoshmërisht pikëpamjet e donatorit.



TABELA E PERMBAJTJES

- 1 HYRJE
- 2 METODOLOGJIA DHE OBJEKTI I STUDIMIT
- 3 EKSPEDITA SHTATOR 2022–2023
- 4 EKSPEDITA PRANVERË 2024
- 5 PERFUNDIME
- 6 REFERENCA
- 7 PAMJE NGA PUNA NË TERREN

HYRJE

Njeriu e ka përdorur mërkurin (Hg) përgjatë mijëra viteve, sidoqoftë sot përdorimi i tij është kufizuar ndjeshëm, si rrjedhojë e karakterit shumë toksik të avujve të tij dhe komponimeve të ndryshme, veçanërisht etil dhe metil mërkurit.

Katastrofa më e madhe e helmimit nga metil mërkuri ka ndodhur në Minamata të Japonisë, në vitet 50, ku deri më sot kanë gjetur vdekjen rreth 2500 njerëz dhe pasojat janë ndjerë përgjatë dhjetra vitesh. Nisur nga kjo ngjarje, helmimi nga Hg dhe sëmundja që shkaktohet, kryesisht paraliza e sistemit nervor, njihet me emrin “Sëmundja e Minamatës”. Në vitet 60 për shkak të pesticideve me bazë Hg, u vu re në Suedi rënia e numrit të shpendëve të egër. Ndërsa në 1971 ndodhi në Irak një helmim masiv, ku gjatë 2 muajve gjetën vdekjen 459 banorë. Helmimi u shkaktua nga përdorimi i grurit të disinfektuar me metil mërkur. Ndërsa nga pikëpamja natyrore, burimi më i madh i ndotjes me Hg shkaktohet nga shpërthimet vullkanike, ndotjet e shkaktuara nga njeriu vijnë kryesisht nga aktivitetet industriale si incineratorët, fabrikat që prodhojnë termometra, llampa fluorishente, bateri, prodhimi i pesticideve, prodhimi i produkteve kozmetike etj. Në minierat e arit, mërkuri përdoret për ekstraktimin e arit, ndarja pastaj kryhet me avullim, meqë Hg është shumë volatil, porse në shumicën e rasteve, veçanërisht kur ekstraktimi është artizanal, avujt e Hg çlirohen në atmosferë.

Në Europë njihen dy miniera, që janë shfrytëzuar në shekuj për nxjerrjen e Hg. Njëra është në Slloveni (Idrija) dhe tjetra në Spanjë (Almaden). Sigurisht këto kanë qënë burim i madh ndotjeje. Sot ato janë mbyllur. Derdhjet e Lumit Po, që përshkon pjesën më industriale të Italisë si dhe ekzistenca e minierës në Slloveni, kanë bërë që nivelet më të larta të Hg në rajon të gjenden në veriun e Detit Adriatik.

Në Shqipëri, ndotja industriale më e madhe është shkaktuar, nga fabrika e llambave në Vlorë dhe Fabrika e Sodës, e cila për të kryer elektrolizën e NaCl përdorte vaska katodike, të mbushura me sasi të mëdha Hg. Sipas stafit drejtues të Fabrikës së Sodës, raportohen disa dhjetra ton Hg të shkarkuara në det dhe atmosferë. Gjithashtu, janë identifikuar dy raste akute, të humbjes së jetës për shkak të sëmundjes së Minamatës. Me siguri, pasoja të ndotjes nga Hg do kenë ndjerë të gjithë punonjësit që kanë punuar në vite në këto fabrika.

ZONA E STUDIMIT

Lugina e Lumit Vjosa është shpallur Park Kombëtar, kategoria II me VKM nr 155 datë 13.03.2023 dhe ne kemi ndërmarrë këtë studim për të vlerësuar nivelet e Hg, përgjatë lumit në sedimente dhe biotë.

Lumi Vjosa është një nga lumenjtë e fundit të egër me rrjedhje të lirë në Evropë. Lumi dhe degët e tij rrjedhin pa pengesa nga vargmalet e Pindit në Greqi deri në bregdetin e Adriatikut në Shqipëri. Pellgu Ujëmbledhës i lumit Vjosa përbëhet nga lloje të ndryshme habitatesh, nga grykat e ngushta në pjesën e sipërme, te pjesët e gjera të gërshetuara të lumit në pjesën e mesme, deri te delta pothuajse natyrore në detin Adriatik, rrjedha e poshtme. Lumi Vjosa si shtrirje është e plotë është 272 kilometër nga burimi në Greqi, më pas ai vazhdon të rrjedhë përgjatë Shqipërisë së Jugut e deri në grykëderdhjen e tij në detin Adriatik.

Pellgu ka një sipërfaqe totale prej 6704 km², ku 4365 prej të cilave në territorin e Shqipërisë.

Vjosa si dhe degët këtij lumi janë përgjithësisht të dominuara nga zhavorri, sedimentet vijnë me prurje dhe ngarkesë të madhe kështu që furnizimi kalon kapacitetin transportues të kanalit lumor. Në pjesën e sipërme të saj Vjosa përbëhet nga kanione të pjerrëta ndërmjet Përmetit, Dragotit dhe Kelcyrës, të rrënjosur në gryka mjaft të thepisura dhe ishuj të mëdhenj. Pas Dragotit, lugina e lumit zgjerohet në hapësira më të gjëra të cilat ndodhen në grykat e Poçemit - Kalivaçit. Para dhe pas bashkimit me lumin Drino, në qytetin e Tepelenës lumi ka formuar shufra rëre si dhe gjenden pjesë të mëdha zhavorri. Në Selenicë pjerrësia e pellgut ujëmbledhës të lumit fillon të ulet, lugina bëhet më e gjerë dhe lumi fillon të rrjedhë në mënyrë gjarpëruese. Degë mjaft të rëndësishme të lumit gjithashtu janë Drino, Bënça, Shushica, Lengarica si dhe Sarandoporo.

Vjosa në derdhjen e poshtme të saj nuk është larg Vlorës, ku funksiononte Fabrika e Sodës. Ndërkaq, transporti i ndotësve është i njohur që ndodh deri në mijëra kilometra. Gjithashtu, lumi dhe degëzimet e tij kalojnë pranë zonave urbane si Përmeti, Gjirokastra, Tepelena e Memaliaj, edhe pse qytete të vogla, për shkak të mos trajtimit të ujërave nga derdhjet urbane dhe industriale ekziston mundësia e ndotjeve të ndryshme.

Vjosa Wild River National Park



Legend

Vjosa Wild River National Park Features

- Central Subzone A
- Central Subzone B
- Protected/Conservation areas & Natural Monuments

Figura 1 Harta e Parkut Kombetar - Lumi Vjosa

METODOLOGJIA DHE OBJEKTI I STUDIMIT

Për të karakterizuar një ekosistem nga pikpamja kimike merr rëndësi çdo stad i procedurës, duke filluar nga përcaktimi i metodave që do përdoren për analizë, pajisjet, marrja e mostrave, transferimi në laborator, trajtimi i tyre në laborator, analiza kimike, përpunimi i të dhënave eksperimentale, interpretimi i tyre, nxjerrja e përfundimeve e deri përgatitja e raportit, bazuar në rezultatet e analizave kimike.

Veprimtaria jonë shkencore në kuadrin e këtij projektit ka nisur në muajin shtator 2023 ku janë kryer ekspeditat e para, gjatë të cilave janë marrë mostra uji, sedimente dhe biotë. Megjithatë, ne kemi analizuar për herë të parë Hg në 2023 në mostra uji nga Lumi Vjosa, të marra në shtator 2022, të ruajtura në 4°C. Arsyeja që u analizuan një vit më vonë ka qënë, sepse pajisja që kemi përshtatur, mund të përdoret për përcaktimin e Hg në sedimente dhe biotë dhe jo në ujë pasi niveli i përmbajtjes në ujë është shumë i vogël. Me krijimin e mundësive të bashkëpunimit me një institucione shkencore të huaja shumë të pajisura ne shfrytëzuam rastin dhe i kemi analizuar mostrat e ujit dhe të sedimenteve të ekspeditave për pjesën më të madhe të stacioneve (11) në tre laboratore FSHN, Çeki dhe USA. Teknika e përdorur është ICP-MS (Spektroskopia e Plazmës në Emision e çiftuar me Mas Spektrometrinë).

Qëllimi: Analizimi i mërkurit të sedimenteve përgjatë Lumit Vjosa, në rrjedhën kryesore si dhe në disa degëzime të Lumit Vjosa.

Gjithashtu në projekt parashihet të kryhen analiza në biotë, si peshk dhe bretkosa dhe eventualisht në alga (cladophora). Meqënëse jemi përfshirë në këtë studim ne kemi menduar të shohim, përtej parashikimeve në projekt, mundësinë e analizave të Hg edhe në ujëra e lëndë në suspension.

Metoda e përcaktimit të Hg: Metoda quhet "teknika e gjenerimit të avujve të ftohtë". Mërkuri, është i vetmi element metalik në gjëndje të lëngët, i cili në temperaturën e dhomës ka trysni të konsiderueshme të avujve. Veçori e mërkurit është se avujt e tij janë të qëndrueshëm dhe në gjëndje monoatomike.

Mostrat e ujit janë marrë në enë qelqi. Kryhet filtrimi i tyre dhe për mostrat, ku analizohen Hg dhe metalet, kryhet acidifikimi me HNO₃ deri në pH=2. Në këtë mënyrë konservohet dhe përgjithësisht përqëndrimet e metaleve nuk ndryshojnë me kohën. Mostrat ruhen në frigorifer në 4°C. Filtrat që kanë mbajtur lëndën në suspension ruhen për analizat e Hg dhe eventualisht për metalet e tjerë.



Mostrat e sedimenteve merren dhe vendosen në qese plastike. Sedimentet pasi thahen në temperaturën e dhomës për një kohë relativisht 3-4 javë, bluhen imët në havan agati (kalohet në sita me përmasa 40 mikrometër). Tretja e mostrave kryhet sipas metodikave standarde të rekomanduara për kalimin sasior të metaleve në tretësirë.

