

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

DISERTACION

NË MBROJTJE TË GRADËS

"DOKTOR I SHKENCAVE"

**VLERËSIMI I GJENDJES MJEDISORE TË ZONËS SË
ISH SODË PVC-së VLORË, TË SHPALLUR "HOT SPOT",
PAS REHABILITIMIT TË SAJ**

Kandidati:
Msc. Astrit DENAJ

Udhëheqës Shkencor:
Prof. Dr. Dritan SPAHIU

Tiranë, 2018



REPUBLIKA E SHQIPËRISË

REPUBLIKA E SHQIPËRISË
UNIVERSITETI POLITEKNIK I TIRANËS
FAKULTETI I INXHINIERISË MATEMATIKE DHE INXHINIERISË FIZIKE
DEPARTAMENTI I INXHINIERISË FIZIKE

DISERTACION

paraqitur nga:

Kandidati: ASTRIT DENAJ

në mbrojtje të gradës shkencore

"DOKTOR I SHKENCAVE"

Tema:

**VLERËSIMI I GJENDJES MJEDISORE TË ZONËS SË
ISH SODË PVC-së VLORË, TË SHPALLUR "HOT SPOT",
PAS REHABILITIMIT TË SAJ**

Mbrohet më datë/...../2018, para Komisionit të përbërë nga:

1. Prof. Dr. Partizan MALKAJ Kryetar, oponent
2. Prof. Dr. Antoneta DEDA Anëtar
3. Prof. Dr. Theodhor KARAJA Anëtar, oponent
4. Prof. Asoc. Enkela NOÇKA Anëtar
5. Prof. Asoc. Hajdar KIÇAJ Anëtar

DEDIKIM

*"Ndihem aq thellësisht mirënjohës për prindërit e mi,
sa edhe ky dedikim më se i merituar për ta,
më duket shumë i paktë".*

Autori

DEKLARIMI I AUTORSISË

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

Astrit DENAJ

FALENDERIME

Për të kryer këtë punim u desh një punë e gjatë, e lodhshme dhe e vështirë shpeshherë, por mendoj se ishte shumë i vlefshëm për mua, një eksperiencë e vyer, të cilën e përjetova me kënaqësi.

Veçanërisht dua të falenderoj udhëheqësin shkencor Prof. Dr. Dritan SPAHIU, i cili më dha idenë e temës dhe mbikëqyri në vazhdimësi ecurinë e punimit, me të gjitha këshillat shkencore të Tij, me vërejtjet dhe sugjerimet, deri në realizimin e plotë të këtij punimi.

Falenderoj Prof. Dr. Pranvera LAZO, profesore në Departamentin e Kimisë, FSHN, e cila dha ndihmën e saj në fushën e kimisë si dhe për realizimin e analizave të këtij punimi.

Gjithashtu falenderoj të gjithë profesorët e FIM & IF - UPT që besuan tek unë si dhe kolegët e Departamentit të Fizikës të Universitetit "Ismail Qemali", Vlorë.

Falenderime dhe respekt pafund me gjithë zemër për të gjithë ata që më shoqëruan gjatë kësaj kohe.

Faleminderit!

Abstrakt

Mërkuri, si një element i kores së Tokës, është i pranishëm në të gjitha ekosistemet natyrore. Shumë prej përbërjeve kimike të mërkurit, nga njëra anë, zotërojnë veti fizike e kimike të jashtëzakonshme dhe të vlefshme, nga ana tjetër janë tepër toksike për mjedisin. Disa prej tyre, duke qenë toksike edhe në sasi të vogla, shkaktojnë ndotje mjedisore. Kjo përbën një rrezik të madh për faunën dhe shëndetin e njeriut. Pasojat e shkaktuara nga toksiciteti i Hg te njeriu shfaqen që nga dobësimi i funksioneve neurologjike e deri në humbjen e jetës, në varësi të sasisë dhe kohëzgjatjes së ekspozimit ndaj tyre.

Ndotja e mjedisit nga Hg vjen kryesisht nga burimet antropogjenike, por edhe nga ato natyrore. Burimet antropogjenike e emetojnë Hg në mjedis kryesisht nga mbetjet e prodhimit industrial, si: prodhimi i baterive, termometrave, llambave elektrike, nxjerrja e arit dhe argjendit etj. Burim kryesor i Hg nga produktet e industrisë kimike janë edhe impiantet klor- alkaline me elektroda me mërkur.

Mjedise të ndotura me Hg ekzistojnë edhe në vendin tone, si uzina e Sodë PVC-së, Vlorë. Kjo uzinë, në aktivitetin e saj 25 vjeçar, ka përdorur një impiant klor-alkalin me katodë mërkuri dhe ka shkaktuar ndotje në mjedisin përreth. Për këtë shkallë të lartë ndotjeje, UNEP-i, në vitin 2007, e shpalli zonën e ish-uzinës Sodë PVC-së si zonë “Hot Spot”, ku u realizua edhe rehabilitimi i saj.

Ky studim trajton ndotjen mjedisore nga Hg në ish - uzinën e Sodë PVC-së, Vlorë, pas rehabilitimit. Për të vlerësuar përqëndrimin e mërkurit në dhera, u analizuan 77 mostra. Për përcaktimin e përqëndrimit të mërkurit u përdor metoda e Spektrometrisë së Absorbimit Atomik me Avuj të Ftohtë (CV-AAS). Analizat u kryen në departamentin e Kimisë Analitike të Fakultetit të Shkencave të Natyrës në Universitetin e Tiranës.

Ky studim, raporton praninë e mërkurit në tokë edhe pas rehabilitimit të zonës së ish-uzinës Sodë PVC-së, Vlorë. Zona në studim ka ndotje në dhera nga mërkuri, në vlera më të larta se norma e lejuar nga UNEP Chemicals. Gjatë studimit u konstatuan edhe vlera më të larta se 10 mg/kg, që është vlera minimale e mbetjeve të trajtuara në landfill gjatë rehabilitimit të zonës.

Fjalët kyçe: Ndotje, Mërkur (Hg), Mostra dherash, Spektrometria e Absorbimit Atomik me Avuj të Ftohtë CV-AAS.

Abstract

Mercury, an element of the Earth's crust is present in all natural ecosystems. There are numerous compounds of mercury that possess exceptional and valuable physical and chemical properties, but most of them are highly toxic to the environment. Mercury compounds, being toxic even in small quantities, can cause environmental pollution, which have severe health impacts on humans and animals. The consequences caused by the human toxicity of Hg, varying from weakness of neurological functions to clinical death, depend on the amount and time of exposure to their chemical compounds.

Environmental pollution by Mercury Hg is generated not only by anthropogenic sources, but also by natural ones. Anthropogenic sources emit Hg in the environment, especially from industrial production waste such as: production of batteries, thermometers, electric lamps, gold and silver extraction, etc. The main source of the chemical industry is chlor-alkaline systems with mercury-based electrodes.

In our country there are highly contaminated areas such as ; the battery production plant in Berat, PVC Soda plant in Vlora and so on. This plant, in its 25-year activity, using a mercury-cathode chlor-alkali , has caused pollution in the surrounding environment. Due to high level of pollution, UNEP announced in 2007 as a "Hot Spot" area, and was conducted the rehabilitation of the area .

This study aims the treatment of environmental pollution by Hg at the Vlora Soda PVC plant after rehabilitation. In order to analyze the mercury concentration in the soil, were taken 77 samples at 77 different sampling stations. The Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry (CV-AAS) was the method used to evaluate the mercury concentration. This took place in the Department of Analytical Chemistry, Faculty of Natural Sciences, University of Tirana.

As a conclusion: This study reports the presence of mercury on earth even after rehabilitation. The levels of mercury contamination in the areas of my study are higher than those indicated by UNEP Chemicals. Often, were also found values higher than 10 mg/kg, which are related to waste treated at landfill during the period of rehabilitation.

Keywords: Pollution, Mercury (Hg), Soil samples, Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry CV-AAS.

Tabela e përmbajtjes

Abstrakt	i
Abstract	i
Tabela e Përmbajtjes	vii
Lista e Tabelave	ix
Lista e Figurave	xiii
Lista e Shkurtimeve	xiv
Hyrje	xv
Objekti dhe Qëllimi i studimit	xvii
I Pjesa teorike	xviii
1 Mërkuri, aspekte të përgjithshme	1
1.1 Hyrje	1
1.2 Vetitë fiziko-kimike të mërkurit	1
1.3 Format kimike të mërkurit	10
1.4 Përdorimet e mërkurit	11
1.4.1 Kontrolli i përdorimit të mërkurit	12
2 Mërkuri në mjedis	13
2.1 Hyrje	13
2.1.1 Burimet natyrore të mërkurit	13
2.1.2 Burimet antropogjenike të mërkurit	14
2.2 Prania e mërkurit në mjedis	16

2.2.1	Prania e mërkurit në atmosferë	18
2.2.2	Prania e mërkurit në tokë	18
2.2.3	Prania e mërkurit në ekosistemet me ujë të ëmbël	19
2.2.4	Prania e mërkurit në ekosistemet detare	20
3	Burimet e ekspozimit dhe toksiciteti i përbërjeve të mërkurit	22
3.1	Hyrje	22
3.2	Ekspozimi ndaj mërkurit elementar Hg(0)	22
3.2.1	Metabolizmi dhe kinematika e mërkurit elementar Hg(0)	24
3.3	Ekspozimi ndaj mërkurit inorganik IHg	24
3.3.1	Metabolizmi dhe kinematika e mërkurit inorganik IHg	25
3.4	Ekspozimi ndaj metilmërkurit MeHg	25
3.4.1	Metabolizmi dhe kinematika e metilmërkurit MeHg	26
3.5	Ekspozimi i MeHg në fetus	27
4	Spektrometria AA në përcaktimin e niveleve të mërkurit	29
4.1	Hyrje	29
4.2	Spektrometria e Absorbimit Atomik (SAA)	29
4.2.1	Kushtet e realizimit të spektrit të absorbimit të elementëve	34
4.2.2	Përparësitë e analizave kimike me SAA	35
4.3	Aparatura (Spektrofotometri AA Monokromatik)	36
4.3.1	Burimet e rrezatimit në aparaturat SAA	37
4.3.1.1	Llambat me katodë zgavër (Hollow Cathode Lamp, HCL)	38

4.3.1.2	Llambat me shkarkesë elektrike në gaz	39
4.3.1.3	Llambat LED	39
4.3.2	Atomizuesi me flakë	40
4.3.2.1	Llojet e flakëve	41
4.3.3	Monokromatori	41
4.3.4	Detektori i SAA	42
4.3.5	Sistemet e leximit të sinjalit	43
4.4	Teknikat për analizat e veçanta	44
4.4.1	Spektrometria e absorbimit atomik me flakë (FAAS)	44
4.4.2	Spektrometria e absorbimit atomik me furrë grafite (GFAAS)	45
4.4.3	Spektrometria e masës me induktivitet të kombinuar (ICP/MS)	46
4.4.4	Spektrometria e absorbimit atomik për gjenerimin e hidrureve (HGAAS)	47
4.4.5	Spektrometria e absorbimit atomik me avuj të ftohtë (CVAAS)	47
4.5	Interferencat e shfaqura gjatë analizës me SAA	49
4.5.1	Interferencat fizike	49
4.5.2	Interferencat kimike	50
4.5.3	Interferencat nga jonizimi	50
4.5.4	Interferencat spektrale atomike	50
4.5.5	Interferencat spektrale molekulare	51
4.5.6	Interferencat e shpërndarjes (scattering)	51
5	Mërkuri në ish-uzinën e Sodë PVC-së, Vlorë	52
5.1	Hyrje	52

5.2	Vlora, një vështrim i përgjithshëm	52
5.3	Të dhëna të përgjithshme për ish-uzinën e Sodë PVC-së	53
5.4	Produktet kryesore të prodhuara në ish uzinën e Sodës	54
5.4.1	Prodhimi i sodës së kalcinuar (Na_2CO_3)	54
5.4.2	Prodhimi i sodës kaustike ($NaOH$)	55
5.5	Produktet kryesore të prodhuara në ish-uzinën e PVC-së	55
5.5.1	Prodhimi i karbitit dhe gazit acetilen	55
5.5.2	Prodhimi i klor-sodës me elektroda me mërkur	56
5.5.3	Prodhimi i PVC-së	57
5.6	Lëndët e para të përdorura në ish-uzinën e Sodë PVC-së	57
5.7	Mbetjet e gjeneruara nga ish-uzina Sodë PVC-së	57
5.8	Ndotja nga mbetjet e Hg në ish-uzinën e Sodë PVC-së	59
II	Pjesa eksperimentale	60
6	Studimi i ndotjes me Hg në zonën e ish-uzinës Sodë PVC-së	61
6.1	Hyrje. Aspekte të përgjithshme mbi procedurën e matjes	61
6.2	Analiza e terrenit dhe planifikimi i matjeve	62
6.3	Rishikimi i gjendjes së Hg përpara rehabilitimit	63
6.4	Specifikat e territorit në studim	66
6.5	Administrimi i të dhënave shtesë lidhur me proceset mekanike në mjedisin në studim	68
6.5.1	Planifikimi i matjeve	69

6.5.2	Kampionimi dhe sistemimi i matjeve	70
6.5.3	Përcaktimi i qelizës së matjes	71
6.5.4	Kufiri i lejuar i devijimit standart	72
6.5.5	Përcaktimi i rrjetit të stacioneve dhe marrja e mostrave	72
6.5.6	Specifika të zonave të distancuara nga ish reparti i Elektrolizës	75
6.5.7	Planimetria e stacioneve	76
6.6	Procedura analitike e përpunimit të mostrave të dherave	77
6.6.1	Reagentët dhe mjetet e përdorura	77
6.6.2	Sigurimi i cilësisë së të dhënave	78
7	Përpunimi i matjeve	79
7.1	Hyrje	79
7.2	Analiza përshkruese e matjeve	79
7.3	Interpolimi dhe ekstrapolimi për analizën e vazhduar	81
7.3.1	Analiza e rezultateve të matjeve për zonat I dhe II	82
7.3.2	Analiza e rezultateve të matjeve për zonën III	84
7.3.3	Analiza e rezultateve të matjeve për zonën IV	87
7.4	Klasifikimi i përqendrimit të Hg sipas zonave	88
7.4.1	Identifikimi i terrenit dhe pikave të izoluar "hot spot"	88
7.4.2	Klasat e përqendrimit të Hg për zonat	91
7.4.3	Raportet e përqendrimit të Hg midis shtresave	94
7.5	Vlerësime të përgjithshme për përqendrimin e Hg sipas zonave	95
7.5.1	Zona I: Stacionet e mostrimit S_i (thellësia $h = 30$ cm)	95

7.5.2	Zona II: Stacionet e mostrimit W_i (thellësia $h = 50$ cm)	99
7.5.3	Zona III: Stacionet e mostrimit K_i (thellësia $h = 30$ cm)	102
7.5.4	Zona IV: Stacionet e mostrimit L_i (thellësia $h = 30$ cm)	106
7.6	Krahasimi i përqëndrimit të Hg në zonat e studimit	107
7.6.1	Krahasimi i përqëndrimit të mërkurit midis zonave I dhe II	107
7.6.2	Krahasimi i përqëndrimit të mërkurit midis zonave I dhe III	110
7.7	Evidentimi i stacioneve me dhera të ndotura	112
7.7.1	Evidentimi i stacioneve me dhera të ndotura në zonën I	112
7.7.2	Evidentimi i stacioneve me dhera të ndotura në zonën II	113
7.7.3	Evidentimi i stacioneve me dhera të ndotura në zonën III	114
7.7.4	Grupimi i stacioneve të ndotura, për zonat I dhe III ($h = 30$ cm)	115
7.7.5	Grupimi i stacioneve të mostrimit, në zonën II ($h = 50$ cm)	116
7.8	Këndvështrimi i shpërndarjeve jostacionare	117
7.8.1	Stacionariteti i shpërndarjeve	117
7.8.2	Vlerësimi i stacionaritetit	119
7.8.3	Diskutimi për zonën IV	122
7.9	Përcaktimi i faktorëve dhe diskutimi i efektit të rehabilitimit	124
7.9.1	Regresioni optimal funksional	125
7.9.2	Regresioni jo i drejtpërdrejtë ose teknika e variablit latent	126
7.9.3	Modelimi dhe identifikimi i variablave	126
7.10	Kufijtë e vlerësimit sasior	129
7.11	Vlerësimi i potencialit të rrezikut	130

7.11.1	Vlerësimi i potencialit të rrezikut për zonat I dhe II	131
7.11.2	Vlerësimi i potencialit të rrezikut në zonën III	133
8	Përfundime dhe rekomandime	134
8.1	Përmbledhje të treguesve statistikorë të zonave	134
8.2	Përfundime	136
8.3	Rekomandime	137
	Referenca	137
	Lista e publikimeve	149

Lista e tabelave

1.1	Shpërhapja në mjedis (e llogaritur në %) e disa izotopeve natyror të Hg.	2
1.2	Rrezja atomike, kovalente dhe jonike e mërkurit	2
1.3	Pika e shkrirjes së mërkurit në shtypje 1atm	3
1.4	Pika e vlimit të mërkurit	3
1.5	Vlera të përcaktuara eksperimentalisht për pikën trefishe të Hg.	3
1.6	Aftësia reflektuese e Hg në gjendje të ngurtë dhe të lëngët, në varësi të (λ). . .	5
1.7	Ndjeshmëria magnetike e Hg në një temperaturë dhe gjendje fizike të caktuar .	8
1.8	Vetitë fizike dhe kimike të mërkurit	10
3.1	Përqëndrimi i T-Hg tek nënat në disa vende në studim	28
4.1	Llojet e flakëve dhe temperaturat e tyre	41
4.2	Përparësitë dhe limitet e teknikës FAAS	45
4.3	Përparësitë dhe limitet e teknikës GFAAS	46
4.4	Përparësitë dhe limitet e teknikës CVAAS	48
4.5	Limitet e përcaktimit të Hg sipas teknikave të SAA.	48
6.1	Të dhënat e përafrimit funksional	65
6.2	Stacione të kampionimit paraprak, zona I	73
6.3	Evindecë paraprake e ndotjes së Hg në matjet provë, zona I	75
7.1	Testimi K-S Identifikimi i vatrave në zonën I	90
7.2	Testimi K-S Identifikimi i vatrave në zonën II	91
7.3	Denduritë sipas klasave të përqëndrimeve, zona II	92

7.4	Denduritë sipas klasave të përqëndrimeve, zona III	93
7.5	Denduritë sipas klasave të përqëndrimeve, zona IV	93
7.6	Përqëndrimi i mërkurit në mostrat e marra në zonën I	96
7.7	Treguesit statistikore për zonën I	97
7.8	Disa tregues shtesë për zonën I	98
7.9	Përqëndrimi i mërkurit në mostrat e marra në zonën II	99
7.10	Treguesit statistikor për zonën II	100
7.11	Disa tregues shtesë për zonën II	102
7.12	Përqëndrimi i mërkurit në mostrat e marra në zonën III	103
7.13	Treguesit statistikor për zonën III	104
7.14	Disa tregues shtesë për zonën III	105
7.15	Përqëndrimi i mërkurit në mostrat e marra në zonën IV	107
7.16	Stacionet e mostrimit me dhera të ndotura nga zona I	113
7.17	Stacionet e mostrimit me dhera të ndotura nga zona II	114
7.18	Stacionet e mostrimit me dhera të ndotura nga zona III	115
7.19	Klasifikimi i ndotjes sipas shkallëve	124
7.20	Përafrimi logjistik	128
7.21	Përafrimi logjistik i efikasitetit të rehabilitimit	128
7.22	Potenciali i rrezikut për stacionet e zonave I dhe II	131
7.23	Potenciali i rrezikut për stacionet e zonës III	133