Mostrat e ujit, pasi merren, vetëm filtrohen dhe acidifikohen. Ndërsa mostrat e ngurta pas tharjes dhe bluarjes imët, për të kaluar përbërësit në gjendje të tretshme, trajtohen me acide oksiduese si HNO₃, H₂SO₄, HClO₄ apo përzierje të 3HCl + HNO₃ (ujë mbretëror). Në këtë mënyrë shkatërrohet pjesa organike e mostrës dhe transformohet mërkuri dhe metale të tjerë në formë të tretshme jonike inorganike. Më pas kryhet reduktimi i mërkurit jonik në mërkur sipas ekuacionit:



Avujt e gjeneruar të mërkurit metalik, nëpërmjet një gazi inert (ose nëpërmjet ajrit), transferohen në një celulë optike, ku dhe kryhen matjet e zvogëlimit të absorbancës, për shkak të pranisë së atomeve të Hg, të cilat janë të afta të absorbojnë rrezatimin elektromagnetik monokromatik të Hg, të emetuar nga një llampë katodike. Më poshtë jepen foto të sistemit, që ne kemi ngritur në laborator, për përcaktimin e Hg. Në foton e parë jepet celula optike, e përgatitur në laborator, me gjatësi 22 cm dhe me dritare kuarci, për të patur përshkueshmëri maksimale të rrezatimit karakteristik UV të llampës së Hg (253.7 nm). Celulat optike komerciale janë rreth 17 cm të gjata, rrjedhimisht duke bërë në laborator një celulë 22 cm të gjatë, kemi rritur ndjeshmërinë me rreth 25 %. Në foton e dytë jepet celula, ku zhvillohet reaksioni i reduktimit të mërkurit, ku dhe gurgullohet gazi inert apo ajër, duke transferuar avujt e Hg në celulën optike. Foto e tretë tregon aparatit e absorbimit atomik, që mundëson leximin e zvogëlimit të rrezatimit, për shkak të fenomenit të absorbimit nga atomet e Hg. Rrezatimi është monokromatik dhe absorbohet vetëm nga atomet e Hg. Aparati për të mënjanuar interferencat është i pajisur me korigjim sfondi (llampë deuteriumi). Analiza është shoqëruar edhe me analizën e provave të bardha dhe mostrën e certifikuar. Mostra e tretur hidhet në celulën reduktuese, kryhet reduktimi dhe transportimi i avujve të Hg në celulën optike.



Figura 2 Celula optike me dritare kuarci e përgatitur në laborator

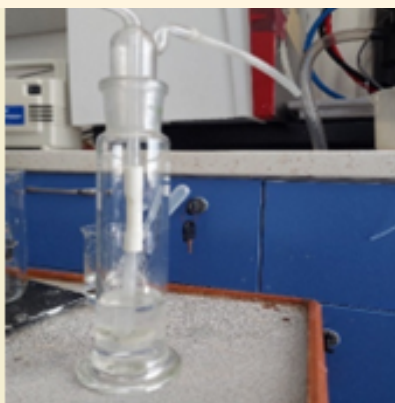


Figura 3 Celula ku ndodh reaksioni i reduktimit të Hg+2 në Hg metalik

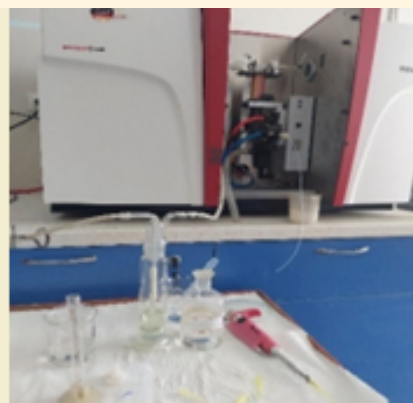


Figura 4 Sistemi 'cold vapour' i lidhur me absorberin atomik

OPTIMIZIMI I KUSHTEVE TE MATJEVE

Përcaktimi i mërkurit në kushtet e përgatitjes së pajisjeve në laborator, kërkon optimizimin e një sërë parametrave. Përmendim këtu sasinë e acidit të përdorur, temperaturën dhe kohën e disgregimit, sasinë e reduktuesit (SnCl_2) të përdorur për reduktimin e mërkurit jonik në mërkur metalik, fluksin e gazit bartës që transferon avujt e mërkurit për në celulën optike. Gjithashtu, ka rëndësi eliminimi i interferencave. Këtu do theksonim interferencën e avujve të oksidit të azotit.

Vumë re se oksidet e azotit, që dalin gjatë procesit të disgregimit të mostrës me acid nitrik, shfaqin interferencë sinjifikative. Edhe përdorimi i korigjimit të sfondit rezultoi i pamjaftueshëm. Për të minimizuar sasinë e oksidit të azotit që gjenerohet gjatë disgregimit të mostrave, enët e teflonit pas digregimit i lamë të hapura për 60 minuta në temperaturën 100°C . Gjithashtu, për tu siguruar për largimin e plotë të tyre, mostrën pasi e kemi hedhur në celulën, ku do ndodhë reaksioni i reduktimit, e trajtuam me gaz inert apo ajër (gurgullim), duke larguar plotësisht avujt e oksidit të azotit. Ky proces realizohet përpara se të shtohet reaktivi reduktues (SnCl_2). Ndërkaq, mërkuri ndodhet në gjendje jonike si Hg^{2+} , duke mos qënë i avullueshëm në temperaturën e dhomës. Mërkuri në formë jonike, gjatë gurgullimit të gazit inert apo ajrit, nuk pëson ndryshim. Gjatë shtimit të klorurit të kallait (II), i cili redukton Hg^{2+} në mërkur metalik, gazi që gurgullohet merr me vetë avujt e Hg dhe i transferon në celulën optike, ku dhe ndodh bashkëveprimi elektromagnetik me rrezatimin katodik të llampës së mërkurit e vendosur tek Absorberi Atomik. Rezultatet ishin të kënaqshme dhe treguan se interferenca nga gazet nitrore shmanget. Duhet bërë kujdes, gazet e çliruara janë mjaft toksikë (oksidet e azotit). Në të gjitha provat e kryera kemi matur paraprakisht provat e bardha dhe mostrën e çertifikuar.

PËRDORIMI NANOSENSORËVE NË PËRCAKTIMIN E HG

Janë kryer gjithashtu teste për përcaktimin e Hg me nanosensorë. Për këtë është provuar elektrodë grafeni e pa modifikuar dhe elektrodë grafeni e modifikuar. Rezultatet e para tregojnë piqe të qarta, porse ndjeshmëria ende është e vogël, larg vlerave natyrale në sediment dhe biotë. Do të synohet përcaktimi i Hg me elektrodë grafeni të modifikuar me ar. Për të rritur ndjeshmërinë mund të përdoret "stripping voltammetry".

EKIPI I PUNES

Për realizimin e këtij raporti ka punuar një ekip me profesorë dhe doktorantë nga Fakulteti i Shkencave të Natyrës, Departamenti i kimisë, të cilët përcaktuan metodologjinë, pikat e marrjes së mostrave, realizimin në terren, analizimin dhe hartimin përfundimtar. Ekipi është koordinuar nga prof. Besnik Baraj.

2370 kg/vit
mërkur emetohet në ajër



790 kg/vit
mërkur depozitohet në tokë

1220 kg/vit
mërkur shkarkohet në ujë



EKSPEDITA SHTATOR 2022 - 2023

Gjatë shtatorit të 2022 janë marrë mostra uji në 18 stacione (S-1 deri S-19, shiko hartën, Figura 5), me qëllim analizën e metaleve të rëndë si Cu, Zn, Ni, Cr, Al, Fe, Mn. Në stacionin 12 nuk arritëm të merrnim mostër. Mërkuri në ujë nuk u përcaktua, siç u përmend dhe më lart, pajisja që ne kemi adoptuar nuk e ka ndjeshmërinë e duhur për përcaktimin në ujë të Hg. Dihet se përqëndrimi i metaleve në ujë nuk ndryshon kur mostra filtrohet, acidifikohet dhe ruhet në enë plastike në 4oC. Gjithashtu, gjatë muajit Shtator 2023 janë marrë përsëri mostra uji në 18 stacione (S-1 deri S-19, duke mos përfshirë S-12). Po në këtë ekspeditë janë marrë mostra sedimenti dhe biote.

Analizat e Hg në ujë për të dy ekspeditat, 2022 dhe 2023, i kemi kryer në një laborator në Universitetin Olomouc, në Republikën Çeke. Ndërsa, analizat e Hg në sedimente dhe biotë i kemi kryer në laboratorin e FSHN në Tiranë.

Meqënëse filtrimet dhe analizat e disa parametrave (nutrientët, oksigjeni tretur etj.) kërkojnë të kryhen brenda ditës, pas marrjes së mostrave, jemi detyruar të kthehemi në Tiranë, ku dhe është infrastruktura e duhur për realizimin e procedurave. Janë marrë edhe mostra peshku, 3 lloje (shih figurën) dhe mostra bretkose. Në figurën 5, tregohen stacionet e marrjes së mostrave.



Figura 5 Stacionet ku janë marrë mostrat

ANALIZAT E MERKURIT NE UJE

Përpara se të merret mostra, vendoset nëse duam të përcaktojmë Hg e tretur, atë që është në grimcat e patretura (që mbeten në filtër), apo atë që ekstraktohet nëpërmjet një trajtimi me acid. Në rastin tonë jemi të interesuar të përcaktojmë në fillim Hg e tretur dhe më pas Hg në lëndën në suspension (ajo që mbetet në filtër). Duhet bërë kujdes që të shmangen gabimet, që vijnë si pasojë e mënyrës së trajtimit të mostrës dhe konservimit të saj. Mostrat i kemi marrë nëpërmjet një ene polietileni, e cila ishte vendosur në fund të një shkopi plastik të gjatë, rreth 3m (Figura 6), në mënyrë që mund të merren në distancë, larg bregut.