Lista e figurave

1.1	Varësia e kapacitetit termik specifik nga temperatura	4
1.2	Varësia e përçjellshmërisë termike nga temperatura	4
1.3	Varësia e densitetit të Hg nga temperatura, në gjendje të ngurtë dhe të lëngët	6
1.4	Varësia e rezistencës së Hg në gjendje të ngurtë dhe të lëngët, nga temperatura	8
1.5	Diagrama e kalimeve energjitike të mërkurit	9
1.6	Diagrama e formave kimike të Hg në ujë dhe ajër	11
1.7	Mërkuri në produktet e konsumit	11
2.1	Emetimi global vjetor i Hg nga burimet antropogjenike.	15
2.2	Emetimet vjetore globale të Hg (ton) në rajone të ndryshme të botës	16
2.3	Përqindjet relative sipas burimeve antropogjene të Hg, në rajone të ndryshme	16
2.4	Cikli biogjeokimik i mërkurit në mjedis	17
3.1	Metabolizmi, kinematika e mërkurit dhe përbërjeve të tij në organizëm	27
4.1	Kalimi i rrezatimit dritor në një tretësirë me lëndë absorbuese	30
4.2	Spektrofotometër AA Monokromatik	36
4.3	Pjesët e një aparati të SAA dhe funksioni i tyre	37
4.4	Llamba me katodë zgavër (HCL)	38
4.5	Proceset e rrezatimit të energjisë rrezatuese në një llambë HCL	38
4.6	Aparat Perkin-Elmer me parapërzierje e rrjedhje laminare	40
4.7	Monokromatori – Ndarës i gjatësive të valës	41
4.8	Detektori – tub fotoshumëzues	43

4.9	Intensiteti i sinjalit në dalje të fotoshumëzuesit (varësia ideale)	44
4.10	Skema e FAAS	45
4.11	Skema e GFAAS	45
4.12	Skema e ICP/MS	46
4.13	Skema e CVAAS	48
4.14	Skema e fenomeneve që ndodhin gjatë procesit të AA	49
5.1	Pamje nga qyteti i Vlorës, Shqipëri	53
5.2	Pamje nga ish uzina Sodë PVC, Vlorë, Shqipëri, pas vitit 1997	54
5.3	Proceset e realizuara në vaskat e elektrolizës me mërkur	56
6.1	Vështrimi i jashtëm për zonën në studim	61
6.2	Përqëndrimi i Hg përpara dhe pas rehabilitimit	64
6.3	Regresioni për përqëndrimin e Hg sipas lidhjes empirike	65
6.4	Zona I dhe II në territorin e ish-uzinës së Sodës, Vlorë	67
6.5	Copëzimi paraprak dhe homogjenizimi në pikën e marrjes së mostrave.	71
6.6	Zona provë dhe tentativa për një optimizim	73
6.7	Zona provë dhe tentativa për një optimizim	74
6.8	Planimetria e zonave të matjes	76
7.1	Përqëndrimi i Hg sipas dy drejtimeve në zonat I dhe II	80
7.2	Përqëndrimi i Hg sipas dy drejtimeve për zonën I	82
7.3	Ekstrapolimi dhe interpolimi për zonën I	82
7.4	Përqëndrimi i Hg sipas dy drejtimeve për zonën II	83

7.5	Ekstrapolimi dhe interpolimi për zonën II	84
7.6	Përqëndrimi i Hg sipas dy drejtimeve për zonën III	85
7.7	Ekstrapolimi dhe interpolimi për zonën III	86
7.8	Paraqitja e stacioneve mbi pragun e ndotjes për zonën III	86
7.9	Përqëndrimi i Hg sipas dy drejtimeve në zonën IV	87
7.10	Ekstrapolimi dhe interpolimi për zonën IV	87
7.11	Grafiku i përqëndrimit të Hg në zonën I	96
7.12	Boxplot grafit mbi përqëndrimin e Hg në zonën I	97
7.13	Probabiliteti i përqëndrimit të Hg në zonën I	98
7.14	Grafiku i përqëndrimit të Hg në zonën II	100
7.15	Boxplot grafit për përqëndrimin e Hg në zonën II	101
7.16	Probabiliteti i përqëndrimit të Hg, në zonën II	101
7.17	Grafiku i përqëndrimit të Hg në zonën III	103
7.18	Boxplot grafit për përqëndrimin e Hg, në zonën III	104
7.19	Probabiliteti i përqëndrimit të Hg në zonën III	105
7.20	Koha e relaksacionit të parametrave stastikorë në zonën III	106
7.21	Grafiku i përqëndrimit të Hg në zonën IV	106
7.22	Grafikët e përqëndrimit të Hg në zonat I dhe II	108
7.23	Intervalet e besimit për përqëndrimin e Hg në zonat (I dhe II)	108
7.24	Stacionet e ndotura të renditura sipas shkallës së ndotjes, zona I	113
7.25	Stacionet e ndotura të renditura sipas shkallës së ndotjes, zona II	114
7.26	Stacionet e ndotura të renditura sipas shkallës së ndotjes, zona III	115

7.27 Grupimi i stacioneve të mostrimit, në zonat I dhe III	116
7.28 Grupimi i stacioneve të mostrimit, në zonën II	116
7.29 Shpërndarja e dendurive në zonën I	120
7.30 Varësia logaritmike e shpërndarjes së dendurive	121
7.31 Shpërndarja e dendurive në zonën II	122
7.32 Shpërndarja e dendurive në zonën III	122
7.33 Shpërndarja e dendurive në zonën IV	123
7.34 Shpërndarja e dendurive në zonën e superpozuar	124
7.35 Përafrimi logjistik me përfshirjen e vetë kuotave të përqëndrimeve	127
7.36 Përafrimi probit	129
7.37 Renditja e stacioneve të mostrimit sipas HQ, zona I	132
7.38 Renditja e stacioneve të mostrimit sipas HQ, zona II	132
7.39 Renditja e stacioneve të mostrimit sipas HQ, zona III	133

Lista e shkurtimeve

AA	Absorbim Atomik
CVAAS	Spektroskopia e Absorbimit Atomik me Avuj të Ftohtë
DMeHg	Dimetilmërkuri
GFAAS	Spektrometria e absorbimit atomik me furrë grafitë
GEM	Mërkuri elementar në gjendje të gaztë
GSH	Glutacioni
Hg	Mërkuri
Hg(0)	Mërkuri Elementar
Hg²⁺	Jon mërkuri
Hg(II)	Mërkuri bivalent
HGAAS	Spektrometria e absorbimit atomik për gjenerimin e hidrureve
HCL	Llambë me katodë zgavër
HQ	Koeficienti i rrezikut
ICP/MS	Spektrometria e masës me plasmë të çiftuar me induktivitet
IHg	Mërkuri Inorganik
L	Numri i Lorencit
L-Cys	Derivat i aminoacidit cisteine
LED	Llambat me shkarkim pa elektroda
MeHg	Metilmërkuri
PHG	Mërkur i lidhur me grimcat
pdf	Funksion i densitetit të probabilitetit
PVC	Polivinil kloruri
UNEP	Programi Mjedisor i Kombeve të Bashkuara
ppb	Pjesë për billion
ppm	Pjesë për million
ppt	Pjesë për trilion
SH	Grupet sulfhidrike të proteinave
SAA	Spektrometria e Absorbimit Atomik
T-Hg	Mërkuri Total
UV	Zona ultravjollcë
UV-VIS	Zona midis rrezatimit ultravjollcë dhe dritës së dukshme

Hyrje

Ne jetojmë në mjedis dhe jemi pjesë e tij. Mjedisi është tërësia e gjendjeve që rrethojnë një organizëm ose grup organizmash, veçanërisht kombinimin e faktorëve të jashtëm fizik që ndikojnë në rritjen, zhvillimin dhe mbijetesën e tyre. Njeriu dhe mjedis janë binome që ndikojnë në mënyrë të ndërsjelltë te njëri-tjetri. Veprimtaritë njerëzore, zhvillimi i shpejtë i teknikës dhe industrisë në gjithë planetin tonë kanë shkaktuar çrregullime të mëdha mjedisore dhe prishje të ekuilibrit. Ndotja e mjedisit dhe, veçanërisht, e sipërfaqjes së Tokës me metale të rënda është e pranishme në shumë zona industriale dhe minerare në të gjithë botën, përfshirë dhe vendin tonë. Si rezultat i shtimit të popullsisë, nevoja për konsum jetik është rritur ndjeshëm, rrjedhimisht edhe prodhimi industrial ka zgjerim galopant. Zhvillimi i teknologjisë, industrializimi i shpejtë i bujqësisë, zgjerimi i industrisë kimike dhe nevoja për të krijuar forma të reja të energjisë, kanë sjell emetimin e vazhdueshëm të përbërjeve organike, inorganike, mbetjeve të lëngta, të gazta dhe të ngurta në mjedisin rrethues, duke shkaktuar efekte negative në ekosisteme dhe në shëndetin e njeriut.

Si pasojë, atmosfera, burimet ujore, si dhe shumë mjedise të tokës janë ndotur nga një larmi përbërjesh toksike. Shumë prej këtyre përbërjeve me përqëndrime të larta ose pas një ekspozimi të zgjatur, japin efekte negative në mjedis dhe në organizmat e gjalla. Disa nga këto përbërje toksike për njeriun janë rezistente ndaj kushteve fizike, kimike, biologjike dhe kështu ato paraqesin një rrezikshmëri të konsiderueshme për mjedisin. Metalet e rënda kanë shkaktuar ndotje serioze mjedisore në dhjetëvjeçarët e fundit.

Mërkuri është një ndër metalet e rëndë, me veti shumë toksike, sidomos kur ai gjendet me përqëndrime mbi nivelet e rekomanduara. Mërkuri është konsideruar si një nga metalet e rënda më të shpeshta që përbën shqetësim mjedisor, prandaj ai është bërë objekt i shumë kërkimeve për përcaktimin e sasisë së tij në mjedis si dhe i mënyrave më të mira për rehabilitimin e mjedisit. Nivelet e larta të Hg në tokë shkaktojnë një sërë problemesh mjedisore, si: ndotje të burimeve nëntokësore, dëmtim të botës bimore e shtazore. Në saj të bioakumulimit, mërkuri është i aftë të depërtojë në zinxhirin ushqimor duke kaluar nga gjallesat bimore e shtazore tek njeriu. Nisur nga ky fakt është i nevojshëm kontrolli i vazhdueshëm i vlerave të Hg në mjedis, si dhe aplikimi i teknikave rehabilituese për zonat me nivele të larta toksiciteti. Si rregull, pas çdo teknike rehabilituese të aplikuar është e nevojshme një rivlerësim i gjendjes mjedisore.

Në qytetin e Vlorës, ish-uzina e Sodë PVC-së, me një aktivitet 25 vjeçar, përveç prodhimit kryesor (sodë kaustike, sodë alkaline PVC), ka shkaktuar ndotje, për shkak se mbetjet e saj kishin përmbajtje të lartë mërkuri. Mbyllja e aktivitetit prodhues në 1992, jo vetëm nuk u realizua sipas protokolleve të rrepta detyruese për uzina të tilla kimike, por objekti, në 1997, u

braktis plotësisht. Zona e ish-uzinës u shpall nga UNEP (2007-2008) si zonë “Hot Spot” dhe iu nënshtrua procesit të rehabilitimit.

Në këtë punim paraqitet një rivlerësim i ndotjes së dherave me mërkur pas rehabilitimit në territorin e ish-uzinës. Punimi është ndarë në 8 kapituj, të cilët trajtojnë aspekte të veçanta lidhur me mërkurin dhe ndotjen në zonën e Sodë PVC-së. Fillimisht përshkruhen: vetitë fiziko kimike të Hg, format kimike, burimet kryesore të përfutimit si edhe cikli biogjeokimik i këtij elementi në mjedis. Gjithashtu, nëpërmjet një trajtimi teorik të toksicitetit të formave kryesore të Hg në organizëm, u evidentuan simptomat që shfaqen gjatë ekspozimit në nivele të larta të tij. Për vlerësimin e ndotjes së dherave me Hg u përdor Spektrometria e Absorbimit Atomik me Avuj të Ftohtë (CVAAS), duke analizuar 77 stacione mostrimi nga terreni. Një rëndësi e veçantë, iu kushtua vlerësimin të potencialit të rrezikut, për të evidentuar efektet negative të ndotjes në sistemet ekologjike dhe jetën njerëzore.

Objekti dhe Qëllimi i studimit

Objekti i studimit

Objekti i këtij studimi u zgjodh territori i ish-uzinës së Sodë PVC-së në qytetin e Vlorës, në lidhje me ndikimin në mjedis të shkaktuar nga aktiviteti kimik industrial i saj. Ish-uzina gjatë aktivitetit 25-vjeçar, përveç prodhimit kryesor (soda kaostike, soda alkaline, PVC), ka shkaktuar edhe mbetje me përmbajtje të lartë mercuri në formë të ngurtë, të lëngët dhe të gaztë. Mbyllja e aktivitetit prodhues në 1992, jo vetëm nuk u realizua sipas protokolleve të rrepta detyruese për uzina të tilla kimike, por objekti në 1997 u braktis plotësisht. Një pjesë e godinave të braktisura sot përdoren për banim nga disa familje të ardhura nga zonat rurale.

Ndikimi i madh negativ në mjedis është shkaktuar nga: a) vendndodhja e ish-uzinës në afërsi të detit dhe Lagunës së Nartës; b) mostrajtimi i mbetjeve gjatë aktivitetit kimik, c) përqëndrimi i lartë i Hg në mbetjet e gjeneruara gjatë prodhimit; d) mënyra e mbylljes së ish-uzinës (braktisja e saj).

Qëllimi i studimit

Qëllimi i këtij studimi është evidentimi nëpërmjet rivlerësimit, të niveleve të përqëndrimit të Hg në mjedis, në territorin e ish-uzinës Sodë PVC-së, pas rehabilitimit të saj.

Për realizimin e këtij studimi u mbështetëm në këto objektiva:

- Përcaktimi i kushteve fillestare për përzgjedhjen e stacioneve të mostrimit brenda zonës së studimit.
- Përcaktimi i vlerave të Hg në secilin stacion mostrimi.
- Krahasimi i rezultateve me normat e lejuara nga UNEP .
- Analiza e shpërndarjes së Hg në katër nënzonat e studimit.
- Vlerësimi i potencialit të rrezikut.

Pjesa I

Pjesa teorike

Kapitulli 1

Mërkuri, aspekte të përgjithshme

1.1 Hyrje

Mërkuri është element natyror i kores së Tokës, i zbuluar që herët (shek. II p.l.K) dhe i përket grupit të metaleve të rënda. Mërkuri dhe sidomos përbërjet e tij kimike janë toksike edhe kur ndodhen në përqëndrime të ulëta. Emetimet nga burimet natyrore si edhe zgjerimi i burimeve antropogjenike kanë ndikuar, për dekada të tëra, në ndotjen e ajrit, tokës dhe ujit në ekosisteme të ndryshme. Mërkuri arrin tek njeriu nëpërmjet zinxhirit ushqimor, ujit të pijshëm, thithjes së ajrit dhe konsumimit të ushqimit [1, 2].

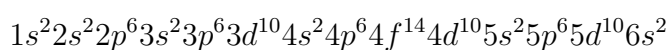
Toksiciteti i Hg në mjedis e ka cilësuar atë si një ndotës global, duke u nisur nga karakteristikat e mëposhtme si:

- Hg i nënshtrohet *transportit* me rreze të gjerë në atmosferë,
- Hg është i *qëndrueshëm* në mjedis,
- Hg *akumulohe*t në ushqime
- Hg shkakton efekte negative të theksuara në shëndetin e njeriut dhe në ekosisteme [3, 4].

Ky shqetësim, tashmë i njohur në mbarë botën, ka nxitur institucionet dhe organizatat joqeveritare, në nisma konkrete në lidhje me studimin e ndotjes së mërkurit. Specifika e toksicitetit të tij e ka cilësuar, tashmë, mërkurin si "vrasës të heshtur". Për këtë, shumë institucione shtetërore kanë marrë masa për parandalimin e ndotjes së botës bimore e shtazore nga mërkuri, i cili ndikon negativisht edhe në shëndetin e njeriut [5, 6].

1.2 Vetitë fiziko-kimike të mërkurit

Struktura atomike: Mërkuri (*simboli Hg*) është një lëng me dendësi të madhe, ngjyrë argjendi në të bardhë, që, në krahasim me metalet e tjerë ka *temperaturë të shkrirjes* jashtëzakonisht të ulët, 234.321K ose -38.829°C [7]. Mërkuri është një metal që ndodhet në *nëngrupin IIB* të Tabelës Periodike të elementeve, së bashku me zinkun dhe kadmiumin. *Numri atomik* i Hg është 80, *masa atomike* 200.59 dhe *vëllimi atomik* në 298K është $14.26 \times 10^{-6}\text{m}^3\text{mol}^{-1}$ [8]. Konfigurimi i tij elektronik është:



Mërkuri ka *valencë* +1 dhe +2 dhe *elektronegativitet* 1.9 eV.

Mërkuri natyror përbëhet nga 7 izotope të qëndrueshme dhe 17 izotope sintetike radioaktive, me numër mase në rendin e vlerave 185-206 [9]. Izotopet e mërkurit natyror, sipas numrave përkatës të masës, kanë një shpërhapje (në %) në mjedis, si në vijim.

Tabela 1.1: Shpërhapja në mjedis (e llogaritur në %) e disa izotopeve natyror të Hg.

Izotopet	Shpërhapja (%)	Izotopet	Shpërhapja (%)
196	0.146	201	13.22
198	10.02	202	29.8
199	16.84	204	6.85
200	23.13		

Sipas studimeve të ndryshme, vlerat e rrezeve atomike, kovalente dhe jonike të Hg, janë paraqitur në tabelën 1.2 [10, 11, 12].

Tabela 1.2: Rrezja atomike, kovalente dhe jonike e mërkurit

Rrezja	Distanca (nm)	Referenca
Rrezja atomike	0.155	
Rrezja kovalente	0.149	
Rrezja jonike e Hg^{2+}	0.112	[10]
Rrezja fizike e Hg^+	0.111	[11]
Rrezja fizike e Hg^{2+}	0.083	[12]

Kristalografia: Mërkuri ($\alpha - Hg$) ka një strukturë rombohedrike. Kjo strukturë mund të përshkruhet si një modifikim i thjeshtë i kubit, në mënyrë që këndi i përbashkët të zvogëlohet nga 90° në 70.5° . Kjo strukturë i shpërndan atomet e mërkurit në mënyrë që çdo atom Hg të ketë gjashtë atome Hg fqinj, tre nga çdo kub. Këto gjashtë atome fqinje formojnë një antiprizëm trigonal. Nën temperaturën 79K, mërkuri ($\beta - Hg$) ka një strukturë tetragonale [11, 12].