Figura 6 Marrja e mostrës së ujit në një stacion

Mostra transportohet deri në laborator në enë plastike, ku brenda 24 orësh kryhet filtrimi në vakum, nëpërmjet një filtri 1 μm . Mostra pas filtrimit hidhet në enë plastike (0.5 L), acidifikohet me acid nitrik të përqëndruar, deri në pH më të vogël se 2 dhe ruhet në frigorifer në 4°C. Zakonisht 3 mL HNO₃ 1:1 për litër janë të mjaftueshme për të arritur këtë pH. Sidoqoftë, vlera e pH duhet kontrolluar meqë mund të rasisin ujëra me kapacitet të lartë pufferik. Në rastin kur mostrat kanë kapacitet pufferik të madh mund të shtohen deri në 5 mL acid nitrik. Zakonisht nivelet e Hg në mostrat e ujit, ca më tepër në ujëra të pastra, janë më pak se 1 $\mu\text{g/L}$. Matjet për përmbajtjen e Hg në ujë, janë kryer me ICP-MS. Paralelisht, për tu siguruar lidhur me saktësinë e analizave, kryhet analiza e një mostre standarde të çertifikuar, rezultati i së cilës njihet. Në ekspeditën e shtator 2022, lumi Vjosa kishte prurje të bollshme në shumicën e stacioneve, për shkak të reshjeve dy ditë më parë se të merreshin mostrat. Në stacionin 17, degë e Vjosës pranë Gjirokastrës, nuk kishte patur reshje, ndaj ujërat ishin shumë të ndotur dhe sasia e ujërave ishte e vogël. Në këtë stacion mblidheshin edhe ujërat e zeza të qytetit të Gjirokastrës. Ndërsa në ekspeditën e shtatorit 2023, pati reshje gjatë ditës së tretë të marrjes së mostrave, për rrjedhojë në stacionin 17, ndryshe nga një vit më parë, kishte ujë me shumicë dhe ujrat nuk dukeshin aq të ndotur.

Ky fakt reflektohet edhe në rezultatet e analizave të përmbajtjes së amoniakut, të cilat nuk janë paraqitur në këtë raport. Rezultatet e përmbajtjes së Hg, të dy ekspeditave, janë paraqitur në tabelën 1. Në shtyllën e parë tregohen stacionet, në të dytën vlerat e gjetura të Hg për mostrat e mbledhura në shtator 2022 dhe analizuara në tetor 2023. Në shtyllën e tretë vlerat e gjetura të përmbajtjes së Hg për ekspeditën e shtator 2023 dhe analizuar në tetor 2023. Mostra e stacionit 19 (Langarica) do të rianalizohet.

Tabela 1 Përmbajtja e Hg në µg/L në mostrat e ujit në Lumin Vjosa.

Stacioni	Hg µg/L, Shtator 2022	Hg µg/L, Shtator 2023
Stacioni 1	0.045	0.045
Stacioni 2	0.241	0.082
Stacioni 3	0.053	0.045
Stacioni 4	0.045	0.049
Stacioni 5	0.045	0.068
Stacioni 6	0.045	0.07
Stacioni 7	0.045	0.064
Stacioni 8	0.045	0.045
Stacioni 9	0.045	0.045
Stacioni 10	0.045	0.045
Stacioni 11	0.045	0.045
Stacioni 13	0.045	ˆ 0.015
Stacioni 14	0.045	ˆ 0.015
Stacioni 15	0.045	ˆ 0.015
Stacioni 16	0.045	0.045
Stacioni 17	0.109	0.045
Stacioni 18	0.050	0.045
Stacioni 19	0.045	Do rianalizohet

Vlera maximale e lejuar për Hg në ujërat sipërfaqësorë (Direktivës 2008/105/EC) = 0.07 µg/L

Vihet re se Stacioni 2 në ekspeditën e parë, krahasuar me të gjithë stacionet e tjerë, ka dhënë vlerën më të lartë të përmbajtjes së Hg (0.241 µg/L). Kjo është vlera më e lartë për të dy ekspeditat. Vlera e dytë më e lartë është gjetur në Stacionin 17, në ekspeditën e Shtator 2022 (0.109 µg/L). Niveli i lartë i ndotjeve me ujëra të zeza në këtë stacion e demostroi përmbajtja thuajse zero e oksigjenit të tretur, apo përmbajtja shumë e lartë e amoniakut.

Vlerat e përmbajtjes së Hg në stacionet e tjerë të ekspeditës së 2022, janë pranë limitit të përcaktimi, që për teknikën ICP-MS është 0.045 µg/L (LOQ= limit of quantification). Ndërsa, ekspedita e shtator 2023 dha një panoramë paksa ndryshe. Përsëri stacioni 2 dha vlerën më të lartë të përmbajtjes së Hg (0.082 µg/L), por më të vogël se në ekspeditën e 2022. E veçantë është se stacionet 4, 5, 6 dhe 7 të ekspeditës në shtator 2023 janë më të larta se një vit më parë. Gjithashtu, në ekspeditën e 2023, vihet re se tek tributaret që përfaqësohen me Stacionet S-13, S-14, S-15 dhe S-16, nivelet janë më të vogla se limiti i zbulimit (LOD=limit of detection), që për teknikën e përdorur është 0.015 µg/L. Këto stacione edhe në ekspeditën e 2022 tregojnë se nuk ka ndotje, meqënëse vlerat dalin në nivelin e LOQ (0.045 ppb).

Duke bashkuar të dy ekspeditat mund të themi se në rrjedhën e poshtme nga stacioni S-2 deri S-7 (S-2,3 për ekspeditën e parë dhe S-2,3,4,5,6,7 për ekspeditën e dytë), kemi nivele më të larta se Stacionet 8 deri 19 (përjashtim bën rasti kur kishim thatësirë pranë stacionit të Gjirokastrës, S-17 në 2022). Gjithashtu, degët e Lumit Vjosa nuk janë të ndotura, ato përfshijnë Lumin Shushica pranë fshatit Gjorm (S-13); Lumi i Bënçës, në ujësjellësin e Ali Pashës (S-14); Lumi Drinos para bashkimit me Vjosën (S-15) dhe stacioni te Ura e Kardhiqit përpara bashkimit me Lumin Drinos (S-16). Në këto stacione duket qartë se nuk kemi influencë urbane, kjo si rrjedhojë edhe të shpopullimit masiv në 2 dekadat e fundit.

Në tabelën 2, jepen vlerat e disa substancave prioritare mjedisore (EQS), sipas Direktivës Europiane. Kështu, vlera maximale e lejuar për Hg në ujërat sipërfaqësorë, sipas Direktivës 2008/105/EC, është 0.07 µg/L, dhe vlera mesatare vjetore është 0.05 µg/L. Nga Tabela 1 duket se mostrat e marra në rrjedhën e poshtme, S-2 deri S-7, kapërcejnë vlerat e rekomanduara nga Direktiva Europiane.

Emri i substancës.	AA-EQS Ujërat e brendshëm sipërfaqësor	MAC Ujërat e brendshëm sipërfaqësor	AA-EQS Direktiva 2008/105/EC	MAC Direktiva 2008/105/EC
Pb dhe përbërësit e tij	1.2 (bioavailable)	14	7.2	NA
Hg dhe përbërësit e tij	-	0,07	0.05	0.07

Tabela 2 EQS për substancat prioritare - Direktiva 2013/39/EU e Parlamentit dhe e Këshillit të Europës, 12 gusht 2013. (AA-mesatare vjetore; MAC-përqëndrimi maksimal i lejuar; Vleart limit sipas Direktivës 75/440/EEC.

Gjithsesi, theksojmë se matjet tona nuk janë gjithëvjetrore (të përmuajshme) për të nxjerrë një vlerë mesatare, ndaj dhe krahasimet nuk janë adekuate. Në këto rrethana, kur vlerat e gjetura nga ne nuk përfaqësojnë vlerat mesatare vjetore, do rekomandonim që në rrjedhën e poshtme të Lumit Vjosa, frekuenca e marrjes së mostrave të ishte të paktën e përmuajshme, veçanërisht për stacionin S-2, meqënëse në të dy ekspeditat vlerat e tyre rezultuan më të larta se $0.07 \mu\text{g/L}$. Në figurat më poshtë në formën e histogramave janë paraqitur vlerat e Hg në mostrat e ujit, të marra në stacionet përgjatë Lumit Vjosa, gjatë 2022-2023.

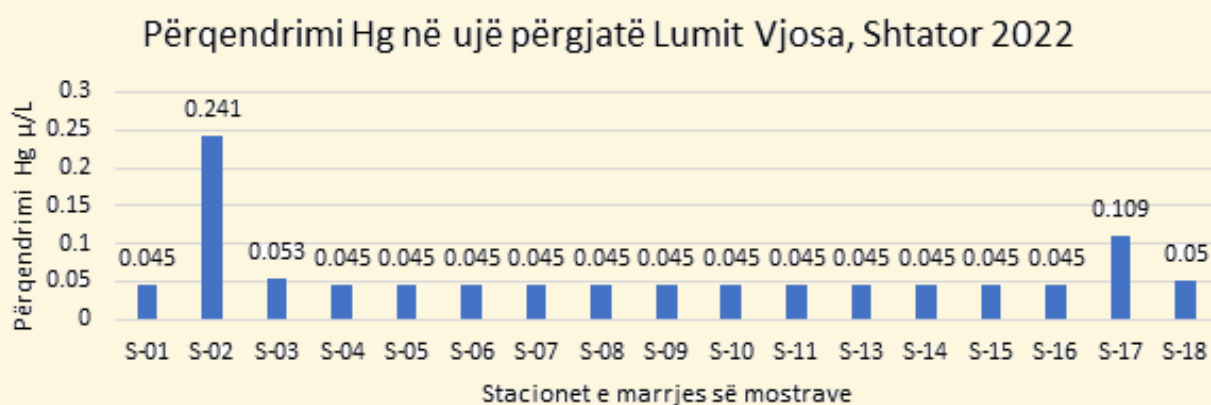


Figura 7 Përqendrimi Hg në ujë përgjatë Lumit Vjosa, Shtator 2022

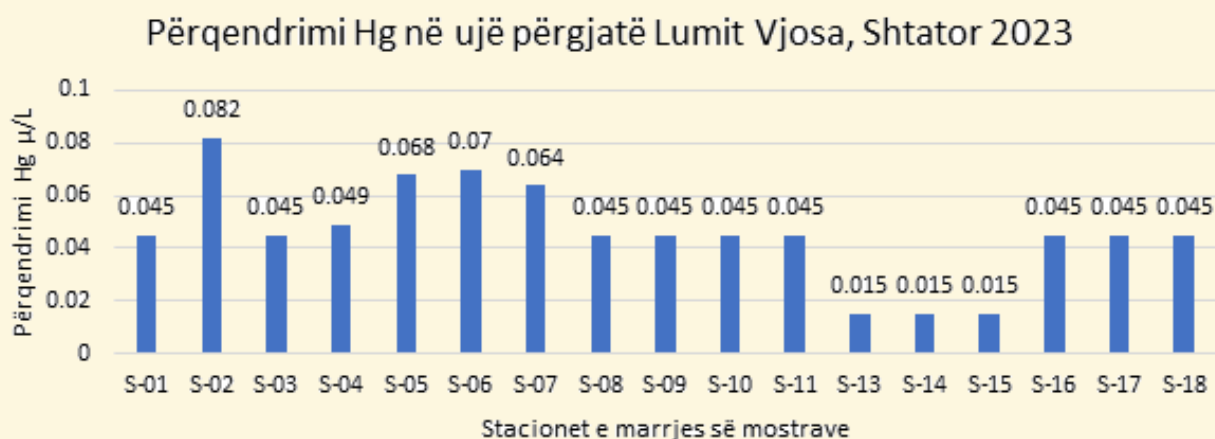


Figura 8 Përqendrimi Hg në ujë përgjatë Lumit Vjosa, Shtator 2023

ANALIZA E HG NË SEDIMENTE

Nisur nga volatiliteti i Hg, analiza e Hg në sedimente kërkon kujdes. Ndaj regjimi i trajtimit, temperaturat e disgregimit kanë rëndësi të madhe. Laboratori ynë ka një përvojë të gjatë në analizat e Hg në sedimente dhe biotë. Moment me rëndësi është trajtimi i mostrës së ngurtë dhe kalimi i saj në tretësirë.

PËRSHKRIMI I METODËS PËR PËRCAKTIMIN E HG TOTAL

Sedimentet pasi merren dhe vendosen në qese plastike, thahen në laborator në temperaturën e ambientit. Kjo kërkon një kohë relativisht të gjatë rreth 3 javë. Më pas mostrat bluhën shumë imët, duke i kaluar në sita me përmasa 40 mikrometër. Peshohen 0.1 deri 2.0 gr mostër e thatë në enë tefloni dhe trajtohen me përzierje acidesh (zakonisht acid nitrik dhe klorhidrik ose sulfurik), për kalimin sasior të metaleve në tretësirë. Ne kemi peshuar për çdo rast rreth 1.5 g mostër të bluar, kemi kryer tretjen e mostrës duke shtuar përzierje ujë mbretëror 8 mL dhe 2 mL H₂SO₄ cc. Fillimisht lihet në temperaturën e dhomës, meqënëse për shkak të përmbajtjes së karbonateve mund të çlirohen sasira të konsiderueshme CO₂. Më pas lihen për rreth 6 orë në një platformë elektrike në temperaturën 100°C. Pasi ftohen, enët e teflonit hapen në një kapë me aspirim të mirë, shtohen rreth 20 mL ujë Milli-Q dhe 1 mL K₂Cr₂O₇ 10%. Ngrohen përsëri, duke mos i mbyllur enët, për të larguar avujt e oksideve të azotit, me qëllim shmangien e interferencave. Analiza është shoqëruar edhe me analizën e provave të bardha. Mostra e tretur hidhet në celulën reduktuese, gurgullohet gaz bartës për t'u siguruar që nuk kemi okside azoti dhe vijohet me kryerjen e reduktimit të Hg⁺² dhe transportimit të avujve të Hg në celulën optike. Matjet janë kryer me spektrometër të absorbimit atomik. Në tabelën 3 jepen rezultatet e marra për Hg në sedimente.

Duke vërtetuar rezultatet e përmbajtjes së Hg në sedimente, është interesant fakti që në stacionet e rrjedhës së poshtme të Vjosës, S-1 deri S-7, nivelet e përmbajtjes së Hg përfshihen në intervalin 0.033-0.082 µg/g, duke qënë më të larta se vlerat në rrjedhën e sipërme, S-8 deri S-16, që përfshihen në intervalin 0.017-0.029 µg/g (me përjashtim të Sarandaporit). Ky fakt, provon se në degëzimet e Vjosës nuk kemi problematikë të ndotjes nga Hg dhe është në koherencë me vlerat e përmbajtjes së Hg në ujëra të gjetura në këto stacione. Ndërsa, në rrjedhjen e poshtme kemi rezultate më të larta edhe shqetësuese. Ndoshta me këtë fakt provohet se gjatë viteve kur Fabrika e Sodës në Vlorë punonte, kanë ndodhur precipitime të avujve të Hg, të bartura

nga agjentët atmosferikë në këtë pjesë të shtratit të lumit. Vlera më e lartë vihet re në Stacionin 3 (0.082 µg/gr). Ky argument përforcohet po të kemi parasysh se në rrjedhën e poshtme të lumit, pengesat gjeografike (relievi) janë më të vogla. Lëvizjet janë sipas korenteve jug –veri (Vlorë – Fier).

Përgjithësisht, në literaturë kemi gjetur se intervali i përqëndrimit mesatar të Hg në dhera, në nivel global, ndryshon nga 0.03 në 0.1 mg kg⁻¹. Ky interval konsiderohet edhe si backgroundi natyror. Ndërsa vlera mesatare është 0.06 mg kg⁻¹. Vlerat e gjetura nga ne në Luginën e Vjosës janë në intervalin 0.017 – 0.082 mg/kg, me vlerë mesatare 0.037 mg/kg. Të gjitha vlerat e gjetura në mostrat tona janë më poshtë se 0.1 mg/kg. Në përgjithësi nëse vlerat janë shumëfish të 0.1 mg/kg (mbi 3 – 4 fish) mund të mendohet për problematikë ndotje. Për rrjedhojë, në sedimentet e analizuara nuk mund të flitet për ndotje të rëndësishme nga Hg, qoftë dhe në rrjedhën e poshtme të lumit Vjosa.

Tabela 3 Përmbajtja e Hg në mg/kg në sedimente në stacione të ndryshme

STACIONI	HG µG/GR, SHTATOR 2023
STACIONI 1	0.0398
STACIONI 2	0.043
STACIONI 3	0.082
STACIONI 4	0.051
STACIONI 5	0.0462
STACIONI 6	0.0328
STACIONI 7	0.0336
STACIONI 8	0.029
STACIONI 9	0.025
STACIONI 10	0.027
STACIONI 11	0.0497
STACIONI 13	0.017
STACIONI 14	0.022
STACIONI 15	0.0293
STACIONI 16	0.0267
STACIONI 17	NUK ESHTË ANALIZUAR
STACIONI 18	NUK ESHTË ANALIZUAR
STACIONI 19	NUK ESHTË ANALIZUAR

Në grafikun e figurës 9, nëpërmjet histogramave paraqitet shpërndarja e Hg, sipas stacioneve të marrjes së mostrave.

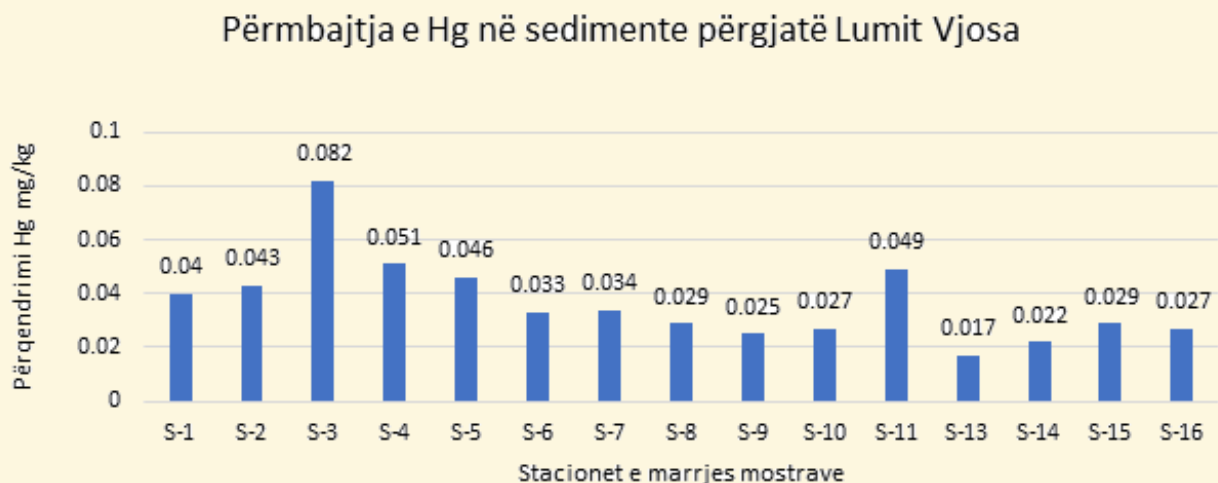


Figura 9 Përmbajtja e Hg në sedimente përgjatë Lumit Vjosa

ANALIZA E HG NË BIOTË

Mërkuri është i përhapur kudo në biosferë. Ai ndodhet në ajër, ujë, tokë dhe organizmat e gjalla. Ekspozimi ndaj mërkurit shkakton një sërë dëmsh në organizmin e njeriut, kryesisht në sistemin nervor qendror dhe në veshka. Mërkuri egziston në forma të ndryshme në mjedis, ku forma më e rrezikshme është metil dhe etil mërkuri. Tek organizmat e gjalla, përfshirë dhe peshqit, mbi 80% e Hg ndodhet në formë organike. Ndaj njohja e përqendrimeve të Hg në ushqime merr rëndësi të madhe. Mostrat e peshqve janë marrë nga peshkatarë vendas, ndërsa bretkosat nga kolegë të degës së biologjisë. Në foto tregohen tre lloje peshqish.