Temperatura e shkrirjes: Mërkuri e ka temperaturën e shkrirjes më të ulët nga të gjithë metalet. Vlerat e temperaturave të shkrirjes, të matura eksperimentalisht paraqiten në tabelën 1.3. Të dhënat e ndryshme tregojnë pastërtinë e mostrave të studiuara. Me rritjen e shtypjes, do të rritet ndryshimi i temperaturës së shkrirjes së Hg, në përputhje me relacionin [13, 14, 15],

$$dT/dP = 42.44 \rightarrow 49.84 K GPa^{-1} \quad (1.1)$$

Në intervalin e shtypjes (1.01325; 6.0795) GPa , temperatura e shkrirjes së mërkurit rritet nga $(286.9 \pm 0.3) K$ në $515 K$ [14, 15, 16].

Tabela 1.3: Pika e shkrirjes së mërkurit në shtypje 1atm

T (K)	T(°C)	Referencat
234.31	-38.840	[13]
234.314	-38.836	[14]
234.33 ± 0.01	-38.82	[15]

Temperatura e vlimit: Rezultatet eksperimentale për përcaktimin e temperaturës së vlimit të mërkurit, paraqiten në tabelën 1.4. Në këto të dhëna, temperatura e vlimit të mërkurit (T^{vlim}) paraqitet me një saktësi prej $0.01 - 0.08^\circ C$ [15, 16, 17].

Tabela 1.4: Pika e vlimit të mërkurit

$T^{vlim}(K)$	$T^{vlim}(^\circ C)$	Referenca
629.814	356.664	[15]
629.7653	356.6153	[16]
629.7683	356.6183	[17]

Pika trefishe: Nga analiza e parametrave termodinamikë të mërkurit është gjetur se pika trefishe regjistrohet në temperaturë $234.3156K$ në një shtypje avulli prej $P_{Hg} = 0.157Pa$ [1, 2, 18]. Vlerat e përcaktuara eksperimentalisht të pikës trefishe të Hg, paraqiten në tabelën 1.5.

Tabela 1.5: Vlera të përcaktuara eksperimentalisht për pikën trefishe të Hg.

T (K)	T (°C)	Referenca
234.3156	-38.8344	[1]
234.3086	-38.841	[2]
234.306	-38.844	[18]

Kapaciteti termik specifik: Kapaciteti termik specifik i mërkurit është studiuar në një interval të gjerë temperaturash. Të dhënat eksperimentale tregojnë se kapaciteti termik specifik i mërkurit varet nga temperatura. Për temperatura më të ulëta se $5K$ varësia paraqitet si në figurën 1.1.a. [19, 20, 21], kurse për temperatura më të larta se $5K$ jepet në figurën 1.1.b. [22, 23].

Analizat e të dhënave tregojnë se, në intervalin e temperaturave ($140 - 234$)K, kur arrijnë temperaturat e shkrirjes, me rritjen e temperaturës, kapaciteti termik i mërkurit rritet në mënyrë jolineare [24].

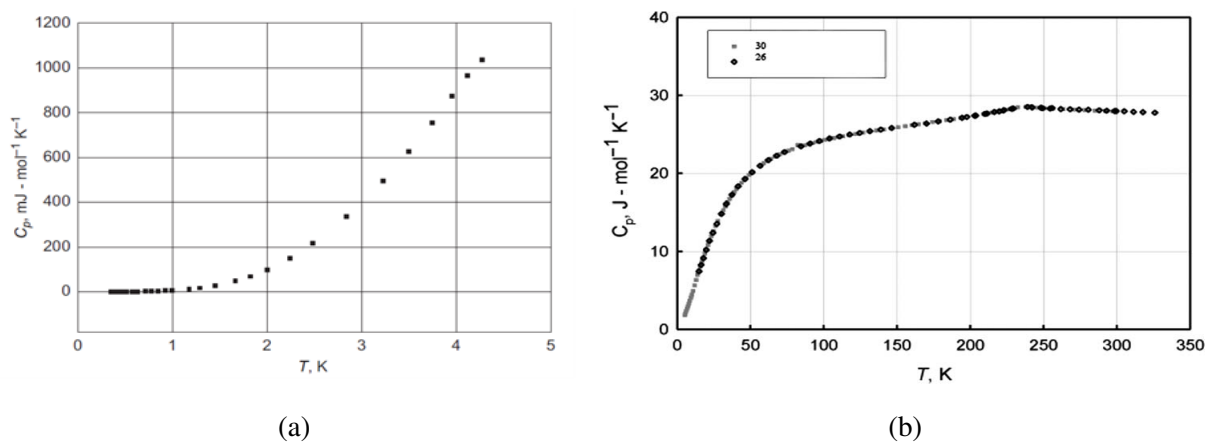


Figura 1.1: Varësia e kapacitetit termik specifik nga temperatura

Përcjellshmëria termike: Studimet tregojnë se përcjellshmëria termike e Hg në gjendje të ngurtë nuk është izotropike. Përcjellshmëria termike e kristaleve të Hg përgjatë boshteve trigonale (λ_{\parallel}) dhe boshteve pingule me të (λ_{\perp}), në intervalin e temperaturave $80 - 234.288K$, jepet nga ekuacionet (1.2) dhe (1.3) [25].

$$\lambda_{\parallel} = (44.8 - 0.0237T)Wm^{-1}K^{-1} \quad (1.2)$$

$$\lambda_{\perp} = (31.4 - 0.0279T)Wm^{-1}K^{-1} \quad (1.3)$$

Përcjellshmëria termike e Hg të lëngshëm në varësi të temperaturës paraqitet në figurën 1.2 [26, 27]. Kontributi kryesor në përcjellshmërinë termike të Hg të lëngshëm është nëpërmjet lëvizjes së elektroneve. Në këtë mënyrë, fluksi kryesor i nxehtësisë, ashtu si në metalet e tjera edhe në rastin e mërkurit metalik, transmetohet nëpërmjet lëvizjes së elektroneve [28].

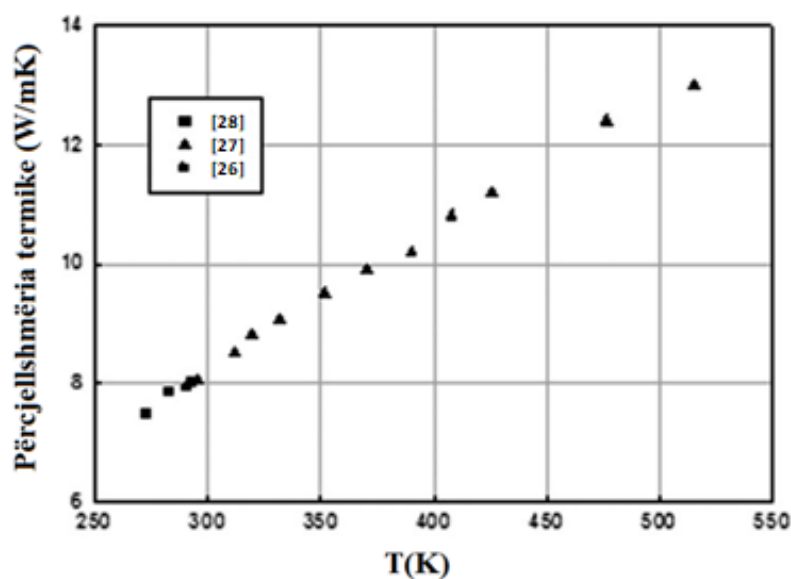


Figura 1.2: Varësia e përcjellshmërisë termike nga temperatura

Numri i Lorencit: Raporti i përcjellshmërisë termike (λ) ndaj përcjellshmërisë elektrike (σ), për një temperaturë të dhënë T , quhet numër i Lorencit, L :

$$L = \frac{\lambda}{\sigma T} \quad (1.4)$$

Vlerat e numrit të Lorenc-it, përgjatë boshteve kryesore të kristaleve të mërkurit ndryshojnë me 3%. Në temperaturën 303K kjo vlerë është $2.45 \times 10^{-8} W\Omega K^{-2}$ [28].

Emetimi: Koeficienti i emetimit të mërkurit (ϵ_λ), nga një sipërfaqe e lëmuar dhe e paoksiduar ndodhet në intervalin 0.10 – 0.12. Për një fluks drite me gjatësi vale λ , aftësia reflektuese (χ) e mërkurit në gjendje të ngurtë dhe të lëngët, paraqitet në tabelën 1.6 [29, 30].

Tabela 1.6: Aftësia reflektuese e Hg në gjendje të ngurtë dhe të lëngët, në varësi të (λ).

Hg	Gjatësia e valës $\lambda(\mu m)$	Aftësia reflektuese $\chi(\%)$
Në gjendje të ngurtë	0.45 - 0.70	72.3 - 72.8
Në gjendje të lëngët	0.75 - 1.00	77.3 - 77.9

Shtypja e avujve të mërkurit: Varësia e shtypjes së avujve të mërkurit nga temperatura është studiuar gjerësisht. Nga këto studime u tregua se në avujt e mërkurit gjenden molekula dy-atomike të Hg_2 [31]. Këto molekula (Hg_2) kanë largësi midis bërthamave $3.34 \times 10^{-10} m$ dhe energji të ndarjes $7.53 \pm 2.09 kJ mol^{-1}$ kështu, mjafton një energji e vogël për të shndërruar molekulat e Hg_2 që ndodhen në avull, në trajtën e mërkurit të gaztë monoatomik. Ky gaz monoatomik ka shtypje avulli të konsiderueshme, madje edhe në temperatura të ulëta [31, 32].

Shtypja e avujve mbi Hg në gjendje të ngurtë: Matjet e shtypjes së avujve nga sipërfaqja e mërkurit në gjendje të ngurtë janë të rralla. Vlerat eksperimentale të shtypjes së avujve të mërkurit në gjendje të ngurtë variojnë nga $4.00 \times 10^{-10} kPa$ në $1.14 \times 10^{-7} kPa$ për intervalin e temperaturave 193.58K - 231.39K [28].

Studimet tregojnë se, në këto raste, shtypja e avujve të Hg jepet me anën e ekuacionit (1.5) [33]:

$$\log P(Pa) = 5.00572 + \left(9.453 - 0.2011 \times \log T - 6.558 \times 10^{-4} T - \frac{3379}{T} \right) \quad (1.5)$$

Shtypja e avujve mbi Hg në gjendje të lëngët: Varësia e shtypjes së avujve nga temperatura për Hg në gjendje të lëngët deri në temperaturën e vlimit jepet nga ekuacioni (1.6) [34, 35]:

$$\log P(Pa) = 5.00572 + \left(216.70428 - \frac{9078.658}{T} + 0.05481736T - 82.87205 \cdot \log T \right) \quad (1.6)$$

Vlerat eksperimentale të shtypjes së avujve të mërkurit në gjendje të lëngët variojnë nga $13.06 kPa$ në $101.325 kPa$ për intervalin e temperaturave 533.825K - 629.814K [34].

Densiteti: Densiteti i Hg varet si nga temperatura, ashtu edhe gjendja agregate e tij. Vlera e densitetit të mërkurit në gjendje të ngurtë dhe temperaturë $234.25K$ është $14.193g.cm^{-3}$, ndërsa densiteti në gjendje të lëngët dhe temperaturë $234.288K$, është $13.691g.cm^{-3}$. Gjatë kalimit nga gjendja e lëngët në të ngurtë ndryshimi i densitetit rritet me $+3.5 - 3.7\%$ (krahasuar me densitetin e mërkurit të ngurtë). Varësia e densitetit të mërkurit në gjendje të lëngët ($234K - 964.8K$) nga temperatura është lineare (Fig. 1.3). Ekuacioni (1.7) jep densitetin e mërkurit në gjendje të ngurtë, në varësi të temperaturës ($50 - 234.288 K$) [36]:

$$d = d_0 + (T_0 - T) \left(\frac{d\rho}{dT} \right) \quad (1.7)$$

Ku: T_0 është temperatura e shkrirjes së mërkurit, $d_0 = 13.690g.cm^{-3}$ është densiteti i mërkurit në gjendje të lëngët në pikën e shkrirjes T_0 dhe $\left(\frac{d\rho}{dT} \right) = -2.4386 \pm 0.01744gcm^{-3}K^{-1}$ është koeficienti i temperaturës. Vlerat e densitetit të mërkurit në gjendje të lëngët dhe të ngurtë janë paraqitur në grafikun e figurës 1.3 [35, 37].

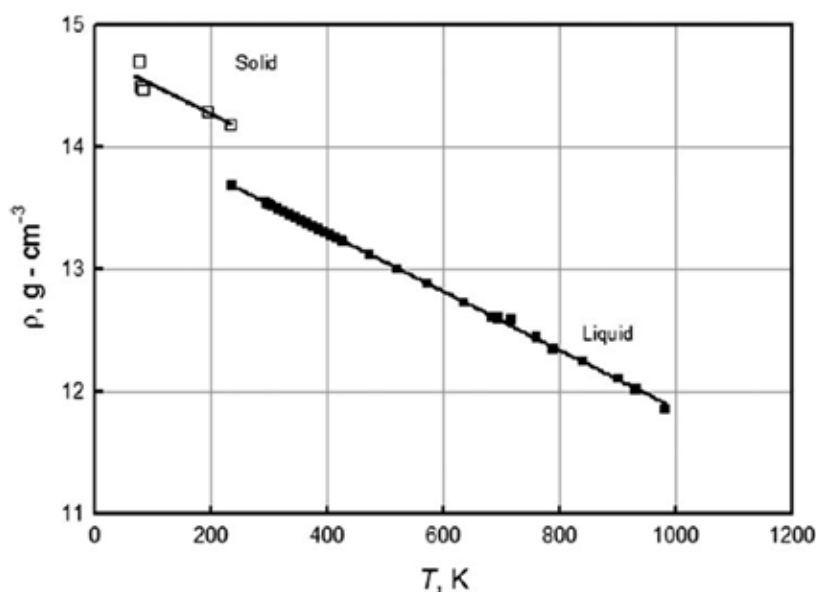


Figura 1.3: Varësia e densitetit të Hg nga temperatura, në gjendje të ngurtë dhe të lëngët

Tensioni sipërfaqësor: Studime të ndryshme kanë siguruar një sasi të madhe të të dhënave eksperimentale të tensionit sipërfaqësor (σ_{Hg}) të mërkurit dhe amalgamave të tij. Në varësi të kushteve eksperimentale (pastërtia e Hg, temperatura, metoda e matjes, etj), tensioni sipërfaqësor i Hg ndryshon nga 470 në $497mNm^{-1}$ ($mNm^{-1} = 10^{-3}Nm^{-1}$)[38, 39]. Në pikën e shkrirjes (sipas [38]), tensioni sipërfaqësor ka vlerë $\sigma_{Hg} = 498mNm^{-1}$ dhe koeficienti i temperaturës është $\frac{d\sigma}{dT} = -0.20mNm^{-1}K^{-1}$ [38]. Sipas [39], tensioni sipërfaqësor dhe koeficienti i temperaturave kanë vlerat përkatësisht: $\sigma_{Hg} = 497mNm^{-1}$ dhe $\frac{d\sigma}{dT} = -0.281mNm^{-1}K^{-1}$.

Në temperaturë $298.15K$, në rastet kur kemi boshllëk ose ajër të thatë, tensioni sipërfaqësor ka vlerën $475.5 \pm 10mNm^{-1}$ [39].

Viskoziteti: Viskoziteti dinamik i Hg (η), në temperaturë $293K$ është $1.56 \pm 0.015mPa \cdot s$. Varësia e viskozitetit nga temperatura llogaritet nëpërmjet ekuacionit (1.8):

$$\eta = B \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (1.8)$$

ku: $B = 0.560541mPa \cdot s$, $E = 2483.137Jmol^{-1}$ dhe $R = 8.31Jmol^{-1}K^{-1}$,

ndërsa viskoziteti kinematik llogaritet duke u bazuar në të dhënat e viskozitetit dinamik nëpërmjet ekuacionit (1.9):

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (1.9)$$

ku: ρ është densiteti i mërkurit në temperaturën e dhënë dhe η viskoziteti dinamik.

Viskoziteti kinematik është në përpjestim të zhdrejtë me temperaturën [40].

Karakteristikat elektrike dhe magnetike: Rezistenca elektrike specifike (ρ) e mërkurit varet nga temperatura, gjendja fizike dhe struktura e tij. Rezistenca elektrike specifike e Hg nuk është izotropike. Rezistenca elektrike specifike sipas boshtit trigonal (ρ_{\parallel}) është 30% më e ulët, ndërsa sipas boshtit pingul me të (ρ_{\perp}) është 30% më e lartë. Në intervalin e temperaturave $80K-234.321K$, varësia e rezistencës specifike të mërkurit nga temperatura (me një saktësi $\leq 0.5\%$), përshkruhet nga ekucionet (1.10) e (1.11) [24]:

$$\rho_{\parallel} = 1.315 + 35.79 \times 10^{-3}T + 0.1588 \times 10^{-3}T^2 \mu\Omega cm \quad (1.10)$$

$$\rho_{\perp} = 1.288 + 54.13 \times 10^{-3}T + 0.1899 \times 10^{-3}T^2 \mu\Omega cm \quad (1.11)$$

Koeficienti i bymimit termik për rezistencën është $0.92 \times 10^{-3}K^{-1}$. Për gjendjen e ngurtë, vlerat eksperimentale të rezistencës elektrike specifike, variojnë nga $0.0188\mu\Omega cm$ në $22\mu\Omega cm$, në intervalin e temperaturave $15K$ deri në $234K$.

Vlerat e rezistencës elektrike specifike për gjendjen e lëngët, në temperatura të ndryshme, paraqiten në figurën 1.4. Nga figura konstatohet një ndryshim i dukshëm i rezistencës specifike në rastin kur arrihet pika e shkrirjes [25].

Rezistenca elektrike specifike e mërkurit në gjendje të lëngët, në temperaturën e shkrirjes është $\rho_{lmg} = 90.96\mu\Omega cm$. Rezistenca specifike e Hg është më e lartë se ajo e çdo metali tjetër, me përjashtim të bismutit.

Përsa i përket vetive magnetike të Hg, ndjeshmëria e tij magnetike (χ) varet nga temperatura dhe gjendja e tij fizike. Vlerat e ndjeshmërisë magnetike (χ), për disa temperatura dhe gjendje të caktuara, paraqiten në tabelën 1.7 [41].

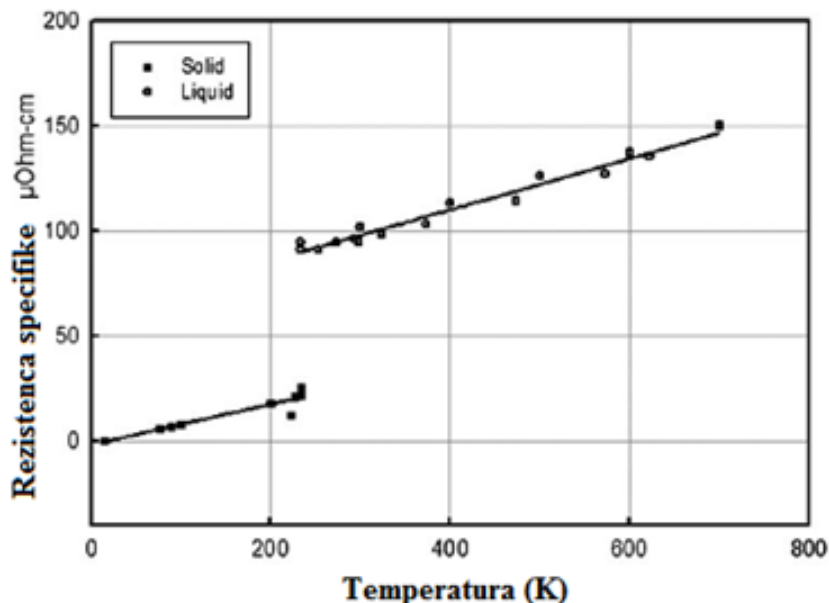


Figura 1.4: Varësia e rezistencës së Hg në gjendje të ngurtë dhe të lëngët, nga temperatura

Tabela 1.7: Ndjeshmëria magnetike e Hg në një temperaturë dhe gjendje fizike të caktuar

Gjendja fizike	E ngurtë	E lëngët	E lëngët	E lëngët
Temperatura (K)	80.0	293.0	295.5	560.5
Ndjeshmëria ($\times 10^9$)	-0.118	-0.167	-0.1681	-0.1637

Vetitë e gjendjes së ngacmuar: Atomi i Hg, kur kalon nga një gjendje bazë në një gjendje të ngacmuar, absorbon një rrezatim me gjatësi vale plotësisht të përcaktuar:

$$\lambda = \frac{hc}{E_m - E_n} \tag{1.12}$$

ku: h është konstantja e Plankut, c është shpejtësia e dritës në boshllëk, E_m dhe E_n janë përkatësisht energjitë e niveleve m dhe n .

Kur atomi i Hg kalon nga gjendja e ngacmuar, në gjendjen bazë, emeton rrezatime me gjatësi vale të njëjtë në zonën UV. Në vijim paraqesim kalimet energjitike të atomit të Hg dhe vlerat përkatëse të gjatësisë së valës.

$$6s^1s_0 \rightarrow 6pp_1 \quad \lambda = 184.957nm \tag{1.13}$$

$$6s^1s_0 \rightarrow 6p^3p_1 \quad \lambda = 253.652nm \tag{1.14}$$

$$6p^3p_1 \rightarrow 7s^3s_1 \quad \lambda = 435.835nm \tag{1.15}$$

Energjitë e ngacimit sipas kalimeve për mërkurin dhe jonet e tij jepen si më poshtë:

$$Hg \quad ns^2 \rightarrow ns^1p^1 \quad 4.67eV \quad (1.16)$$

$$Hg^{2+} \quad nd^{10} \rightarrow nd^9(n+1)s^1 \quad 5.3eV \quad (1.17)$$

$$Hg^{2+} \quad nd^{10} \rightarrow nd^9(n+1)p^1 \quad 14.7eV \quad (1.18)$$

Në figurën 1.5 paraqiten me një diagramë të thjeshtëzuar nivelet energjitike, kalimet energjitike si dhe gjatësitë e valëve përkatëse për atomin e mërkurit [42].

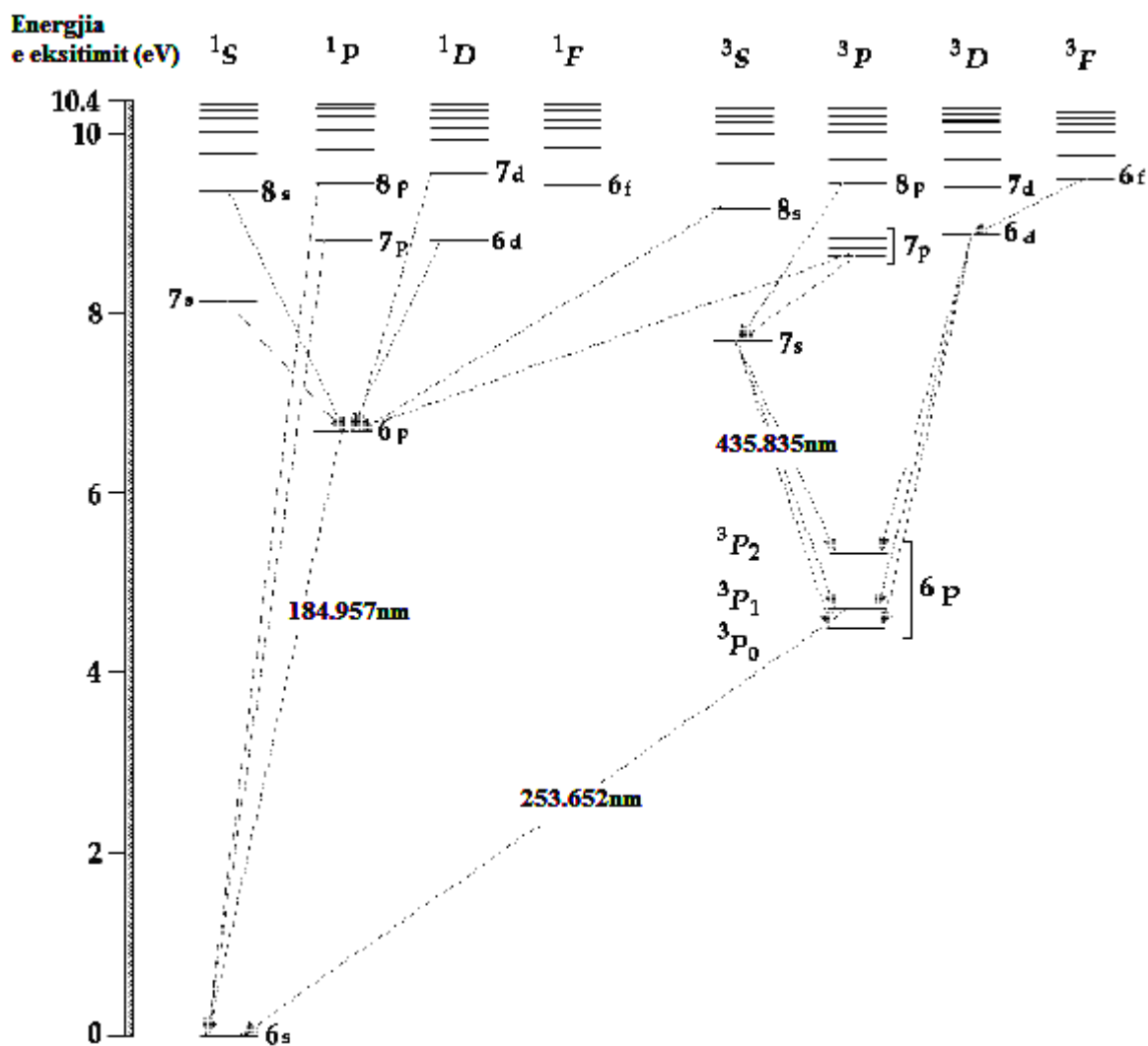


Figura 1.5: Diagrama e kalimeve energjitike të mërkurit

Në vijim paraqesim, në mënyrë të përmbledhur, vetitë fiziko-kimike kryesore të Hg (tab. 1.8).

Tabela 1.8: Vetitë fizike dhe kimike të mërkurit

Emërtimi	Vlera
Numri atomik	80
Konfigurimi elektronik	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4f^{14} 4d^{10} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$
Masa atomike	200.59
Rrezja atomike	0.155 nm
Vëllimi atomik	$14.26 \times 10^{-6} m^3 mol^{-1}$
Izotopet	Nga ^{185}Hg deri në ^{206}Hg
Struktura e $\alpha - Hg$	Rombohedrike
Struktura e $\beta - Hg$	Tetragonale
Elektronegativiteti	1.9 eV
Ngjyra	argjendë në të bardhë
Pika e shkrirjes	234.321 K ($-38.829^\circ C$)
Pika e vlimit	629.7683 K ($356.6183^\circ C$)
Pika trefishe	234.31 K ($-38.83^\circ C$)
Kapaciteti termik	$1.834 J mol^{-1} K^{-1}$ në 5.19K $23.74 J mol^{-1} K^{-1}$ në 89.66K $27.89 J mol^{-1} K^{-1}$ në 299.05K
Densiteti	$14.193 g \cdot cm^{-3}$ në 234.25K $13.690 g \cdot cm^{-3}$ në 234.321K
Shtypja e avullit	
në gjendje të ngurtë	$4.00 \times 10^{-7} Pa$ në 193.58K
në gjendje të ngurtë	$6.47 \times 10^{-6} Pa$ në 215.43K
në gjendje të lëngët	$13.06 \times 10^3 Pa$ në 533.825K
në gjendje të lëngët	$85.144 \times 10^3 Pa$ në 620.254K
Tensioni sipërfaqësor	$475.5 \pm 10 mNm^{-1}$ në 298.15K
Viskoziteti	$1.56 \pm 0.015 mPa \cdot s$ në 293K

1.3 Format kimike të mërkurit

Mërkuri elementar Hg^0 është një metal i rëndë, që ka një shtypje të lartë të avullit. Mërkuri elementar është pak i tretshëm në ujë, afërsisht $50 \mu g/L$ në $20^\circ C$. Në mjedis, mund të gjendet në gjendje të gaztë ose të lëngët. Mërkuri elementar në gjendje të gaztë (GEM) është forma mbizotëruese e mërkurit në atmosferë [52].

Mërkuri bivalent $Hg(II)$. Përbërjet inorganike dhe organike të mërkurit bivalent ekzistojnë në gjendje të gaztë, të tretur në lëngje dhe në gjendje të ngurtë. Toksiciteti, tretshmëria, shtypja e avujve të tyre dhe reaktiviteti ndryshojnë shumë. $Hg(II)$ është shumë më i përhapur në mjediset ujore sesa në atmosferë. Përbërjet e metiluara të mërkurit janë me interes të veçantë për shkak të rolit të tyre në ciklin biologjik të mërkurit dhe për pasojë përbëjnë 95% të Hg në peshq [53].

Metilmërkuri $MeHg$ (CH_3) Hg^+ . MeHg është forma më toksike e Hg. Studimet tregojnë se në atmosferë gjendet në përqëndrime shumë të ulëta, gati të papërfillshme, por është i pranishëm në oqeanë [54]. Në figurën 1.6 tregohet një diagramë e thjeshtë e formave të mërkurit që janë verifikuar në ujë dhe në ajër.

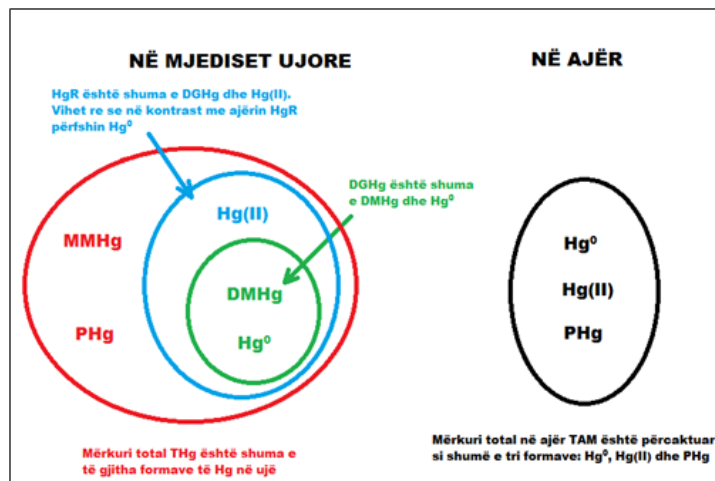


Figura 1.6: Diagrama e formave kimike të Hg në ujë dhe ajër

1.4 Përdorimet e mërkurit

Pavarësisht ndikimit negativ, mijëra ton Hg përdoren çdo vit në aplikacionet komerciale. Edhe pse shpesh herë është menduar se Hg është një substancë e përdorur në teknologjinë “e vjetër”, aplikimet e mërkurit mund të gjenden: në kompjuterat portabël, telefonat modern, në teknologjitë e reja të ndriçimit dhe në frenat antiblokuese në makinat e reja.

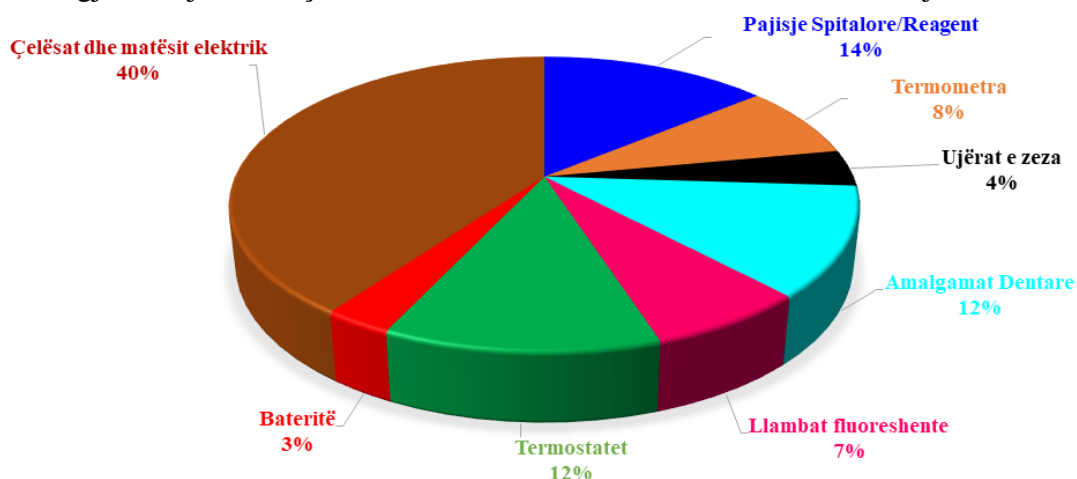


Figura 1.7: Mërkuri në produktet e konsumit

Në saj të vetive të veçanta fizike e kimike, mërkurit ka shumë aplikime të vlefshme në produktet e konsumit: në termometra, barometra, në çelësat dhe matësit elektrik, bateritë, në llambat fluoreshente, si agjent tek fungicidet ose si përbërës kryesor tek mbushjet dentare (fig. 1.7).

Mërkuri është përdorur me mijëra vjet në veprimtaritë e nxjerrjes së arit, për të ndarë arin nga mineralet dhe metalet e tjerë. Edhe pse janë reduktuar ndjeshëm, impiantet klor-alkaline me vaska me mërkur përfaqësojnë një nga aplikimet më të mëdha të mërkurit në të gjithë botën.

Tek makinat, mërkuri përdoret kryesisht tek çelsat e ndezjes së dritave të emergjencës dhe në mekanizmat për frenat antibllokazh. Përdorim i Hg tek makinat, është në qendër të vëmendjes për dy arsye. *Së pari*, automjetet përfaqësojnë një nga aplikimet më të mëdha të Hg (p.sh. 13 deri në 15 ton Hg përdoren në automjete kanadeze dhe deri në 200 ton Hg në kamionat e disa shteteve të SHBA-së). *Së dyti*, pjesa më e madhe e këtij mërkuri do të çlirohet në atmosferë gjatë procesit të riciklimit të automjeteve, për të prodhuar çelik të ri. Emetimet e mërkurit në atmosferë, gjatë riciklimit të çelikut, konsiderohen një problem mjedisor më serioz se sa izolimi i produkteve të mërkurit në landfill.

1.4.1 Kontrolli i përdorimit të mërkurit

Mërkuri vazhdon të jetë i pranishëm si element, në përdorim të ndryshme në ditët e sotme. Duhet theksuar fakti që episodet e toksicitetit akut të shkaktuara prej tij janë reduktuar ndjeshëm. Studimet, të cilat kanë patur në fokus efektet shëndetësore që shkatohen nga ekspozime me nivel të ulët të mërkurit, kanë kostatuar dhe konfirmuar problematika shëndetësore dhe pse përdorimi i tij ka qenë në sasi diskrete ose minimale. Këto studime nuk janë publikuar gjerësisht duke sjellë për rrjedhojë një mungesë informacioni në popullatë në lidhje me këtë çështje. Gjithashtu, një numër i madh fabrikash, që përdorin mërkurin nuk janë të gatshme të modifikojnë teknologjinë e tyre, për shkak të shpenzimeve financiare.

Kontrolli i çlirimit të mërkurit nga produkte të ndryshme rezulton i vështirë. Personat që konsumojnë këto produkte nuk janë të vetdijshëm për faktin që kanë përmbajtje mërkuri në tërësinë e tyre. Në disa shtete ekzistojnë norma juridike, të cilat kërkojnë etiketimin e produkteve që përmbajnë mërkur, për të informuar konsumatorët. Strategjia më e mirë për të mbrojtur shëndetin njerëzor dhe mjedisin nga mërkuri është “parandalimi i ndotjes”, i cili përqëndrohet më shumë në reduktimin e përdorimit të mërkurit, se sa në përmirësimin e teknologjive që tentojnë të riciklojnë mërkurin përpara se të arrij në mjedis.

Kapitulli 2

Mërkuri në mjedis

2.1 Hyrje

Mërkuri është një metal i rëndë, i pranishëm në mjedis. Ai është një element i rrallë i kores së Tokës dhe gjendet gjithashtu në ajër, në ujë, në tokë, si tek bimët edhe tek kafshët [43]. Gjatë periudhave gjeologjike Hg shpërhapet në mjedis, nga procese natyrore, si: aktivitetet vullkanike, zjarret, nga rrjedhjet e lumenjve, nga rrymat ujore, nga rrymat oqeanike dhe nga proceset biologjike. Ashtu si me komponentet e tjera të litosferës, cikli global natyror ka kontributin kryesor në praninë e përbërjeve kimike të Hg në ujë, ajër, dhera dhe sedimente. Ky proces përfshin emetimin e avujve të Hg nga litosfera dhe hidrosfera drejt atmosferës, ku i nënshtrohet transportit në distanca të mëdha dhe më pas depozitohet mbi sipërfaqen tokësore dhe ujore. Burimet më të mëdha antropogjenike të mërkurit në mjedis shfaqen nëpërmjet proceseve industriale, djegies së lëndëve së djegshme, lëndëve kimike dhe mbetjeve mjekësore.

Studimet e shumta, rajonale dhe globale, i klasifikojmë burimet e Hg në dy grupime: burime natyrore dhe burime antropogjenike [43, 44].

2.1.1 Burimet natyrore të mërkurit

Ekzistojnë një sërë procesesh natyrore nga të cilat, në kushte të caktuara, mund të emetohet Hg në atmosferë. Ndër këto procese mund të përmendim, *aktivitetet gjeologjike* (në veçanti emetime me origjinë vullkanike dhe gjeotermike), *tretshmërinë* e Hg në mjediset detare dhe *emetimin* e Hg në mjediset tokësore [44, 45, 46]. Për shkak të mungesës së të dhënave dhe kompleksitetit të aktiviteteve gjeologjike (në hapësirë dhe në kohë), është e vështirë të vlerësohen me saktësi emetimet nga burimet natyrore të mërkurit (T-Hg) [47].