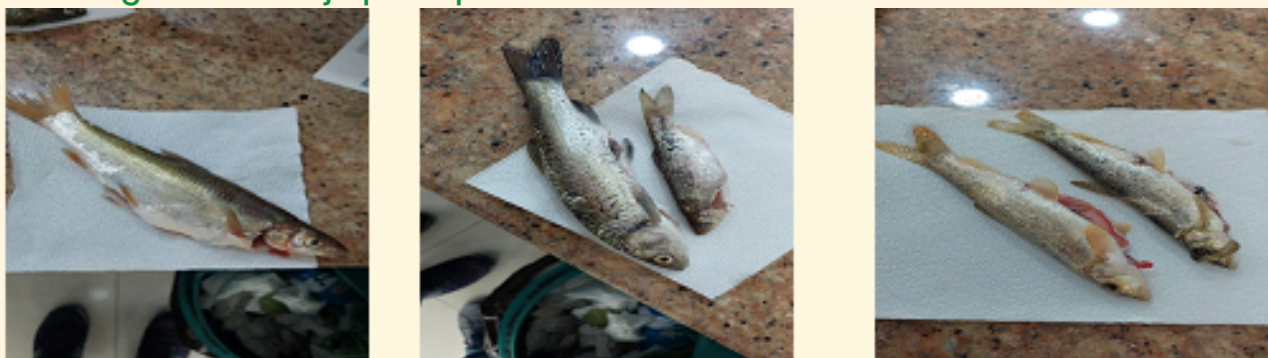


Figura 10 A- Vavë; B- Krap; C- Mustag

Tretja e mostrës kryhet me HNO₃ të përqëndruar në enë tefloni të mbyllura. Peshohen me saktësi rreth 0.2 deri 2g mostër peshku në enë tefloni. Shtohen rreth 7 ml HNO₃ i përqëndruar. Mbyllen enët dhe lihen rreth 1 orë në temperaturën e dhomës. Më pas vendosen enët e teflonit në një platformë elektrike në temperaturën 100°C dhe lihen për rreth 6 orë, deri sa materiali biologjik është tretur plotësisht. Ftohen mostrat, hapen në një mjedis me aspirim shumë të mirë, shtohen 20 ml ujë Milli-Q dhe 1 ml K₂Cr₂O₇ 10%.

Ngrohen përsëri për të larguar avujt e oksideve të azotit që të mos kemi interferenca. Pas ftohjes, mostra hidhet në celulën reduktuese, kryhet reduktimi dhe transportimi i avujve të Hg në celulën optike. Matjet janë kryer me spektrometër të absorbimit atomik. Zakonisht kryhen tre përcaktime paralele. Rezultatet e gjetura paraqiten në tabelën e mëposhtme. Rezultatet janë shprehur në mg/kg (ose µg/g). Në shtyllën e parë tregohet lloji i peshkut, në të dytën vendi ku është kapur, në të tretën pesha e peshkut dhe në fund sasia e Hg e matur. Peshku i homogjenizuar nuk është liofilizuar për të larguar lagështinë, ndaj dhe raportimet janë në peshë të njomë.

Tabela 4 Përqëndrimet e Hg në biotë, µg/g peshë e njomë (wet weight)

MOSTRA		VEND NDODHJA	PESHA G	µG/G PESHË E NJOMË
KRAP		TEPELENË	7	0.0100
KRAP		TEPELENË	21	0.0064
VAVË		TEPELENË	77	0.043
MUSTAG		TEPELENË	19	0.0062
BRETKOSË		TEPELENË	97	0.010
BRETKOSË		ZHARRË	75	0.0065
BRETKOSË		MIFOL	63	0.012
BRETKOSË, ORGANE TË BREDESHME		TEPELENË	97	0.0045

Shumica e vendeve në botë kanë vendosur si nivelin maksimal të lejuar për Hg, vlerën 0.5 mg/Kg. Ka vende që diferencojnë peshqit predator nga ato jo të tillë, apo peshqit e ujrave të ëmbël nga ato të kripur. Kështu sipas kodit Sllovak të ushqimit, norma e përmbajtjes së Hg për peshqit e ujërave të ëmbël është 0.1 mg/kg.

Sikurse vihet re, vlerat e përmbajtjes së Hg në të gjithë peshqit dhe bretkosat e analizuara, janë shumë më të vogla se nivelet maksimale të lejuara nga legjislacionet e vendeve të ndryshme. Për rrjedhojë mund të konsumohen pa sjellë probleme në shëndetin e njeriut. Madje, rekomandohet që kur peshqit përmbajnë Hg më pak se 0.15 mg/kg, është një ushqim që mund të konsumohen 2 apo 3 herë në javë, përfshirë edhe gratë shtatzanë. Kur niveli mesatar i mërkurit është jo më e lartë se 0.23 µg/g mund të konsumohet deri 2 herë në javë. Ndërsa, kur përmbajtja e Hg është në intervalin 0.23 µg/g deri 0.46 µg/g nuk duhet konsumuar më shpesh se një

në javë dhe kur është më i lartë se 0.46 µg/g, nuk duhet konsumuar, veçanërisht për gratë shtatzana dhe fëmijët nën moshën 11 vjeç. Peshqit e kapur në Vjosë kanë vlera më të vogla se 0.1 µg/g, ndaj janë ushqim i shëndetshëm dhe mund të konsumohet nga të gjithë moshat, përfshirë gratë shtatzanë. Në tabelën 5 jepen sa here në javë mund të konsumohet peshk, në varësi të përmbajtjes së Hg.

Tabela 5 Vlerat e lejuara për kategoritë e peshkut

Peshk i konsumuar në javë	Vlera e lejuar (µg/g)	Kategoria
0	> 0.46	Zgjedhje për t'u shmangur
1	≤ 0.46	Zgjedhje e mirë
2	≤ 0.23	Zgjedhje e mirë
3	≤ 0.15	Zgjedhje shumë e mirë

Burimi: FDA dhe studimi i pregatitur nga Federal Partners mbi "Rolin dhe konsumin e ushqimit të detit në rritjen dhe zhvillimin e fëmijës", Tetor 2022

EKSPEDITA PRANVERE 2024

Në tabelën më poshtë tregohen rezultatet e Hg në ekspeditat e muaji Shkurt dhe Prill 2024 në 14 stacione. Aresya e reduktimit të nr të stacioneve lidhet me mungesën e kontributit urban në të (nuk ka ndryshime të rezultateteve me periudhën e parë).

Bëjnë përshtypje se nivelet e Hg janë më pak se limiti i zbulimit. Kjo lidhet me faktin se në këto periudha ka patur reshje të shumta, që tregon se ndikimi i shkarkimeve urbane ndihet më pak në sezon reshjes të mëdha. Mund të themi se ndodh hollim i ujrave të ndotur dhe shkarkimeve urbane.

Tabela 6. Përmbajtja e Hg në ujë në ekspeditat Shkurt dhe Prill 2024

STACIONI	HG µG/L, SHKURT 2024	HG µG/L, PRILL 2024
STACIONI 1	< 0.015	< 0.015
STACIONI 2	< 0.015	< 0.015
STACIONI 3	< 0.015	< 0.015
STACIONI 4		
STACIONI 5	< 0.015	< 0.015
STACIONI 6	< 0.015	< 0.015
STACIONI 7	< 0.015	< 0.015
STACIONI 8		
STACIONI 9	< 0.015	< 0.015
STACIONI 10		
STACIONI 11	< 0.015	< 0.015
STACIONI 13	< 0.015	< 0.015
STACIONI 14	< 0.015	< 0.015
STACIONI 15	< 0.015	< 0.015
STACIONI 16	< 0.015	< 0.015
STACIONI 17	< 0.015	< 0.015
STACIONI 18		
STACIONI 19	< 0.015	< 0.015

ANALIZA E HG NË SEDIMENTE

Përgjithësisht mostrat për analiza në sediment janë marrë në sipërfaqe në 11 pika (ekspedita Shtator 2023), ndërsa në 6 stacione (gjatë ekspeditës Shkurt 2024) janë marrë edhe në thellësi, duke e ndarë mostrën në fragmente sipas disa thellësive. Qëllimi është të shqyrtojmë sa janë përqëndrimet e Hg në thellësira të ndryshme të tokës. Thellësia maksimale ka qënë deri 30 cm. Kemi patur vështirësi në marrjen në thellësi, për shkak të përmbajtjes të madhe të inerteve (gurë zalli).

Nisur nga volatiliteti i Hg, analiza e Hg në sedimente kërkon kujdes. Moment me rëndësi është trajtimi i mostrës së ngurtë dhe kalimi i saj në tretësirë, ku procedura e trajtimit, lloji i acideve dhe temperaturat e disgregimit kanë rëndësi të madhe [6-8].

Në tabelën 7 jepen rezultatet e marra për Hg në sedimente. Për stacionet S-1; S-3; S-7; S-9; S-13; dhe S-15 janë marrë gjithashtu mostra në thellësi të ndryshme.

Nga 15 stacione kemi realizuar analizen për 11 stacione në tre laboratore (në USA, Ceki dhe FSHN). 4 stacione nuk i kemi përfshirë në analizat tona. Në analizat e realizuara në muajin dhjetor 23 metoda e përdorur ishte jo me disgregim të plotë, ndaj na dolën nivele të ulta. Pas një disgregimi me adekuat rezultatet dolën ndryshe (por me përputhje të mirë midis tre laboratoreve). Për stacionet në të cilat janë marrë mostra në thellësi është dhënë vlera mesatare për çdo stacion. Gjithashtu, është dhënë vlera e shmangies standarde.