Emetimet globale vjetore të T-Hg, nga burimet natyrore janë vlerësuar nga 800-5800 t/vit, me një interval mesatar 1800-3000 t/vit [1, 2, 48, 49]. Emetimet globale vjetore të T-Hg janë vlerësuar dhe ndarë sipas proceseve të ndryshme natyrore. Këtu përfshihen: *emetimet vullkanike* (afërsisht 1-700 t/vit), *emetimet gjeotermike* (afërsisht 60 t/vit), *emetimet oqeanike* (afërsisht 800-2600 t/vit) dhe *emetimet tokësore* (afërsisht 1000-3200 t/vit) [3, 50, 51].

Mërkuri elementar në gjendje të gaztë (GEM) është forma mbizotëruese (mbi 90%) e T-Hg që emetohet nga burimet natyrore [52, 53, 54]. Në proceset e emetimit natyror të T-Hg përfshihet edhe *riemetimi* i Hg nga atmosfera në tokë. *Riemetimi* nga të dy burimet e Hg, realizohet nëpërmjet proceseve të thata (*erërat*) dhe të lagështa (*rreshjet atmosferike*) [44, 55].

2.1.2 Burimet antropogjenike të mërkurit

Burimet antropogjenike konsiderohen ato që emetojnë Hg në mjedis nga veprimtaritë e ndryshme njerëzore. Emetimi i Hg me origjinë antropogjenike ka shkaktuar ndotje nga Hg në nivele botërore, në shumë ekosisteme ujore e tokësore, si dhe në atmosferë [56, 57]. Sasia e T-Hg në atmosferë është rritur 2-5 herë krahasuar me periudhën e zhvillimit industrial [58, 59]. Burimet antropogjenike të Hg ende përbëjnë pjesën më të madhe të emetimit global të Hg në mjedis, edhe pse nivelet e emetimit vijnë duke u zvogëluar për disa shtete. Disa studime tregojnë se vetëm në atmosferë, çdo vit, emetohet 5000-6000 t/vit, ku rreth 45-50% e kësaj sasive i përket burimeve antropogjenike [60]. Këto përfundime përputhen edhe me disa studime të tjera, ku vetëm emetimet nga burimet *antropogjenike*, i vlerësojnë me një mesatare 2000-2600 t/vit [47].

Ndryshe nga burimet natyrore, burimet antropogjenike mund të emetojnë Hg në forma të ndryshme përfshirë këtu GEM, RGM e PHG, me një shpërndarje përkatësisht 50 – 60% GEM; 30% RGM e 10% PHg [53, 61]. Emetimet antropogjenike të Hg mund të jenë nga burimet pikësore (p.sh centralet elektrike, centralet me qymyr), por edhe nga ato jopikësore (p.sh landfillet, mbeturinat) [55, 62, 63, 64].

Burimet pikësore antropogjenike të Hg përfshijnë: djegien, proceset e prodhimit industrial dhe përzierjen (p.sh amalgamin dentar). Këto, mendohet se janë burimet kryesore të emetimit të Hg në mjedis, sepse përfaqësojnë mbi 95% të emetimit me origjinë antropogjenike [59].

Burimet pikësore të djegies përfshijnë: lëndët djegëse (p.sh.: karboni dhe nafta), mbetjet *mjekësore*, mbetjet *urbane* etj. Nga proceset e djegies, emetohet mërkuri dyvalent dhe mërkuri elementar, në gjendje të gaztë dhe grimcore, në varësi të mbetjeve e materialeve që digjen (p.sh. karboni, vaj, naftë, mbetje urbane) [59, 65]. *Lënda djegëse* për prodhimin e energjisë së ngrohjes industriale, ndihmon me rreth 45% të emetimit global total (880 t/vit nga 1930 t/vit) (fig. 2.1). Djegia e qymyrit është burimi kryesor i emetimit antropogjenik i Hg në atmosferë [66]. Nga të tre burimet pikësore antropogjenike, djegia përfaqëson kryesisht mbi 80% të emetimit të T-Hg, edhe pse vlerat ndryshojnë nga një vend në tjetrin [59, 65]. *Nga djegia e mbetjeve urbane* emetohet në mjedis një sasi prej rreth 120 t/vit të T-Hg.

Burimet e prodhimit të përbërjeve të mërkurit kanë një përdorim të gjerë në procese industriale të tilla si: minierat e arit, prodhimet klor-alkaline dhe prodhimet e letrës. Burimet pikësore të djegies emetojnë Hg në atmosferë, kurse burimet e prodhimit mund të emetojnë përbërjet e Hg drejtpërdrejt në mjediset ujore, tokësore dhe në atmosferë [1, 3, 59, 65, 66]. Emetimi i Hg në atmosferë realizohet edhe nga djegia e karburantit në proceset industriale, të tilla, si prodhimi: i çimentos, i metaleve etj. Në disa procese të tjera, si: prodhimi i hekurit dhe metaleve me ngjyrë, mërkuri emetohet në trajtë papastërtie nga mineralet [66].

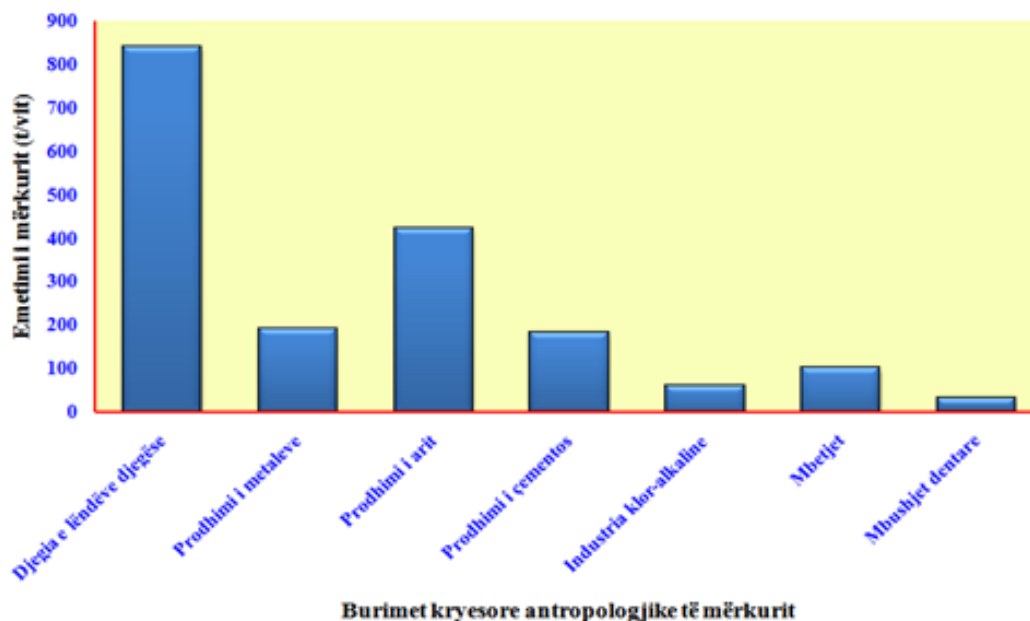


Figura 2.1: Emetimi global vjetor i Hg nga burimet antropogjenike.

Në figurën 2.1 ilustruhet sasia globale e emetimit të mërkurit në varësi të burimeve kryesore antropogjenike, të vlerësuar nga Programi Mjedisor i Shteteve të Bashkuara (UNEP) [65, 66]. Të dhënat e ilustruara në figurën 2.1 nga këto procese industriale përfshijnë emetimin e Hg nga djegieja e mbetjeve dhe nga papastërtia e mineraleve. Në përgjithësi burimet nga proceset e prodhimit përfshijnë minierat e arit dhe ato të industrisë klor-alkaline.

Minierat e arit, përbëjnë rreth 20% të emetimit antropogjenik, ndërsa industrinë klor-alkaline përbëjnë rreth 3%, në nivel global (fig.2.1) [65, 66]. Si rezultat i masave mbrojtëse për mjedisin, emetimet T-Hg nga proceset industriale janë reduktuar shumë në vendet e zhvilluara. Megjithatë, ka ende një sasi të konsiderueshme të emetimeve të Hg nga disa vende (në Azi dhe në Amerikën e Jugut).

Në figurën 2.2, vërehet një disbalancë midis Azisë dhe vendeve të tjera, në lidhje me emetimin e Hg nga burimet antropogjenike. Azia përfaqëson 65% të emetimit global të T-Hg. Të dhënat e figurës 2.2 i referohen raportit të publikuar nga UNEP Chemicals për disa zona të monitoruara brenda këtyre rajoneve.

Siç shihet në figurën 2.3, kontributi relativ i burimeve të ndryshme të emetimit antropogjenik të mërkurit total, ndryshon në varësi të rajonit gjeologjik [66].

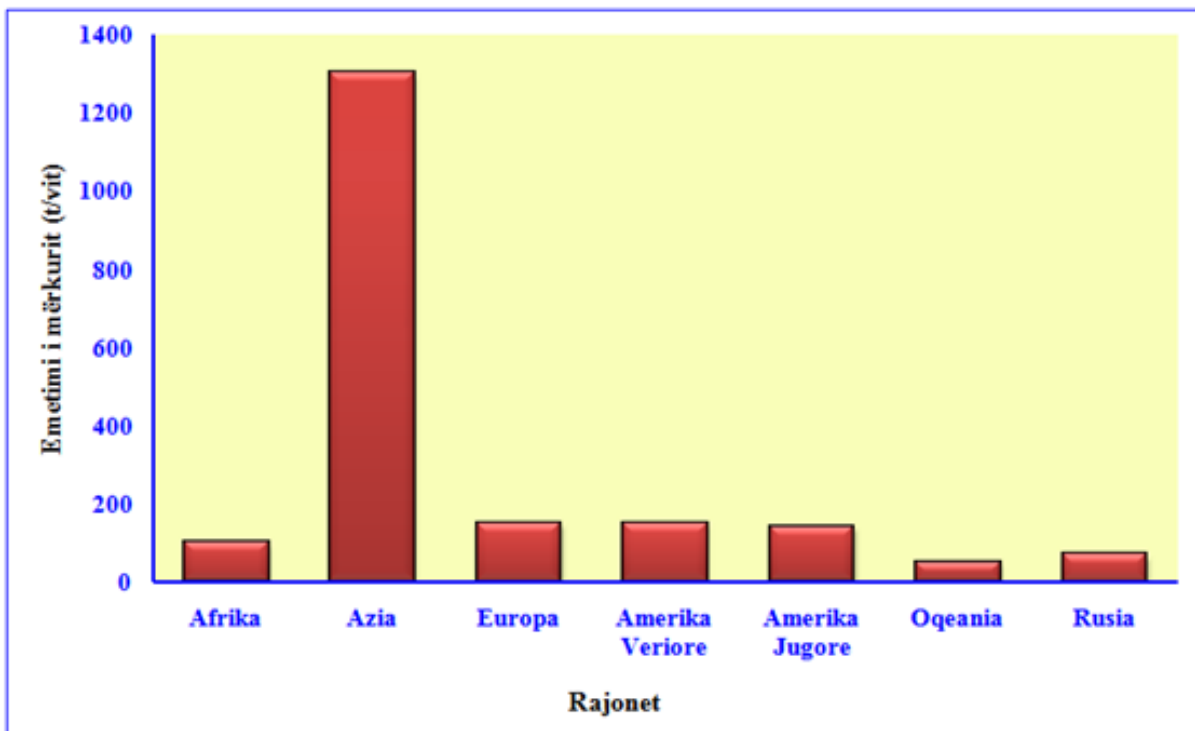


Figura 2.2: Emetimet vjetore globale të Hg (ton) në rajone të ndryshme të botës

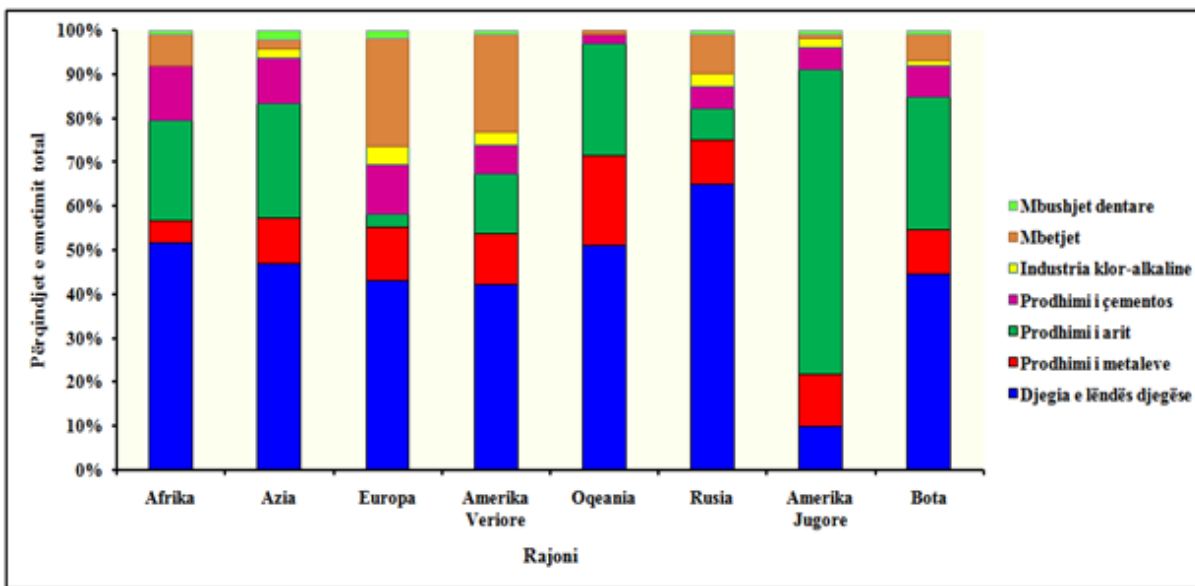


Figura 2.3: Përqindjet relative sipas burimeve antropogjene të Hg, në rajone të ndryshme

2.2 Prania e mërkurit në mjedis

Pasi hyn në mjedis, mërkuri i nënshtrohet një sërë procesesh të komplikuar *transportimi* e *transformimi* gjatë ciklit të tij biogjeokimik (fig.2.4). Cikli biogjeokimik i mërkurit lidhet ngushtë me format kimike të tij, të cilat janë të pranishme në faza të ndryshme të mjedisit.

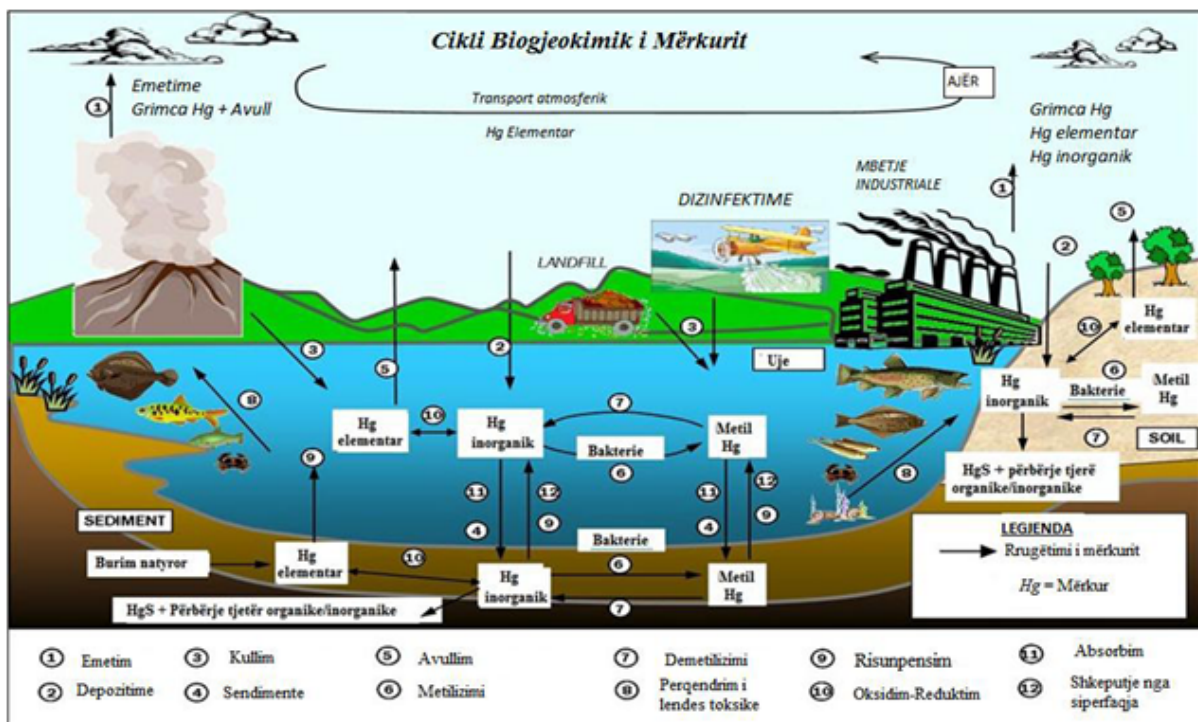


Figura 2.4: Cikli biogjeokimik i mërkurit në mjedis

Në atmosferë, mërkuri elementar Hg(0) përbën pjesën më të madhe të Hg (mbi 90%) dhe ndodhet kryesisht në gjendje të gaztë [67]. Kur Hg(0) ndodhet në gjendje të gaztë, është lehtësisht i transportueshëm në distanca të mëdha, duke shkaktuar një ndotje në shkallë globale [4, 59]. Nga ana tjetër, përbërjet e Hg(I) të pranishme në atmosferë (të tretura ose të absorbuara nga grimcat), kanë tendencë të depozitohen në sipërfaqet tokësore nëpërmjet rreshjeve atmosferike, që paraqesin interes për ciklin lokal dhe rajonal të Hg [1, 68].

Në mjediset ujore, në sedimente dhe në dhera, mërkuri është i pranishëm në trajtën e përbërjeve të ndryshme të Hg(II) si dhe Hg(0). Përbërjet e Hg(II) përfshijnë si ato inorganike (p.sh hidroksid mërkuri) ashtu edhe ato organike (p.sh MeHg), kurse Hg(0) luan një rol të rëndësishëm në shkëmbimin e mërkurit midis atmosferës dhe sipërfaqeve ujore e tokësore [2, 52, 69]. Përbërjet e Hg(II) (organike dhe inorganike) janë të pranishme në forma të ndryshme fizike e kimike, kjo në varësi të lidhjeve të ndryshme inorganike (p.sh kloridet, sulfidet) dhe organike (p.sh substancat organike) [69]. MeHg përbën një përqindje të ulët të mërkurit total (T-Hg) të pranishëm në mjediset tokësore e ujore (më të ulët se 10% në ujë dhe rreth 3% në sedimente e dhera). Megjithëse ndodhet në përqindje të ulët në këto mjedisë, MeHg përbën një hallkë të rëndësishme të ciklit biogjeokimik të Hg në këta sektorë [59, 69]. Kjo, për shkak se MeHg mund të bioakumulohehet përgjatë zinxhirit ushqimor dhe të arrijë përqëndrime të larta në organizëm, në veçanti në organizmat e mjedisëve ujore.

Kështu, tek peshqit dhe fauna e egër që ushqehet me peshq, MeHg mund të jetë forma më dominuese e përbërjeve të Hg, për shkak të proceseve të *bioakumulimit* dhe të *biomagnifikimit* [2, 52].

Transporti dhe *transformimi* i përbërjeve të ndryshme të Hg në ekosistemet mjedisore lidhen ngushtë me disa procese. Këto procese, që janë të rëndësishme në ciklin biogjeokimik të mërkurit, përfshijnë:

- oksidimin e Hg(0)
- reduktimin e Hg(II) (duke përfshirë proceset fotokimike dhe mikrobiologjike),
- metilimin e mërkurit inorganik (kryesisht nëpërmjet mikrogjallesave),
- shpërndarjen e mërkurit nëpërmjet ujit dhe sedimenteve,
- depozitimin e mërkurit nga atmosfera në sipërfaqet tokësore dhe ujore
- transportimin e Hg në atmosferë në distanca të mëdha
- shkëmbimin e Hg midis sipërfaqeve tokësore dhe ujore dhe atmosferës,
- bioakumulimin e mërkurit nëpërmjet zinxhirit ushqimor [1, 2, 4, 67].

2.2.1 Prania e mërkurit në atmosferë

Cikli atmosferik i Hg, në tokë dhe në ujë, bazohet në konvertimin e Hg^{2+} në Hg(0) dhe në dimetilmërkur $[(CH_3)_2Hg]$. Këto forma të paqëndrueshme kalojnë në atmosferë dhe pasi oksidohen (p.sh. Hg(0)) bien përsëri në sipërfaqet tokësore dhe ujore nëpërmjet depozitimit të thatë (*erërave*) e të lagësht (*rreshjeve atmosferike*) [70]. Aktivitetet njerëzore kanë sjellë një ndryshim të madh në ciklin global të Hg. Aktualisht, vlerësohet se rreth 2/3 e të gjithë Hg të pranishëm në mjedis, është prodhuar gjatë shekullit XX. Sot, sasia e Hg në mjedis është trefishuar në lidhje me atë të fillimit të viteve 1900 [71]. Sektori më i *prekur* nga emetimet e Hg (natyrore dhe antropogjenike), është sektori atmosferik. Më vonë, emetimet e Hg prekën dhe sektorë të tjerë mjedisor [2, 72, 70].

2.2.2 Prania e mërkurit në tokë

Përqëndrimi i Hg në tokë karakterizohet nga disa faktorë që varen nga:

- distanca e burimeve të emetimit,
- lloji i shkëmbimit kationik gjatë reaksioneve kimike me elementë të ndryshëm,
- prania e ujit,
- mikroorganizmat e pranishme (si p.sh. bakteret anaerobi sulfat-reduktues),
- proceset e erozionit.

Përqëndrimi i Hg rritet në mënyrë të konsiderueshme në shtresat sipërfaqësore të tokës dhe zvogëlohet në drejtim të thellësisë.

Toka, përfaqëson rezervuarin kryesor të Hg në mjedis dhe është burimi më i rëndësishëm i këtij metali në ciklin e tij. Në tokë, përbërjet e Hg i nënshtrohen një sërë reaksionesh kimike dhe biologjike. Këtu, kushtet kimiko-fizike (temperatura, pH, përmbajtja e acideve umike etj.) janë të favorshme për formimin e përbërjeve të thjeshta inorganike (të tilla si $HgCl_2$) ose komplekse organike [70]. Mërkuri në tokë i nënshtrohet disa proceseve të transformimit, të cilat shkaktojnë, edhe pse në mënyrë të ngadaltë, një *rimobilizim*:

- *reduktim në Hg(0)*: ky reduktim mund të arrihet nga acidet umike dhe në prani të dritës. Në këtë trajtë Hg depërton lehtësisht terrenin dhe vendoset në atmosferë.
- *alkilizim në DMeHg* nga ana e bakteve anaerobi sulfat-reduktuese, të cilat ndodhen në terren. Për shkak të paqëndrueshmërisë së tij, DMeHg, në prani të ujit shndërrohet në mënyrë të menjëhershme në MeHg [73].

Këto procese ndodhin në afërsi të sipërfaqes së tokës, ku terreni përbëhet nga përzierje: shkëmbore, ranore, uji, ajri e mikroorganizmash. Në mjediset tokësore *jo të ndotura* rreth 97-99% e Hg ndodhet në formën e përbërjeve organike, ku MeHg përbën vetëm një fraksion prej 1-3%. Në tokë, përqindja e Hg(0) është e papërfillshme, për shkak të paqëndrueshmërisë së lartë të tij [73].

2.2.3 Prania e mërkurit në ekosistemet me ujë të ëmbël

Rrugët kryesore të depërtimit të Hg në ekosistemet me ujë të ëmbël, lidhen me rreshjet atmosferike, lagështirën e terrenit dhe kullimin e ujërave nëntokësore [72]. Në ujërat e ëmbla, përqëndrimi i formave inorganike të Hg përcaktohet nga proceset që vijnë:

- *riemetimi* i Hg drejt atmosferës, pasi është reduktuar në Hg(0);
- *akumulimi* në sedimente dhe transformimi kimik në përbërje jo të tretshme (sulfure);
- *metilimi dhe bioakumulimi* i Hg nga biota.

Hg(0) prodhohet në mjediset me ujë të ëmbël për shkak të reduktimit të vazhdueshëm të përbërjeve që përmbajnë Hg^{2+} , nëpërmjet acideve umike ose nga dimetilimi i MeHg në prani të rrezatimit diellor. Në kushtet e potencialit redox reduktues, i gjithë Hg i pranishëm në ujërat e ëmbla gjendet në formën e Hg(0) ose në formën relativisht të patretshme të HgS. Në kushtet e potencialit redox oksidues, i gjithë Hg i pranishëm në ujërat e ëmbla gjendet kryesisht nën formën e Hg^{2+} , të Hg_2Cl_2 (tepër të tretshme) dhe të $HgCl_2$ (të tretshme). Tretshmëria më e lartë e Hg^{2+} e bën këtë më të gatshëm kundrejt metilimit, sesa në formën e Hg(0) [71].

Në mjediset me ujë të ëmbël, procesi i metilimit arrihet kryesisht nëpërmjet bakteve sulfat-reduktuese. Këto baktere janë në gjendje të prodhojnë MeHg dhe DMeHg, nëpërmjet enzimave ndërrelizore, duke u nisur nga Hg^{2+} .

MeHg është forma kryesore e Hg organik e pranishme në mjediset me ujë të ëmbël. DMeHg gjendet në përqëndrime të vogla në këto mjedisë, por në përqëndrime të larta gjendet në ujërat oqeanike [63]. Gjithashtu, procesi i metilimit, edhe pse në masë të vogël, arrihet si nëpërmjet mikroorganizmave të tjerë ashtu edhe nga disa *procese abiotike* (reaksione me acidet umike e fulvike) [74]. Në reaksionet e metilimit, të cilat ndodhin si në mjedisë me ujë të ëmbël, ashtu edhe në sedimente, ndikojnë të gjithë variablat mjedisore. Këto variabla si: pH, oksigjeni dhe temperatura, rregullojnë praninë e formave të ndryshme kimike të Hg. Në sedimente, intensiteti maksimal i proceseve të tilla, verifikohet në 10 cm e para. Këtu, i gjithë Hg në formë të metiluar ndodhet në centimetrin e parë të sedimenteve. Aktiviteti bakterial rritet me rritjen e temperaturës si dhe me praninë e karbonit organik. Kështu që, shpejtësia e procesit të metilimit është më e madhe në shtresën sipërfaqësore të sedimenteve, ku është i depozituar materiali organik.

MeHg është një përbërje tepër toksike. Pasi absorbohet nga produktet primare, tenton të bioakumulohet nëpërmjet zinxhirit ushqimor ujqor, duke u përqëndruar në indet muskulare të peshqve grabitqarë [75, 76, 77, 78]. Vetëm një fraksion i vogël i MeHg mund të vijë drejtpërdrejt nga atmosfera. Pjesa më e madhe e tij, që ndodhet tek peshqit, e ka origjinën tek metilimi në mjedisin ujqor. Këtu ekziston edhe procesi i kundërt, *dimetilimi*, që çon në prodhimin e Hg(0) [2]. Edhe ky proces kryhet nëpërmjet organizmave bakteriale, në prani të rrezatimit ultravjollcë, si dhe nga përqëndrimet e sulfatëve e të acideve fulvike e umike [77, 78].

2.2.4 Prania e mërkurit në ekosistemet detare

Mërkuri i pranishëm në ujë dhe në sedimente detare përbën një rezervat të konsiderueshëm të Hg total të pranishëm në planet. Ashtu si tek ujërat e ëmbla, edhe në ujërat me sedimente detare, Hg^{2+} transformohet në MeHg nëpërmjet reaksioneve *biotike* dhe *abiotike* [79, 80, 81]. Proceset e bioakumulimit ndodhin edhe në zinxhirin trofik detar. Duke qenë se rruga kryesore e ekspozimit njerëzor me MeHg është e lidhur me konsumin e produkteve detare, atëherë është tepër e rëndësishme të parashikohen kontaktet e këtij ndotësi me njeriun. Rëndësi të veçantë paraqet edhe analiza e *transportit* dhe sidomos *dinamikat* e shpërndarjes së Hg në ekosistemet detare [81].

Inputi kryesor i Hg në mjedisin oqeanik është i përbërë nga rreshjet atmosferike dhe nga procesi i "*upwelling*". Studime të ndryshme tregojnë se Hg organik formohet fillimisht në ujërat e thella oqeanike dhe vetëm nëpërmjet procesit "*upwelling*" transportohet në bregdet në formën MeHg. Vetëm një pjesë e Hg organik të pranishëm në bregdet rrjedh nga proceset e metilimit që zhvillohen në bregdet [6, 82].

Depozita kryesore e mërkurit në *bregdet* përfaqësohet nga Hg i lidhur me materialin grimcor të transportuar nga ujërat e lumenjve. Pjesa më e madhe e këtij Hg nuk është *reaktiv* dhe depozitohet menjëherë në sedimente në afërsi të bregut të detit [63]. Vetëm një fraksion i vogël i Hg të transportuar nga ujërat e lumenjve është në formën e Hg^{2+} ose, e thënë ndryshe, është menjëherë “i gatshëm” për reaksionet e metilimit e të reduktimit [82].

Në ujërat e thella oqeanike formohet kryesisht dimetilmërkuri [83]. DMeHg për shkak të paqëndrueshmërisë së tij, në pjesë më të madhe të rasteve dimetillohet për të formuar MeHg. Në mjedisin oqeanik DMeHg përbën formën organike të Hg, gjendet në sasi të mëdha dhe përbën burimin kryesor të MeHg [63].

Përqëndrimi i Hg në ujërat e zonave bregdetare ka tendencë të jetë më i madh se sa ai i treguar në ujërat e hapura dhe kjo ndodh për shkak të materialit të pasur grimcor [82]. Në zonat jo të ndotura, përqëndrimi i Hg i lidhur me grimcat varion nga 0.05 në 1 $\mu g/g$. Në zonat bregdetare të ndotura merr vlera të ndryshme mbi 1 $\mu g/g$ [63]. Përqëndrimi i Hg të tretur është i ulët dhe ndryshon midis 0.3 e 1.6 ng/l . Sasia e Hg së lidhur me grimcën është në përpjestim të drejtë me përmbajtjen në lëndës organike, sidomos në zona të pasura me fitoplankton [84].

Në ujërat bregdetare, DMeHg gjendet në përqëndrime tepër të ulëta, ndërsa MeHg gjendet i lidhur me grimcat [82]. MeHg përbën deri në 3% të Hg total [84, 85]. MeHg, i cili formohet në zonat bregdetare, nga pikëpamja sasiore është tepër i rëndësishëm, sepse është 10 herë më i lartë se sasia që transportohet në det nga lumenjtë. Ndërsa prodhimi i MeHg në zonat “*upwelling*” është tepër i ulët [86].

Kapitulli 3

Burimet e ekspozimit dhe toksiciteti i përbërjeve të mërkurit

3.1 Hyrje

Ndotja e ekosistemeve nga mërkuri është një problem mbarëbotëror. Mërkuri i emetuar nga burimet natyrore dhe nga ato antropogjenike, absorbohet nga dherat dhe nga grimcat e sedimentit, bioakumulohet në ciklet ushqimore duke shkaktuar ekspozimin e njeriut ndaj tij. Proceset kimike dhe biologjike i transformojnë përbërjet e Hg nga një formë në një tjetër. Përbërje të caktuara të Hg janë të njohura për aftësinë bioakumuluese në inde duke shkaktuar efekte toksike. Përqëndrimi i Hg, mbi një nivel të caktuar, e klasifikon atë si një nga ndotësit më toksikë dhe më të ndërlikuar për shëndetin e njeriut. Përbërjet e Hg janë të qëndrueshme në mjedis dhe shfaqin toksicitet të lartë. Toksiciteti ndryshon në varësi të formës kimike të Hg dhe grumbullohet në sistemin nervor qendror dhe në veshka. Këto janë dy organet kryesore që dëmtohen nga Hg. Midis formave të ndryshme kimike të Hg, forma organike (MeHg) është, padyshim, më toksikja dhe më e rrezikshmja [87].

Epidemia e njohur si “sëmundja e Minamatës”, ishte shembulli i parë i helmimit të rëndë masiv shkaktuar nga metilmërkuri në qytetin e Minamatës, Japoni 1956. Helmimi u provokua nga konsumimi i peshkut dhe midhjeve të ndotura me metilmërkur, nga mbetjet e një impianti kimik, që ishte derdhur në det [81]. Niveli i ndotjes ishte jashtëzakonisht i lartë. Përqëndrimi mesatar i Hg në flokët e të helmuarëve ishte i lartë: 338.4 ppm (në një interval: 96.8-705 ppm) [88]. Sot raportohen më shumë se 12000 persona të diagnostikuar me sëmundjen e Minamatës, ku pati edhe viktima. Episodi tjetër i toksicitetit masiv nga MeHg ka ndodhur në Irak, midis viteve 1971 dhe 1972. Ekspozimi ndodhi nëpërmjet konsumimit të bukës së përgatitur nga gruri i ruajtur për farë, i cili ishte trajtuar me MeHg si fungicide [89]. Toksiciteti preku mbi 6000 persona dhe shkaktoi rreth 400 viktima [90].

3.2 Ekspozimi ndaj mërkurit elementar Hg(0)

Rrugët e kalimit të Hg(0) tek njeriu janë nëpërmjet: *frymëmarrjes, gëlltitjes, dhe lëkurës*. Në ekspozimin e tipit profesional, burimi kryesor i kontaktit njerëzor kundrejt Hg(0) përfaqësohet nga avujt e lëshuar nga amalgami i mbushjes dentare [91, 92]. Amalgami është përdorur për mbushjet dentare që nga viti 1800 dhe përbëhet nga 50% Hg, ndërsa 50% janë *argjend (Ag), bakër (Cu), zink (Zn) e kallaj (Sn)* [93, 94]. Studime të ndryshme, të kryera si tek njerëzit, ashtu edhe tek kafshët, kanë evidentuar se amalgami dentar ndikon në mënyrë domethënëse në

akumulimin e Hg(0) [95]. Nga mbushjet dentare çlirohen avuj Hg(0) dhe jone metalike. Avujt e Hg(0) pjesërisht çlirohen, pjesërisht akumulohen nga mushkëritë duke u absorbuar nga sistemi i qarkullimit të gjakut dhe pjesërisht mbeten në pështymë, për t'u rimarrë nga gëlltitja. Vetëm një pjesë e vogël e Hg(0) të gëlltitur, absorbohet nga sistemi gastrointestinal, afërsisht 0.04%. Vazhdimësia e përtypjes (p.sh. çamçakëzit) mund të rrisë emetimin e Hg(0) nga mbushjet dhe për pasojë ekspozimi kundrejt Hg(0) rritet me kalimin e kohës [96].

Mërkuri elementar Hg(0) absorbohet lehtësisht edhe nga rrugët e *frymëmarrjes*, për shkak të presionit të lartë të avujve të tij. Pasi hyn në sistemin e qarkullimit të gjakut, është në gjendje të kalojë lehtësisht membranat qelizore, për shkak të tretshmërisë së lartë në lipide dhe mungesës në ngarkesë elektrike. Më tej, ai grumbullohet në sistemin nervor qendror, duke shkaktuar efekte të larta toksike [97]. Në brendësi të qelizave të kuqe të gjakut, Hg(0) oksidohet në Hg^{2+} nga enzima katalazë dhe në këtë formë ai grumbullohet në veshka duke shkaktuar dëmtime serioze [98]. Një pjesë e Hg(0) oksidohet në formën inorganike Hg^{2+} edhe në brendësi të trurit.

Absorbimi nga njeriu i Hg(0) në gjendje të lëngët është në nivele minimale. Kështu, nëse gëlltitet aksidentalisht mërkuri i përdorur në termometër, toksiciteti akut nuk mund të verifikohet. Problematika bëhet e evidente në momentin kur mërkuri nxehet dhe kalon nga gjendja e lëngët në të gaztë. Kjo shkakton pneumoni intersticiale akute, sidomos kur Hg është në përqëndrime të larta. Rreth 80% e Hg(0) në gjendje të gaztë, kur gëlltitet nga njeriu, absorbohet në gjak dhe kalon lehtësisht nëpërmjet barrierës hematoencefalike, duke arritur në këtë mënyrë trurin e duke dëmtuar sistemin nervor qendror [91]. Me kalimin e kohës, Hg(0) në gjendje të gaztë, oksidohet në Hg^{2+} dhe, pasi akumulohet në veshka, shkakton pasojat të rënda shëndetësore [92]. Absorbimi i Hg^{2+} përmes *traktit digjektiv* është relativisht i ulët, kështu që 90% e tij ekskretohet nëpërmjet urinës dhe jashtëqitjes [93].

Sistemi nervor qendror është organi kritik për ekspozimin ndaj avujve të Hg(0). Këtë fakt e konfirmuan studimet e kryera në trurin e disa ish-minatorëve. Në analizat e kryera u gjet një përqëndrim i lartë i Hg, edhe pse ata kishin shumë vite larg burimit të ndotjes [99].

Absorbimi nga *lëkura* është i papërfillshëm dhe vlerësohet në rreth 2% e Hg(0) të përthithur nga mushkëritë [91, 112].

Tek njerëzit, përqëndrimet më të mëdha të Hg(0) janë zbuluar kryesisht: në *hipokampus*, në *lëvoren cerebrale*, në *rrënjën e dhëmbit*, në *hipofizë* dhe në *gjendrën pinale* [100, 101]. Efektet neurotoksike të shkaktuara nga Hg(0) janë konstatuar kryesisht tek njerëzit e ekspozuar profesionalisht për një kohë të gjatë ndaj avujve të Hg(0). Simptomat që shfaqen janë: nervozizmi, depresioni, ankthi, mungesë vetëbesimi [102, 103, 104]. Tek nënat, në sajë të *tretshmërisë* së lartë në lipide, Hg(0) kalon barrierën e placentës dhe sekretohet në *sasi të vogla* në qumështin e gjirit [105, 106].

3.2.1 Metabolizmi dhe kinematika e mërkurit elementar Hg(0)

Studimet e kryera tek njerëzit kanë treguar se afërsisht 70-80% e Hg(0) që akumulohet në mushkëri, absorbohet dhe, pasi hyn në sistemin e qarkullimit të gjakut, shpërndalet në të gjithë trupin [107, 108]. Hg(0) absorbohet shumë pak nga traktit gastrointestinal (afërsisht 0.04%), për shkak të transformimit të shpejtë të tij në Hg^{2+} [109]. Në stomak, lidhet me grupet sulfhidrike (SH) të proteinave [110, 111].