Stac.	S-1	S-2	S-3	S-5	S-6	S-7	S-9	S-11	S-13	S-15	S-17
µg/g Hg mes.	0.278	0.113	0.171	0.144	0.118	0.094	0.081	0.057	0.030	0.029	0.23
Nr matjeve	6	1	4	1	1	3	3	1	2	4	1
Shmang. stand.	0.066		0.068			0.020	0.047		0.019	0.005	

Tabela 7. Përmbajtja mesatare e Hg në µg/g në sedimente në stacione të ndryshme

Duke vërtetuar rezultatet e përmbajtjes mesatare të Hg në sedimente, dallojnë vlerat më të larta në stacionet e rrjedhës së poshtme të Vjosës, S-1 deri S-6. Nivelet e përmbajtjes së Hg përfshihen në intervalin 0.118-0.287 µg/g, duke qënë më të larta se vlerat në rrjedhën e sipërme, S-7 deri S-15, që përfshihen në intervalin 0.029-0.094 µg/g. Ndoshta me këtë fakt provohet se përpara

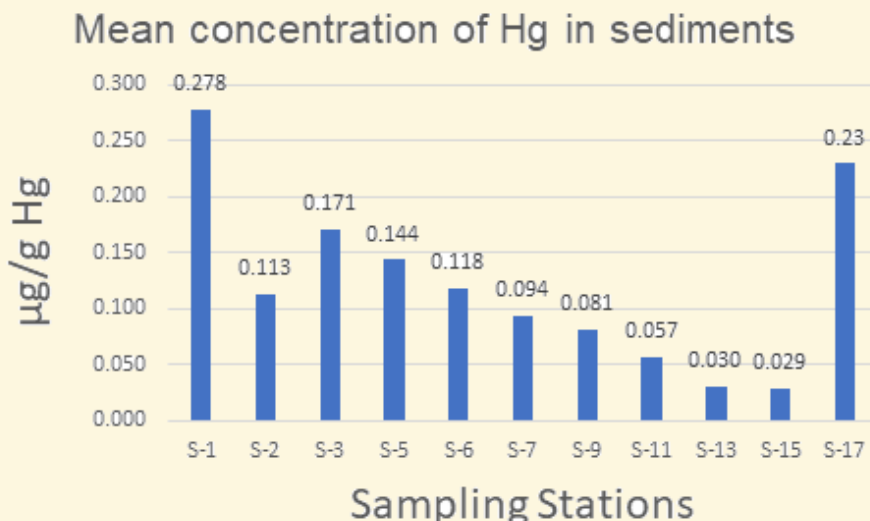
viteve 90, kur në përgjithësi kishte aktivitete industriale (nxjerrje të mineraleve etj), kur ngrohja kryhesh me qymyr, kur qytetet nuk kishin pësuar lëvizje masive demografike (çpopulluar), edhe niveli i ndotjes ka qënë relativisht i madh. Sjellim në vëmëndje faktin, se në përgjithësi minimizimi i efekteve në mjedis nuk ishte në fokus të veprimtarive industriale. Gjithashtu, shkarkimet e ujrave të zeza nuk trajtoheshin, madje edhe sot nuk kryhet trajtimi i ujrave të zeza në zonat urbane përgjatë lumit Vjosa. Mbetet për tu provuar me eksperimente shtesë nëse gjatë viteve kur Fabrika e Sodës në Vlorë punonte, kanë ndodhur precipitime të avujve të Hg, të bartura nga agjentët atmosferikë në rrjedhën e poshtme të lumit Vjosa. Kjo hipotezë mund përforcohet po të kemi parasysh se në rrjedhën e poshtme të lumit, pengesat gjeografike (relievi) janë më të vogla. Depozitimet mund të jenë kryer sipas korenteve të erërave jug – veri (Vlorë – Fier). Sidoqoftë, për të arritur në përfundime të sigurta kërkohen më shumë investigime.

Nga ana tjetër, vlerat e ulta në degëzimet e Vjosës, provojnë se në to nuk ka problematikë të ndotjes nga Hg. Ky përfundim është në koherencë me vlerat e përmbajtjes së Hg në ujrata e analizuar në këto stacione, të cilat rezultuan mjaft të pastra.

Interesant është fakti se në Stacionin 17, në Gjirokastrë, përmbajtja e Hg në sediment del 0.23 µg/g, mjaft më e lartë se në degëzimet e tjera. Kjo lidhet me kontributet e derdhjeve urbane nga qyteti i Gjirokastrës. Sjellim në vëmëndje që edhe mostra e ujit në këtë stacion, e marrë në 2022, tregoi përmbajtje të lartë të Hg, 0.109 µg/L. Në atë ditë, kur u muar mostra thujse nuk kishte rrjedhje të lumit (ishte si pellg), për shkak të thatësirës. Në një situatë të tillë, kur mungon rrjedhja e ujit, përmbajtja në ujë pasqyron mirë ekuilibrin e vendosur trup i ngurtë (sediment) ujë. Kjo tregon se derdhjet nga qyteti i Gjirokastrës, veçanërisht në periudhën e thatësirës, në verë janë problematike.

Përgjithësisht, në literaturë kemi gjetur se intervali i përqëndrimit mesatar të Hg në dhera, në nivel global, ndryshon nga 0.03 në 0.1 mg kg⁻¹. Ky interval konsiderohet edhe si backgroundi natyror. Ndërsa vlera mesatare është 0.06 mg kg⁻¹. Vlerat mesatare të gjetura nga ne në Luginën e Vjosës janë në intervalin 0.029 – 0.287 mg/kg. Vlera maksimale është gjetur në stacionin S-1, 0.380 mg/kg. Për rrjedhojë, në sedimentet e analizuara në rrjedhën e poshtme mund të flitet për ndotje nga Hg, ndërsa në rrjedhën e sipërme dhe degëzime nuk duket të kemi probleme të ndotjes nga Hg. Përfundim në S-17, në qytetin e Gjirokastrës, ku janë gjetur vlera relativisht të larta të Hg në sediment dhe në ujë në periudhën e thatë të verës. Në figurën 11, nëpërmjet histogramave paraqitet shpërndarja e vlerave mesatare të Hg, sipas stacioneve të marrjes së mostrave në shtator 2023.

Figura 11. Vlerat mesatare të përmbajtjes së Hg sipas stacioneve



Interesant është fakti se në Stacionin 17, në Gjirokastrë, përmbajtja e Hg në sediment del 0.23 µg/g, mjaft më e lartë se në degëzimet e tjera. Kjo lidhet me kontributet e derdhjeve urbane nga qyteti i Gjirokastrës. Sjellim në vëmendje që edhe mostra e ujit në këtë stacion, e marrë në 2022, tregoi përmbajtje të lartë të Hg, 0.109 µg/L. Në atë ditë, kur u muar mostra thuhet nuk kishte rrjedhje të lumit (ishte si pellg), për shkak të thatësisë. Në një situatë të tillë, kur mungon rrjedhja e ujit, përmbajtja në ujë pasqyron mirë ekuilibrin e vendosur trup i ngurtë (sediment) ujë. Kjo tregon se derdhjet nga qyteti i Gjirokastrës, veçanërisht në periudhën e thatësisë, në verë janë problematike. Përgjithësisht, në literaturë kemi gjetur se intervali i përqendrimit mesatar të Hg në dhera, në nivel global, ndryshon nga 0.03 në 0.1 mg kg⁻¹. Ky interval konsiderohet edhe si backgroundi natyror. Ndërsa vlera mesatare është 0.06 mg kg⁻¹. Vlerat mesatare të gjetura nga ne në Luginën e Vjosës janë në intervalin 0.029 – 0.287 mg/kg. Vlera maksimale është gjetur në stacionin S-1, 0.380 mg/kg. Për rrjedhje, në sedimentet e analizuara në rrjedhën e poshtme mund të flitet për ndotje nga Hg, ndërsa në rrjedhën e sipërme dhe degëzime nuk duket të kemi probleme të ndotjes nga Hg. Përrjashtim bën S-17, në qytetin e Gjirokastrës, ku janë gjetur vlera relativisht të larta të Hg në sediment dhe në ujë në periudhën e thatë të verës. Në figurën 11, nëpërmjet histogramave paraqitet shpërndarja e vlerave mesatare të Hg, sipas stacioneve të marrjes së mostrave në shtator 2023.

Përmbajtja e Hg në sedimente sipas thellësive në shkurt 2024

Sikurse theksuam më lart, për stacionet S-1; S-3; S-7; S-9; S-13; dhe S-15 janë marrë mostra të sedimenteve në thellësi të ndryshme. Për disa stacione ka qënë e pamundur të merreshin mostrat në të njëjtën thellësi, për shkak të inerteve prezente. Për rrjedhje në disa stacione jemi mjaftuar të merren mostra vetëm në sipërfaqe.

Tabela 8. Përqëndrimet e Hg ($\mu\text{g/g}$) në sedimente sipas thellësive

STACIONI	THELL. CM	$\mu\text{G/G Hg}$	MIN - MAX	MES.	SH. ST.
S-1	0	0.380	0.201-0.380	0.278	0.066
S-1	-5	0.319			
S-1	-10	0.294			
S-1	-15	0.254			
S-1	-20	0.223			
S-1	-30	0.201			
S-2	0	0.113	0.113	0.113	
S-3	0	0.211		0.171	0.068
S-3	-10	0.197	0.069-0.211		
S-3	-15	0.208			
S-3	-30	0.069			
S-5	0	0.144	0.144	0.144	
S-6	0	0.118	0.118	0.118	
S-7	-5	0.108	0.071-0.108	0.094	0.020
S-7	-10	0.103			
S-7	-15	0.071			
S-9	-5	0.050	0.05-0.135	0.081	0.047
S-9	-10	0.135			
S-9	-20	0.059			
S-11	0	0.057	0.057	0.057	
S-13	-10	0.044	0.017-0.044	0.030	0.019
S-13	-20	0.017			
S-15	-5	0.025	0.017-0.035	0.029	0.0047
S-15	-10	0.035			
S-15	-15	0.031			
S-15	-20	0.027			
S-17	0	0.230	0.230	0.230	

Në Figurën më poshtë tregohet përmbajtja e Hg sipas thellësisë. Thellësia maksimale për S-1 ishte 30 cm.

Figura 12. Përqëndrimet e Hg deri në thellësinë 35 cm në stacionin S-1

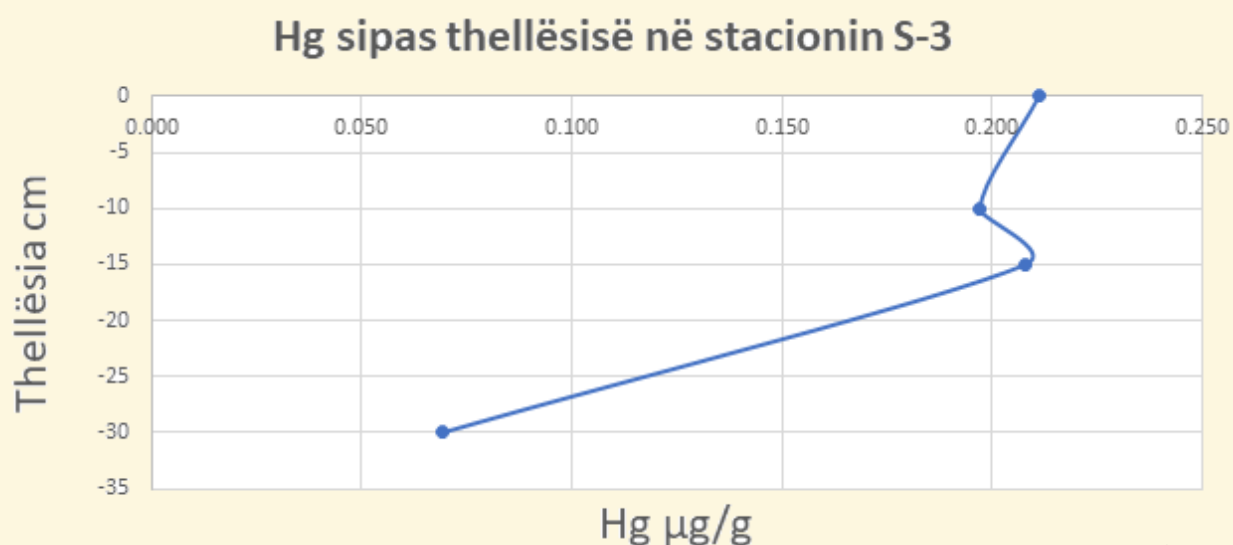


Nëse do të kishim informacion për shkallën e depozitimit të sedimenteve përgjatë viteve, do mund të nxirnim informacion për depozitimet në vite të sedimenteve dhe ndotjet përkatëse. Në stacionin 1, vihen re nivele të të larta të përmbajtjes së Hg sipas thellësive. Vlera maksimale është 0.380 µg/g Hg, ndërsa minimale 0.201 µg/g Hg. Duke u rritur thellësia vihet re zvogëlim i përmbajtjes së Hg.

Do kishte interes marrja e mostrave edhe më thellë, me qëllim që të gjendet përmbajtja natyrale e Hg (vlera e sfondit). Në këtë mënyrë do mund të kryheshin krahasime për kontributet antropogjenike.

Në figurën 13, për stacionin S-3, krahasuar me S-1, kemi një zvogëlim të vlerës maksimale, 0.211µg/g Hg (e gjetur në sipërfaqe) si dhe të vlerës minimale 0.069 µg/g Hg (thellësi 30 cm).

Figura 13. Përqëndrimet e Hg deri në thellësinë 30 cm në stacionin S-3



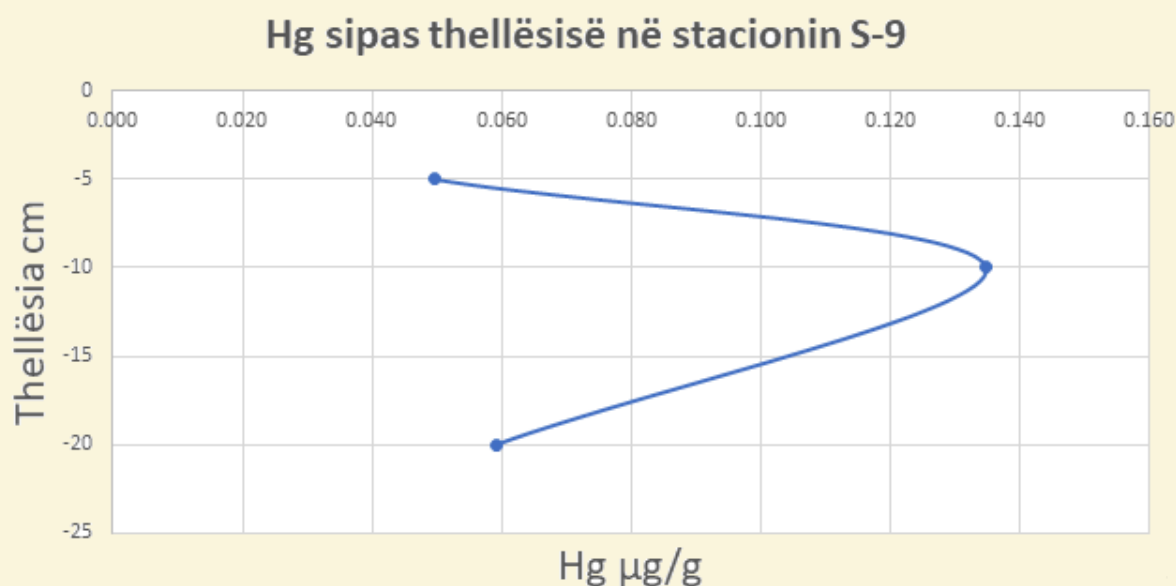
Sikurse në S-1 dhe S-3 edhe në stacionin S-7 vihet re tendenca e zvogëlimit të përmbajtjes së Hg sipas thellësisë. Gjithashtu, vihet re zvogëlimi i përqëndrimit të Hg, krahasuar me S-1 dhe S-3. Vlera maksimale e gjetur është në sipërfaqe 0.108 $\mu\text{g/g}$, ndërsa minimalja në thellësi 15 cm është 0.071 $\mu\text{g/g}$.

Figura 14. Përqëndrimet e Hg deri në thellësinë 15 cm në stacionin S-7



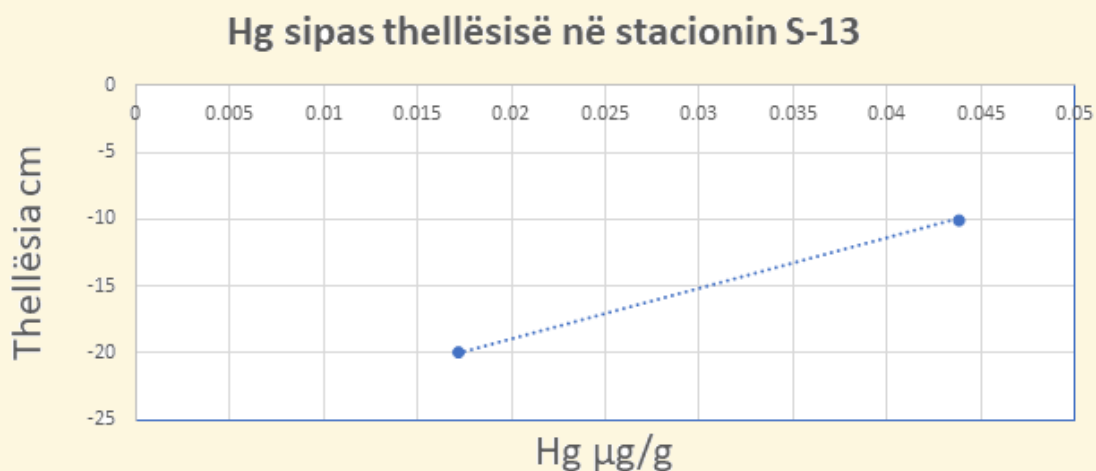
Ndërkaq në stacionin 9 vihet re një sjellje ndryshe nga stacionet e mëparshme. Është gjetur një vlerë relativisht e vogël në sipërfaqe, ndërsa në thellësi 10 cm vihet re një rritje e ndjeshme. Në thellësinë 20 cm ndodh zvogëlimi i përmbajtjes. Ndoshta kjo lidhet me ndotje antropogjenike, ku nëse do dinim shpejtësinë e depozitimit, mund të gjendesh edhe viti kur ka ndodhur. Ose lidhet me ndonjë ndotje aksidentale dhe mund të mos jetë karakterizuese për të gjithë këtë stacion. Vlera minimale e Hg është në sipërfaqe 0.050 $\mu\text{g/g}$, ndërsa ajo maksimale në thellësi 10 cm është 0.135 $\mu\text{g/g}$.

Figura 15. Përqëndrimet e Hg deri në thellësinë 20 cm në stacionin S-9



Në stacionin S-13, që korespondon me një degëzim të Lumit Vjosa, në Gjormë ku kalon lumi Shushicës (degëzim i Vjosës), janë marrë mostra në dy thellësi, 10 dhe 20 cm. Në sipërfaqe kishte kryesisht inerte, ndaj morëm sediment, duke filluar nga thellësia 10 cm. Në këto dy thellësi janë gjetur vlera të ulta të përmbajtjes së Hg, që tregon se nuk ka ndotje. Në fakt, lugina e Lumit të Vlorës është e njohur për mungesën e veprimtarive industriale, dendësinë e vogël të popullsisë dhe pastërtinë e Lumit Shushica. Uji i Lumit Shushica historikisht është përdorur për tu pirë nga banorët, pa e trajtuar paraprakisht. Vlera minimale në sedimente është $0.017 \mu\text{g/g}$ Hg, ndërsa më e larta $0.044 \mu\text{g/g}$. Mesatarja e tyre $0.030 \mu\text{g/g}$ mund të konsiderohet si vlera natyrore e sfondit të përmbajtjes së Hg.

Figura 16. Përqëndrimet e Hg deri në thellësinë 20 cm në stacionin S-13



Sa i takon stacionit 15, ku janë marrë mostra deri në thellësi 20 cm, ai ndodhet në një degëzim të Vjosës, i përket lumit Drinos, përpara se të bashkohet me Vjosën. Vlerat e gjetura të Hg janë të ulta. Vlerat minimale dhe maksimale janë respektivisht 0.017 dhe $0.035 \mu\text{g/g}$. Ndryshimet e vlerave në thellësitë e ndryshme 5, 10, 15 dhe 20 cm janë të vogla dhe mund të konsiderohen si fluktuacione për shkak të gabimeve të rastit, për rrjedhojë vlera mesatare e tyre mund të konsiderohet si vlerë e sfondit natyror, $0.029 \mu\text{g/g}$. Kjo vlerë korespondon me nivelin e Hg në Shushicë. Edhe në këtë zonë mund të themi se nuk ka ndotje antropogjenike nga Hg.

Figura 17. Përqëndrimet e Hg deri në thellësinë 20 cm në stacionin S-15



PËRPUNIMI STATISTIKOR, ANALIZA E VARIANCËS

Për të shmangur gabimet subjektive në vlerësimin nëse ka ndryshime sinjifikative ndërmjet vlerave mesatare të përmbajtjes së Hg në sedimente për stacione të ndryshme, përdoret Analiza e Variancës (ANOVA – analysis of variance). Rezultatet jepen në Tabelën 9.