Pasi depërton në organizëm, Hg(0) oksidohet menjëherë në Hg^{2+} në sajë të *enzimës katalazë* dhe grumbullohet në këtë formë në inde të ndryshme, e kryesisht në veshkë. Mërkuri elementar, përpara se të oksidohet, është në gjendje të kalojë barrierën hematoencefalike dhe barrierën placentare, duke u grumbulluar në tru [116] si dhe në fetus në rastin e grave shtatëzënë [113].

Studime të ndryshme kanë zbuluar praninë e Hg në trurin e fetusit tek nënat e ekspozuara ndaj Hg(0), edhe pse pjesa më e madhe e mërkurit elementar Hg(0), të grumbulluar në fetus, gjendet në *mëlçi* [113, 114, 115]. Pas ekspozimit, koha e gjysmë-jetës së përqëndrimit të Hg(0) në gjak varion nga 3 deri në 18 ditë. Kështu që, 90% e Hg(0) ekskretohet nëpërmjet jashtëqitjes dhe urinës [115].

3.3 Ekspozimi ndaj mërkurit inorganik IHg

Efektet toksike që shfaqen tek njeriu për shkak të ekspozimit, si nga Hg(0), ashtu edhe nga Hg^{2+} , janë të lidhura kryesisht me ekspozimin në inputet e punës. Në popullatën e përgjithshme, si burim kryesor i ekspozimit ndaj mërkurit inorganik (IHg) janë avujt e Hg(0) të emetuar nga mbushjet dentare [116]. Edhe përdorimi i kremrave zbardhues dhe sapunit, të cilët përmbajnë kripëra të Hg, përbëjnë një burim të ekspozimit të IHg. Përdorimi i Hg në gjendje të lëngët në ritualet fetare tipike të disa kulturave, përbën një burim tjetër të ekspozimit të IHg. Ekspozimi ndaj IHg, mund të ndodhë në sasi të vogël, edhe nëpërmjet konsumimit të ushqimeve të ndotura. Jonet e Hg inorganik (Hg^+ dhe Hg^{2+}), nga trakti gastrointestinal, absorbohen vetëm pjesërisht (< 10%).

Pasi depërton në organizëm, Hg^{2+} shkakton efektin e tij toksik në veshkë [117, 118]. Hg^{2+} lidhet me grupet SH të proteinave dhe mund të ndikojë në funksionin e enzimave dhe proteinave në strukturën qelizore. Ekspozimi i zgjatur ndaj Hg^{2+} mund të shkaktojë dëmtime të mikrotubave të citoskeletit qelizor [119] si dhe stresit oksidativ [120]. Për shkak të tretshmërisë së ulët në lipide, Hg^{2+} nuk është në gjendje të kalojë barrierën hematoencefalike dhe placentën. Në rastet kur e kalon këtë barrierë, manifestohet në përqindje minimale [121]. Si përfundim, Hg^{2+} akumulohet në *mëlçi* e *veshka*. Tek nënat, Hg^{2+} shumë shpejt, është në gjendje të kalojë në qumështin e gjirit.

3.3.1 Metabolizmi dhe kinematika e mërkurit inorganik IHg

Mërkuri inorganik (IHg), i marrë nëpërmjet të ushqyerit, përvetësohet nga trakti gastrointestinal më pak se 10%, kurse tek fëmijët ky absorbim është në shifra më të larta. Në gjak, Hg^{2+} transportohet më shumë se 50% në plazmë. Këtu koha e gjysmë-jetës së Hg^{2+} është afërsisht 28 ditë. Studimet kanë konkluduar se Hg^{2+} nuk është në gjendje të kalojë barrierën hemoencefalike [122] ose plancetën [123]. Ekskretim i Hg^{2+} ndodh kryesisht nëpërmjet jashtëqitjes dhe urinës. Në rast të ekspozimit të lartë të Hg^{2+} , ky eliminohet nëpërmjet urinës. Tek nënat, Hg^{2+} , pasi lidhet me albuminat dhe me fosfoproteinat seroze, sekretohet edhe nga qumështi i gjirit [124].

3.4 Ekspozimi ndaj metilmërkurit MeHg

MeHg është një përbërje kimike me toksicitet të lartë. Pasi absorbohet nga produktet primare, tenton të bioakumulohet nëpërmjet zinxhirit ushqimor ujqor. MeHg përqëndrohet në indet e organizmave të vendosura në krye të këtij zinxhiri ushqimor, ku, pjesa më e madhe e të cilëve konsumohen nga njeriu. Pra, burimi kryesor i ekspozimit të njeriut ndaj MeHg është nga konsumi i peshkut, i frutave të detit, i gjitarëve detarë, etj. [125, 126, 127, 128, 129].

Studimet tregojnë se përqëndrimi i MeHg tek peshku i detit, mund të arrijë deri $5 \mu g/g$ dhe me një vlerë mesatare prej $0.2-0.5 \mu g/g$ [130]. Në ujërat e ndotura peshqit mund të grumbullojnë deri në $40 \mu g/g$ Hg. Në ujëra jo të ndotura përqëndrimet tek peshqit janë më të ulëta se $0.2 \mu g/g$, kurse tek molusqet dhe guackat $0.10 \mu g/g$. Tek peshqit, MeHg i tretur në ujë, hyn si nëpërmjet të ushqyerit, ashtu edhe nëpërmjet velëzave, duke u akumuluar në muskujt aksialë [131]. Përgjithësisht, nivelet e përqëndrimit të MeHg tek peshqit rriten me rritjen e moshës, përmasave dhe peshës së tyre [132]. Akumulimi varion ndjeshëm edhe midis llojeve të ndryshme të peshqve dhe ky variacion supozohet të jetë i lidhur me dietën. Akumulimi më i lartë i MeHg është tek peshqit, të cilët kanë nivel trofik më të lartë, si p.sh.: *tono* (*Thunnus thynnus*), *peshku shpatë* (*Xphias gladius*), *peshku san pietro* (*Zeus faber*), *merluci* (*Gadus morhua*), *peshkaqeni blu* (*Prionace glauca*) ndër peshqit detarë. Edhe *trofta* (*Salmo trutta*) si dhe *peshku persik* (*Perca fluviatilis*) ndër peshqit e ujërave të ëmbël [133, 134, 135]. **Faktori i bioakumulimit**, që shpreh raportin ndërmjet përqëndrimit të MeHg në indet e peshqve dhe përqëndrimit të MeHg në ujë, merr vlera ndërmjet 10 000 dhe 100 000.

MeHg përbën deri në 80-100% të mërkurit total (T-Hg) të pranishëm në muskujt aksialë të peshqve, të cilët bëjnë pjesë në nivelet trofike më të larta [136, 137]. Në muskujt aksialë të peshqve, të cilët përbëjnë nivelin më të ulët të zinxhirit ushqimor, MeHg përbën 54% e T-Hg të pranishëm [105, 138].

Në brendësi të të njëjtit nivel trofik, peshq të ndryshëm, mund të ndryshojnë dukshëm në përmbajtje të Hg. Përqëndrimi i Hg në një peshk *nuk* mund të vlerësohet në mënyrë bindëse mbi bazën e përqëndrimeve të përcaktuara nga matricat e tjera mjedisore, si për shembull, ujit dhe sedimentet [139]. *Sot është arritur në përfundimin se, nuk ka asnjë mënyrë (metodë), që të eliminojë MeHg nga peshqit gjatë procesit të përgatitjes për konsumim të tyre* [140, 141].

Neurotoksiciteti i MeHg u konstatua në toksicitetin kolektiv, që në shekullin e kaluar, në Minamata (Japoni). Personat e helmuar shfaqën çrregullime neurologjike të karakterizuara nga ataksi, çrregullime mendore dhe, në rastet më të rënda, paralizë e deri në humbje të jetës [142]. Edhe toksiciteti nga MeHg, në Irak (1971-1972) shfaqte simptomat kryesore të tipit *neurologjik: parestezi, ataksi, amaurosi, disartri, hipoacisi* dhe reduktim dëgjimi deri në humbjen e tij të plotë. U vëzhguan edhe *dridhjet, hipotension, reflekset anormale dhe hipotonia muskulare*. Edhe në këtë rast, fëmijët e ekspozuar kundrejt MeHg shfaqën ndjeshmëri më të lartë, duke shkaktuar *vonesë mendore të rëndë, hipotoni muskulare dhe arefleksi*. Pra, tek të dyja toksicitetet kolektive, simptomat kryesore ishin shqetësimet neurologjike [143].

3.4.1 Metabolizmi dhe kinematika e metilmërkurit MeHg

Metilmërkuri absorbohet lehtësisht nga trakti digjektiv dhe hyn në sistemin nervor qendror, pasi ka kaluar barrierën hematoencefalike, duke provokuar në këtë mënyrë shkatërrimin e qelizave nervore [144, 145]. Kalimi i metilmërkurit në brendësi të indeve realizohet nëpërmjet ndërmjetësimit nga konjugati i kristalinës së metilmërkurit, i cili kalon në brendësi të qelizave përmes një aminoacidi neutral mbajtës proteinik [146, 147].

Tek njeriu, 95% e MeHg merret nëpërmjet ushqimit dhe absorbohet nga trakti gastrointestinal [148, 149]. Pasi kalon në sistemin qarkullues, shpërndahet në të gjithë organizmin në intervale prej 1-2 ditësh [121]. Gjatë sistemit qarkullues rreth 90% e MeHg transportohet në brendësi të rruazave të kuqe në sajë të lidhjes me grupet e SH të hemoglobinës dhe 10% në plazmë. MeHg është në gjendje të kalojë lehtësisht barrierën hematoencefalike [150] dhe barrierën placentale nëpërmjet karries aminoacide [151, 152].

Në trup, pothuajse i gjithë MeHg ndodhet i lidhur me albuminën, me glutathionin (GSH) ose me L-Cys. Duhet theksuar se këto përbërje nuk absorbojnë njësoj MeHg në brendësi të organeve të ndryshme. Studime të ndryshme invitro dhe tek kafshët kanë treguar se kalimi i MeHg në brendësi të mëlçisë e mbi të gjitha, në brendësi të trurit rezulton më efikas se formacioni i përbërjeve MeHg-L-Cys [153, 154, 1]. Siç theksuam, në indet e peshqve MeHg ndodhet kryesisht në formën e përbërjeve MeHg-L-Cys, duke rritur në këtë mënyrë rrezikun e ndotjes nëpërmjet konsumit të peshkut [156]. Një pjesë e MeHg, e cila ka hyrë në tru, dimetillohet shpejt në formën inorganike Hg^{2+} .

Mekanizmat me të cilat MeHg shkakton neurotoksicitetin e tij nuk janë ende të qarta, por mendohet se janë të ndërthurura me aftësinë e kationit Hg^{2+} për t'u lidhur me grupet SH të enzimave [152]. Në figurën 3.1 tregohet, në mënyrë të skematizuar, kinematika e mërkurit dhe përbërjeve të tij.

Pasi grumbullohet në brendësi të sistemit nervor qendror, MeHg akumulohet për një kohë të gjatë duke shkaktuar disfunksione të rënda neurologjike [121, 154, 157, 158]. Ekspozimi me *doza të larta* të MeHg përcakton shqetësime ndijore, kufizim të shikueshmërisë, ataksi, por edhe humbje të jetës [43]. Ekspozimi me *doza të ulëta* shfaq këto simptoma: hipoestezi, ataksi, shqetësime të shqisave, dobësim të aftësive dëgjuese dhe pamore. Gjysmë-jeta e MeHg në gjak është 70 ditë për individët e rritur, 90 ditë për fëmijët dhe 46 ditë për gratë [159]. MeHg ekskretohet në rreth 90% nga jashtëqitjet dhe një pjesë minimale nga urina dhe djersa [160]. Ekskretimi i MeHg ndjek një cikël enterohepatik, paraprakisht dimetilimin në zorrë, duke ngadalësuar në këtë mënyrë procesin e eliminimit (fig. 3.1) [152, 160].

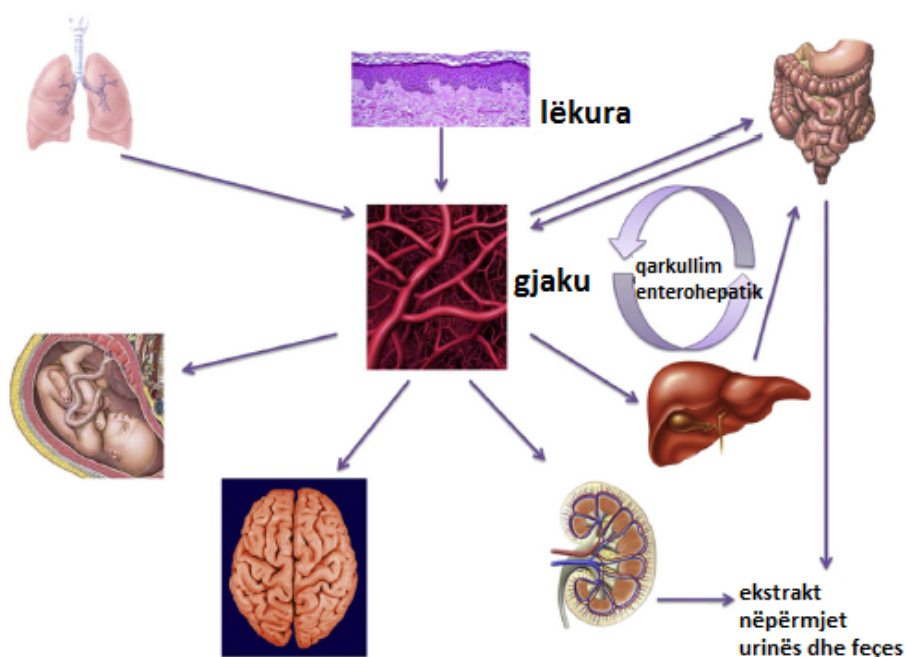


Figura 3.1: Metabolizmi, kinematika e mërkurit dhe përbërjeve të tij në organizëm

3.5 Ekspozimi i MeHg në fetus

Efektet e ekspozimit të MeHg në fetus janë çështje që duhen trajtuar me kujdes të madh, në veçanti, tek popullatat, që konsumojnë sasi të mëdha peshku dhe gjitarë ujorë [92, 95, 96, 97, 98]. Studimet në popullata të tilla tregojnë se, truri i fetusit në zhvillim është shumë i ndjeshëm ndaj metilmërkurit. Për më tepër përqëndrimi i metilmërkurit në gjakun e fetusit arrin vlerën afërsisht 1.6 herë më të lartë se sa tek nëna (me një rang: 1.03-2.23).

Në tabelën 3.1 është paraqitur përqëndrimi i mërkurit tek nënat në disa vende të ndryshme, ku konstatohet se gjaku i fetusit ka përqëndrim më të lartë të mërkurit se tek nënat (shih C_2/C_1). Kjo ndodh për shkak të transportit aktiv të metilmërkurit nëpërmjet placentës. Kështu që, fetuset janë klasifikuar si grupi që rrezikohet më shumë nga metilmërkuri [92, 97].

Gjithashtu, të sapolindurit dhe fëmijët mund të ekspozohen nga MeHg edhe nëpërmjet qumështit të nënës. Fëmijët e lindur nga nënat, të cilat kishin konsumuar peshk të ndotur, shfaqën në lindje anomali neurologjike, vonesë mendore dhe paralizë cerebrale, edhe pse vet nënat nuk shfaqnin efekte toksikimi. Nivelet e Hg të matura në flokët e këtyre fëmijëve ishin midis 10 dhe 100 ppm [145].

Tabela 3.1: Përqëndrimi i T-Hg tek nënat në disa vende në studim

Vendet në studim	Matjet e Hg	Numri mostrave	Përq. mes. në gjak (C_1)	Përq. mes. në kurriz (C_2)	Raporti (C_2/C_1)
Sevilja, Spanjë	T-Hg ($\mu g/L$)	24	6.23	6.43	1.03
Kinë	T-Hg ($\mu g/L$)	9	6.77	10.4	1.54
Groinlandë	T-Hg ($\mu g/L$)	178	16.8	35.6	2.12
Kebek, Kanada	T-Hg ($\mu g/L$)	92	0.48	0.52	1.08
Teheran, Iran	T-Hg ($\mu g/L$)	365	1.34	1.7	1.27
Fukuoka, Japoni	T-Hg ($\mu g/L$)	115	5.18	9.81	1.89
Stamboll, Turqi	T-Hg ($\mu g/L$)	143	0.38	0.5	1.32
Taipei, Tajvan	T-Hg ($\mu g/L$)	65	9.1	10	1.10
Solna, Suedi	T-Hg ($\mu g/L$)	98	0.73	1.4	1.92

Në territorin e Minamatës shumë fetuse të ekspozuara ndaj metilmërkurit nëpërmjet placentës, shfaqnin simptoma të ngjashme me paralizën cerebrale, ndërsa nënat e tyre kishin një manifestim të butë ose jo të helmimit [88]. Kjo ngjarje historike ishte e para, e cila tërhoqi vëmendjen në të gjithë botën për rrezikun e ekspozimit të *fetusit* kundrejt metilmërkurit. Epidemia tregoi se fetuset përbëjnë një grup me rrezik të lartë ndaj ekspozimit të metilmërkurit [90, 91, 92]. Për më tepër, metilmërkuri pasi kalon barrierën hematoencefalike, akumulohet më shumë në fetus, sesa tek nëna [91, 92, 90, 93].

Kapitulli 4

Spektrometria AA në përcaktimin e niveleve të mërkurit

4.1 Hyrje

Dukuria e absorbimit të energjisë nga atomet është njohur herët, qysh në fillim të shekullit XIX, gjatë studimit të vijave të errëta të spektrit të diellit. Por spektrometria e absorbimit atomik si metodë analitike për studimin e mostrave, është aplikuar shumë vonë, më 1955. Zhvillimi dhe përmirësimi i kësaj metode është i vrullshëm. Sot, spektrometria e absorbimit atomik është ndër metodat analitike më të përdorshme [161].

4.2 Spektrometria e Absorbimit Atomik (SAA)

SAA bazohet në dukurinë e absorbimit të rrezatimit nga atomet e elementeve që ndodhen në gjendje të gaztë. Studimet optike të kryera nga I. Njutoni dëshmuuan se drita e Diellit është e përbërë prej rrezatimeve me ngjyra, që fillon nga e kuqja e thellë e deri tek ngjyra vjollcë e errët. Kjo arrihet kur një rreze e hollë drite kalon nëpër një prizëm qelqi me bazë trekëndësh. Më vonë, u zhvillua analiza e rrezatimeve që japin trupa të ndryshëm, kur ndodhen në temperatura të larta, pra kur janë në një gjendje të veçantë, e cila konsiderohet si një gjendje e ngacmuar. Me studimin e rrezatimeve të gazeve të rralluara, u vu re se rrezatimet e tyre përmbajnë vetëm disa ngjyra të caktuara dhe spektri i rrezatimit në këto raste ishte diskret d.m.th gazet e ndryshme kanë spektrin e tyre karakteristik. Kjo nënkupton se nuk mund të gjenden kurrë dy gaze me të njëjtin spektër [162].