Për këtë qëllim është përdorur Programi “Statistica”. Në tabelë jepen probabilitetet nëse mesataret e përmbajtjes së Hg në stacione të ndryshme janë të barabarta ose jo. Vihet re se ka ndryshime thelbësore ndërmjet stacionit S-1 me stacionet S-7, S-9, S-11, S-13 dhe S-15, sepse probabiliteti që S-1 të jetë i njëjtë me këto stacione është më i vogël se 0.05, i cili është dhe niveli i rëndësisë. Ndërkaq nuk vihen re ndryshime midis S-1 me S-2, S-3, S-5 dhe S-6.

Bën përshtypje fakti se stacionet e tjerë në rrjedhën e poshtme, nuk kanë ndryshime sinjifikative me stacionet në rrjedhën e sipërme të Lumit. Mendojmë se kjo lidhet me shmangien standarde relativisht të lartë. Prandaj është mirë të ketë matje shtesë për të arritur në përfundime më të konsoliduara. Vlerat e larta të shmangieve standarde vihen re edhe në grafikun e paraqitur më poshtë.

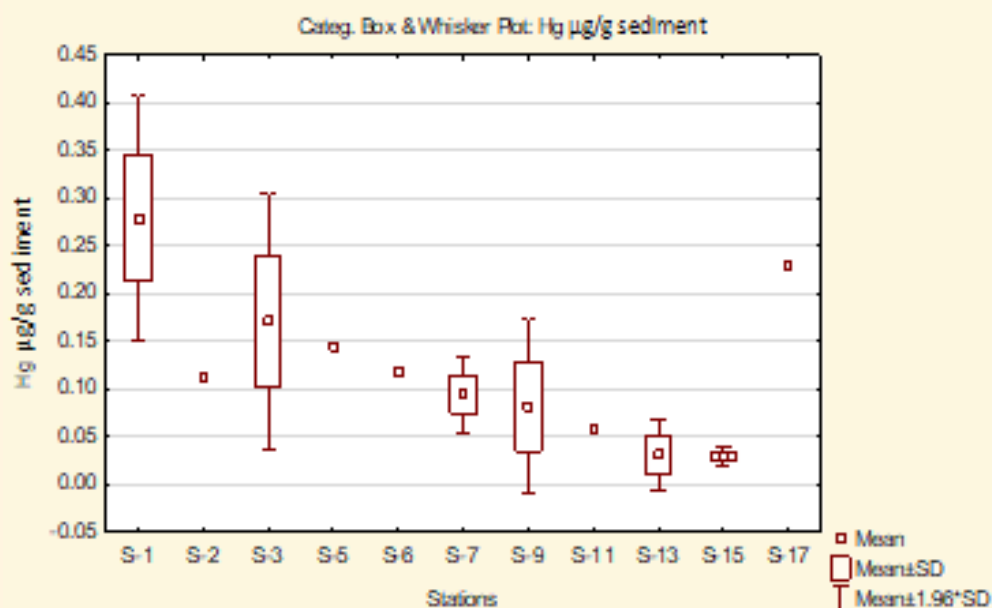


Figura 18. Vlerat mesatare të Hg dhe shmangiet standard

Tabela 9. Shpërndarja e probabiliteteve sipas stacioneve (ANOVA)

Tukey HSD test; Variable: Hg $\mu\text{g/g}$ sediment (Spreadsheet 1) Marked differences are significant at $p < .05000$											
Stations	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}	{10}	{11}
	M=.28	M=.11	M=.17	M=.14	M=.11	M=.09	M=.08	M=.06	M=.03	M=.03	M=.23
S-1 {1}		0.17	0.11	0.39	0.20	0.004	0.001	0.02	0.001	0.0002	0.997
S-2 {2}	0.171		0.99	0.99	1.00	1.0	0.99	0.99	0.95	0.911	0.847
S-3 {3}	0.112	0.99		0.99	0.99	0.66	0.46	0.64	0.12	0.032	0.990
S-5 {4}	0.399	0.99	0.99		0.99	0.99	0.98	0.97	0.75	0.639	0.974
S-6 {5}	0.20	1.00	0.99	0.99		0.99	0.99	0.99	0.92	0.877	0.879
S-7 {6}	0.004	1.00	0.66	0.99	0.99		1.0	0.99	0.93	0.830	0.469
S-9 {7}	0.002	0.99	0.46	0.98	0.99	1.0		0.99	0.98	0.947	0.354
S-11 {8}	0.028	0.99	0.65	0.97	0.99	0.99	0.99		0.99	0.999	0.418
S-13 {9}	0.001	0.95	0.12	0.75	0.92	0.93	0.98	0.99		1.000	0.125
S-15 {10}	0.0003	0.91	0.03	0.63	0.877503	0.83	0.94	0.99	1.00		0.070
S-17 {11}	0.99	0.84	0.99	0.97	0.87	0.46	0.35	0.41	0.12	0.070	

ANALIZA E HG NË BIOTË

Nuk kemi bërë analiza të mëtejshme të biotës në pranverë 2024 se nivelet janë vërtet të ulta dhe nuk ka probleme të kontaminimit të biotës.

PËRFUNDIME

1.Rjedha e poshtme e Lumit Vjosa qoftë në ujë, qoftë në sedimente rezulton me përmbajtje më të lartë të Hg. Vlera maksimale Hg në ujë është vënë re në stacionin S-2 (Site-02-VSC) 0.241 µg/L. Kjo vlerë është më e lartë se standardet ndërkombëtare (0.05-0.07 µg/L).

2.Tributarët e Lumit Vjosa rezultojnë të pastra S-13; S-14; S-15; S-16; S-18 dhe S-19. Përjashtim bën S-17 në Gjirokastrë, ku duket qartë se ka probleme ndotjeje. Përmbajtja në ujë në ekspeditën e shtator 2022 rezultoi 0.109 µg/L, më e lartë se vlera e rekomanduar (0.05-0.07 µg/L).

3.Sedimentet gjithashtu treguan vlera më të larta të përmbajtjes së Hg në rrjedhën e poshtme të Lumit Vjosa. Vlera maksimale u vu re në S-1 (Ura Mifolit) 0.380 µg/g. Në të gjithë stacionet e degëzimeve të Vjosë vlerat rezultuan më të vogla, ku përjashtim bën vetëm stacioni i Gjirokastrës, S-17, në të cilin u gjet 0.23 µg/g. Duket qartë se në Gjirokastrë, shkarkimet e ndryshme sjellin probleme të ndotjeje.

4.Mendojmë se vlerat e larta në rrjedhën e poshtme të Vjosës janë si rjedhojë e shkarkimeve nga aktivitetet industriale dhe shkarkimet në qytetet ku kalon Lumi Vjosa.

5.Hipoteza se në rrjedhën e poshtme të Vjosës nivelet e larta të Hg mund të shpjegohen me precipitimet e avujve të Hg të çliruara nga Fabrika e Sodës në Vlorë mbeten të verifikohen me prova shtesë.

6.Analizat e Hg në peshq dhe bretkosa treguan nivele shumë të ulta, që flet për mungesën e ndotjes së tyre.

7. Rekomandojmë AKZM që të kryjë analiza të ujrave dhe të sedimenteve me frekuencë më të lartë. Për ujrat çdo muaj, ndërsa për sedimentet të rritet numri i stacioneve dhe thellësia e marrjes mostrave.

8.Në qytete si Gjirokastra, Përmeti e Tepelena duhet të kryhet trajtimi i shkarkimeve urbane apo industriale. Impiantet e trajtimit për shkak të kostos mund të jenë sipas kriterit "Nature Base Solution".

9.Do ishte mirë që analizat e ujrave të kryhen çdo muaj.

10. Nga studimi, reziltojnë vlera shumë të larta të arsenikut në Stacionin e Langaricës. Vlen të provohet nëse burimi është natyror apo antropogjenik.

REFERENCA

1. UNEP, Post-Conflict Environmental Assessment-Albania, 2000
2. G. Gjyli (2003), "Metodologie di monitoraggio marino della Baia di Valona", in "Revitalisation of the land contaminated with mercury in the area of production of CI PVC in Vlora, Albania", Tirana, 7/8 February 2003.
3. Lazo P., Bushati S., "Environmental Situation of Vlora Bay after mercury pollution", Academy of Science of Albania, Tirana, 2008.
4. Nati R, Percaktimi i Hg dhe disa metaleve të tjerë toksikë në lëngje biologjikë dhe mjedise të tjerë me metodën e SAA, 1992, Tezë për Ph.D. Tiranë, Shqipëri;
5. Baraj B, Çoçoli V, Çullaj A, Babi D, Robinson D, The heavy metals content in sediments, biota and macroalgae samples collected at Vlora Bay, Fresenius environmental journal, Bull. 3, 169-174, 1994
6. M.E.S.L. Inorganique Laboratory në Monaco, në 1997
7. Çoçoli V., Babi D., Baraj B., Çullaj A., An assessment of heavy metal pollution in the sediments along the Albanian Coast, water, air and soil pollution, 111, 235-250, 1999.
8. Baraj B., Çoçoli V., Çullaj A., Babi D., The heavy metals content in sediments, biota and macroalgae samples collected at Vlora Bay, Fresenius Envir. Bull, 3, 169-174, 1994.
9. Niencheski L. F., Windom H.L., Baraj B., Wells D., Smith R., Mercury in fish from Patos Lagoons, Southern Brazil, Marine Pollution Buletin, v 42, no 12, p. 1403-1406, 2001
10. Edward Zillioux, Mercury in Fish: History, Sources, Pathways, Effects, and Indicator Usage October 2015, DOI: [10.1007/978-94-017-9499-2_42](https://doi.org/10.1007/978-94-017-9499-2_42)
11. Technical Information on Development of FDA/EPA Advice about Eating Fish for Those who Might Become or Are Pregnant or Breastfeeding and Children Ages 1-11 Years, October 2022 FDA and Federal Partners Launch Study on the Role of Seafood Consumption in Child Growth and Development

PAMJE NGA PUNA NË TERREN