Pas zbulimit të madh të Maksuellit, mbi natyrën e dritës si valë elektromagnetike, përbërësit e spektrave të rrezatimit të gazeve të ndryshme u përcaktuan me anën e gjatësive të valëve. Këto spektra kanë gjatësi vale λ dhe frekuencë ν , të tillë që:

$$\lambda = cT = c \frac{1}{\nu} = \frac{c}{\nu} \quad (4.1)$$

ku c – është shpejtësia e përhapjes së dritës në boshllëk dhe T është perioda e lëkundjeve, përbërëse të dritës.

Analiza spektrale lindi si një metodë për të identifikuar llojin e elementit kimik mbi bazën e spektrit të tij specifik të përftuar, kur elementi është në gjendje të eksituar, p.sh. në rastet kur aplikohet një temperaturë e lartë. Aparatura që mundëson përcaktimin e spektrit të rrezatimit të elementëve quhet spektrometër i rrezatimit. Pothuajse në të njëjtën kohë me studimin e spektrave të rrezatimit të elementëve u gjet edhe fakti se, çdo element, kur mbi të bie drita e bardhë, absorbon vetëm ato përbërës spektral të dritës së bardhë, të cilat ai vet mund të rrezatojë.

Kjo do të thotë se drita e bardhë, mbasi del nga lënda, nuk ka ato përbërës që formojnë spektrin e këtij elementi. Pra, në spektrin e dritës së bardhë që del, ka vija të errëta, të cilat tregojnë absorbimin vetëm të përbërëseve që janë karakteristike për elementin. Ky proces quhet spektër i absorbimit.

Rregjistrimi i vijave spektrale të absorbimit përbën bazat e spektroskopisë së absorbimit atomik. Me metoda spektroskopike mund të regjistrojmë si spektrin e rrezatimit të një elementi, ashtu edhe spektrin e absorbimit, ku vijat spektrale kanë të njëjtën gjatësi vale. Intensiteti i rrezatimit nga atomet në gjendje të gaztë çon në kalime të tilla, nga gjendja bazë në gjendje të ngacmuara (zakonisht në nivelin e parë të ngacmimit). Shkalla e absorbimit të rrezatimit në SAA është në përpjestim të drejtë me numrin e atomeve në gjendjen bazë, ndërsa luhatjet e temperaturës së gazit ndikojnë shumë pak në procesin e absorbimit [163]. Edhe për absorbimin atomik vlen ligji i Lambert-Beerit, i cili shpreh lidhjen sasiore ndërmjet shkallës së absorbimit të rrezatimit dhe përqëndrimit të lëndës në tretësirën e mostrës që analizohet [164].

Për këtë, le të kemi një celulë (enë) qelqi me faqe plan-paralele, të mbushur me tretësirën e një lënde absorbuese dhe që përshkohet nga një rrezatim monokromatik (fig. 4.1). Gjatë kalimit nëpër tretësirë ndodh zvogëlimi i intensitetit të rrezatimit. Ky zvogëlim i intensitetit mund të ndodhë për këto arsye [162]:

- nga absorbimi prej molekulave të lëndës së tretur, I_a ,
- nga absorbimi prej molekulave të tretësit, I'_a ,
- nga shpërndarja e rrezatimit prej grimcave të ngurta, që mund të ndodhen pezull në tretësirë, I_{shp} ,
- nga pasqyrimi prej faqeve të celulës në sipërfaqet ndarëse qelq-ajër dhe qelq-lëng, I_p .

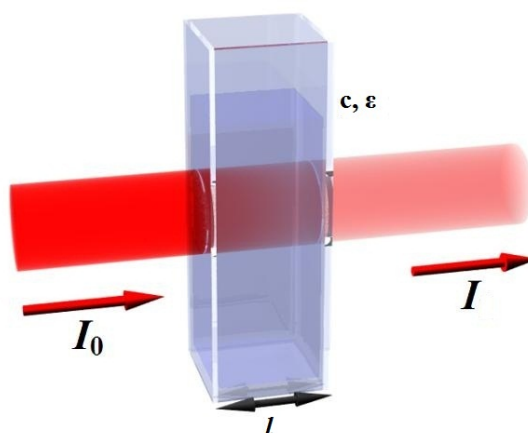


Figura 4.1: Kalimi i rrezatimit dritor në një tretësirë me lëndë absorbuese

Në qoftë se shënojmë me I_0 intensitetin e rrezatimit në hyrje të celulës me tretësirë dhe me I intensitetin në dalje të saj, atëherë ka vend barazimi:

$$I_0 = I + I_a + I'_a + I_{shp} + I_p \quad (4.2)$$

Vlerat e I_p janë shumë të vogla dhe mund të mos merren parasysh, ndërsa $I_{shp} = 0$ ndodh vetëm në tretësirat e kthjellta. Intensiteti i absorbimit nga molekulat e tretësit I'_a , është një madhësi konstante dhe mund të mos merret parasysh, sepse tretësi zgjidhet i tillë që ta ketë absorbimin sa më të vogël. Në këto kushte barazimi (4.2) do të thjeshtohet në formën:

$$I_0 = I + I_a \quad (4.3)$$

Prej këtu mund të gjendet intensiteti i absorbimit I_a :

$$I_a = I_0 - I \quad (4.4)$$

Si përfundim I_a nuk mund të matet drejtpërdrejt, por vetëm si diferencë ndërmjet dy intensiteteve I_0 dhe I [163]. Në qoftë se tufa e rrezatimit të vazhduar me intensitet I_0 , kalon nëpër celulën, që përmban atome të lira të elementit në gjendje të gaztë, atëherë intensiteti i absorbimit të rrezatimit do të paraqitet me këtë formulë:

$$I = I_0 \cdot e^{-KN} \quad (4.5)$$

ku:

I - është intensiteti i dritës së transmetuar,

N - është numri i atomeve të lëndës në gjendje të gaztë, që shkaktojnë absorbimin

K - është një konstante.

Vlerat e N janë në përpjestim të drejtë me gjatësinë e celulës l dhe me përqëndrimin e atomeve absorbuese në celulë. Ky i fundit në kushte atomizimi të riprodhueshme është në përpjestim të drejtë me përqëndrimin (C) të elementit në tretësirën e mostrës, pra ekuacioni (4.5) do të paraqitet:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon cl} \quad (4.6)$$

Nga ky ekuacion mund të gjejmë përshkueshmërinë (transmetancën T) dhe absorbancën (A):

$$\text{Përshkrueshmëria : } T = \frac{I}{I_0} = e^{-\varepsilon cl} \quad (4.7)$$

$$\text{Absorbanca : } A = -\log T = \varepsilon cl \quad (4.8)$$

ku: ε - është koeficienti i absorbimit atomik.

Në praktikë është e vështirë matja e saktë e I dhe I_0 , sepse kemi: absorbim të rrezatimit nga grimcat e lëndës së tretur, absorbim nga molekulat e tretësit, shpërhapje nga grimcat e ngurta ose nga molekulat e mëdha, etj. Prandaj, në vend të absorbancës teorike që jepet nga formula (4.8) gjendet një absorbancë eksperimentale:

$$A = -\log \frac{I_{tr}}{I_{PB}} \quad (4.9)$$

ku: I_{tr} është intensiteti i rrezatimit në dalje nga tretësira e mostrës dhe I_{PB} është intensiteti i rrezatimit në dalje nga tretësira e provës së bardhë [164]. Në praktikë, për të bërë matje me SAA, duhet të plotësohen dy kushte [165]:

1. Rrezatimi (emetuar nga burimi i aparatit dhe që kalon nëpër atomet në gjendje të gaztë të mostrës) duhet të ketë të njëjtën gjatësi vale me atë të vijës rezonuese të absorbimit të elementit që do të analizohet.
2. Gjerësia spektrale e rrezatimit të burimit duhet të jetë më e vogël sesa gjysma e gjerësisë spektrale të vijës absorbuese.

Kur nuk plotësohet kushti i parë, nuk ndodh absorbimi i rrezatimit, ndërsa, kur nuk plotësohet kushti i dytë, atëherë vetëm një pjesë e vogël e rrezatimit që kalon nëpër mostër absorbohet dhe, si rrjedhojë, ndryshimi midis $I_a = I_0 - I$ nuk mund të matet. Absorbimi atomik nga një lëndë e caktuar, që përbëhet nga grimca me aftësi absorbuese, është i mundshëm vetëm atëherë, kur atomet apo molekulat e lëndës gjenden në gjendjen bazë. [166]. Spektrat identifikues të elementëve sigurohen, kur atomet e tyre ndodhen në largësi të mëdha nga njëri-tjetri dhe kjo është arsyeja, pse për herë të parë këto spektra u verifikuan tek gazet e rralluara. Ky kusht, buron nga fakti se rrezatimi nga elementet bëhet kur elektronet e atomeve të tyre kalojnë nga një gjendje energjie, në një gjendje tjetër të mundshme.

Këto gjendje energjie të elektroneve të atomeve të hidrogjenit janë përshkruar për herë të parë nga Nils Bohri dhe më vonë janë shpjeguar në mënyrë më të plotë (pa hipoteza, siç kemi në teorinë e Bohrit) nga mekanika kuantike. Në mekanikën kuantike tregohet se elektronet e atomeve të veçuara, siç janë atomet e gazeve të rralluara, mund të marrin vlera diskrete, d.m.th. energjia e elektroneve mund të ndryshojë me hop nga një vlerë në tjetrën, por jo në mënyrë të vazhdueshme. Themë ndryshe se vlerat e energjisë së elektroneve formojnë një spektër diskret E_1, E_2, E_3, \dots që quhen nivele energjitike. Energjia e elektroneve është sa shuma e energjisë kinetike të lëvizjes së elektronit rreth bërthamës dhe të energjisë potenciale të bashkëveprimit të ngarkesave elektrike të elektroneve me ngarkesën e bërthamës. Që këtë arrijmë në konkluzionin se elektronet e atomeve kanë disa gjendje të mundshme, të lejuara, ku elektronet mund të ndodhen në disa shtresa, në largësi të caktuara nga bërthama. Gjendja ku elektroni ka energjinë më të vogël është gjendja bazë, gjendja më e qëndrueshme e atomit, kurse gjendjet

e tjera të lejuara i gjejmë për një kohë shumë të shkurtër, sepse elektronet kthehen përsëri në gjendjen bazë. Kalimi i elektroneve nga gjendja bazë, me energji E_0 , në një tërësi prej gjendjeve të ngacmuara me energji E_n , bëhet duke marrë energji nga jashtë, dhe ka vlerën:

$$\Delta E = E_n - E_0 \quad (4.10)$$

Kuptohet se këto vlera energjie kanë spektër diskret dhe mund të sigurohen nga absorbimi i energjisë termike, që shkaktohet nga rritja e temperaturës së atomeve të lëndës, por mund të shkaktohet edhe nga absorbimi i energjisë së dritës: apo në përgjithësi si rezultat i absorbimit të energjisë së valëve elektromagnetike. Sasia ΔE - quhet kuant (porcion energjie) dhe kur kjo sasi energjie merret nga valët elektromagnetike, quhet foton. Pra, kur atomi thith një foton, ai ngacmohet dhe kalon në një tërësi prej gjendjeve të ngacmuara dhe anasjelltas, kur ai kalon nga gjendja e ngacmuar në gjendjen bazë, ai rrezaton një kuant energjie $\Delta E = E_n - E_0$. Ideja e fotoneve është dhënë për herë të parë nga Albert Ajnshtajni. Kuant i energjisë që mbart fotoni ka vlerën $h\nu = \Delta E = E_n - E_0$, ku h është konstantja e Plankut dhe ν është frekuenca e fotonit, që shkakton ngacmimin e atomit. Ajnshtajni në vitin 1917 ka përshkruar në mënyrë të plotë proceset e kalimit të elektroneve në gjendje të ngacmuar, që ndodh si rezultat i absorbimit të fotoneve, si dhe të rrezatimit të fotoneve, kur atomi kthehet në nivelin bazë. Ajnshtajni ka treguar se proceset e absorbimit të energjisë nga atomet, kur ato kalojnë në gjendjet e ngacmuara (diskrete), si dhe të rrezatimit, kur atomet kthehen në gjendjen bazë, janë procese probabilitare. Gjithashtu ai ka përcaktuar edhe koeficientët e probabilitetit të këtyre kalimeve. Sipas teorisë së Ajnshtajnit, që atomet e një elementi të kalojnë në gjendje të ngacmuara ato duhet të ndodhen në një mjedis, ku ka fotone me energji të përshtatshme dhe numri i atomeve që ngacmohen në njësinë e kohës është :

$$\frac{\Delta N_n}{\Delta t} = B_{12}N_1\rho(\nu) = -\frac{dN_0}{dt} \quad (4.11)$$

ku:

$\frac{\Delta N_n}{\Delta t}$ - rritja e numrit të atomeve që kalojnë në gjendjet e ngacmuara me energji E_n ,

N_1 - shpreh numrin e atomeve që ndodhen në gjendjen bazë,

$\rho(\nu)$ - paraqet densitetin e energjisë së fushës elektromagnetike me frekuencën e nevojshme ν të kalimeve të atomeve në gjendje të ngacmuar dhe

B_{12} - është koeficienti i probabilitetit të kalimit të elektroneve të një elementi nga gjendja bazë në gjendjet e ngacmuara [167].

Që këtë arrijmë në përfundimin se, atomet e një elementi të çfarëdoshëm mund të kalojnë në gjendjet e tyre specifike të ngacmuara, vetëm kur absorbojnë rrezatime me një spektër të caktuar frekuencash, që është karakteristik vetëm për këtë element.

Pra, duke përcaktuar spektrin karakteristik të frekuencave të absorbuara nga atomet e një elementi, mund të bëjmë identifikimin e këtij elementi. Për këtë qëllim përdoren aparatet që quhen spektrometra të absorbimit atomik.

Gjatë emetimit të vijave spektrale ka rëndësi të bëhet identifikimi i niveleve energjitike, të cilat janë më të përshtatshme për matjet spektroskopike. Në këtë proces duhet veçuar *niveli rezonant* dhe *vijat rezonante*, të cilat kanë rëndësi të madhe në identifikimin e elementit përkatës [167]. Gjatësia e valës së rrezatimit që formohet gjatë kalimit të atomit, nga niveli i ngacmuar në atë themelor, quhet *vijë spektrale rezonante*. Vija të tilla, në spektroskopi kanë rëndësi për arsye të mundësisë së regjistrimit të tyre dhe, si të tilla, janë vija identifikimi. Vijat spektrale karakterizohen nga gjatësia e valës dhe intensiteti i tyre. Gjatësia e valës së rrezatimit për një kalim spektral varet nga vetitë e sistemit dhe përcaktohet nga ndryshimi i energjive midis dy gjendjeve të ngacmuara.

Intensiteti i vijave spektrale varet kryesisht nga probabiliteti i kalimit të atomeve nga një gjendje energjitike në një tjetër, si dhe nga numri i atomeve në gjendjet nga i cili mund të kryhet ky kalim. Probabiliteti i kalimeve varet vetëm nga cilësitë e atomeve të elementit dhe llogaritet sipas teorisë së mekanikës kuantike. Në teknikë, ngacmimi i atomit nga gjendja bazë (normale) në një gjendje të ngacmuar bëhet me metoda të ndryshme, si p.sh. termike, elektrike, rrezatimi etj. Nëse ngacmimi është bërë me rrugë termike, së pari duhet të vendoset një ekuilibër termik në sistem dhe pastaj të vlerësohet raporti i atomeve në dy gjendje, pra ndërmjet gjendjes së ngacmuar dhe gjendjes bazë. Këto raporte mund të përcaktohen sipas relacionit (4.12):

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} \times e^{-\frac{E_j - E_0}{kT}} \quad (4.12)$$

ku:

- N_j dhe N_0 janë përkatësisht numri i atomeve në gjendjen e ngacmuar me energji E_j dhe numri i atomeve në gjendjen bazë me energji E_0 .
- P_j dhe P_0 janë përkatësisht probabilitetet e gjendjes së ngacmuar dhe gjendjes bazë,
- E_j dhe E_0 janë përkatësisht energjitë e gjendjes së ngacmuar dhe gjendjes bazë,
- K është konstantja e Boltzmanit,
- T është temperatura absolute.

4.2.1 Kushtet e realizimit të spektrit të absorbimit të elementëve

Kushti i parë i realizimit të spektrit identifikues të një elementi është që atomet e tij të jenë të rralluara, në mënyrë që elektronet e atomit të bashkëveprojnë vetëm me bërthamën e këtij atomi. Por, tek trupat e ngurtë dhe të lëngjet, atomet janë shumë afër njëri-tjetrit. Në këto kushte, elektronet e një atomi bashkëveprojnë edhe me elektronet e atomeve fqinjë.

Kështu, energjia e tyre potenciale është e ndryshme në krahasim me rastin, kur atomet janë në gjendje të rralluar. Për të realizuar largimin e atomeve nga njëri-tjetri duhet që lëndën ta shndërrojmë në gjendje të gaztë. Kjo realizohet duke e rritur shumë temperaturën e lëndës që do të analizohet. Prandaj, në spektrometrinë e absorbimit atomik, lënda vendoset në flakën që prodhon spektrometri.

Së dyti, në këtë flakë, me temperaturë të lartë, ka në sasi të mëdha (me densitet të madh $\rho(\nu)$) fotone me frekuenca të valëve elektromagnetike që nevojiten për të shkaktuar absorbimin e tyre dhe për të kaluar atomet e elementit në gjendjet e ngacmuara, të nevojshme për identifikim. Prandaj spektrometria me flakë është një teknikë shumë e përdorshme për identifikimin e elementëve të ndryshëm.

Si përfundim mund të themi se duke përcaktuar spektrin e absorbimit nga mostra mund të identifikojmë elementin, të cilit i përket ky spektër. Kështu, në qoftë se marrim një mostër për të analizuar nëse ajo ka një element të caktuar, p.sh. *mërkur*, atëherë lënda vendoset në flakën e spektrometrit dhe vërehet nëse ka absorbim ose jo të rrezatimit në vijat spektrale karakteristike të këtij elementi ose jo. Absorbimi atomik i rrezatimit ndodh si rezultat i thithjes së një fotoni nga elektronet që ndodhen në shtresat e jashtme elektronike. Kjo ndodh për arsye se elektronet e shtresave të brendshme elektronike bashkëveprojnë fort me bërthamën dhe janë “të mbërthyer” në këto shtresa. Elektronet që ndodhen në shtresat e jashtme bashkëveprojnë më dobët me bërthamën e atomit dhe ato mund të kalojnë nga një gjendje energjie në një tjetër dhe mund të ndodh që elektronet mund të dalin jashtë atomit. Elektronet e shtresave të jashtme përcaktojnë cilësitë fizike dhe kimike të elementëve, si dhe krijojnë lidhjet kimike, prandaj edhe quhen elektrone të valencës [168].

4.2.2 Përparësitë e analizave kimike me SAA

SAA është një ndër metodat më të përdorshme në praktikën analitike. Sot ajo përdoret për analizën sasiore të shumicës së metaleve të tabelës periodike të elementeve. Me SAA mund të përcaktohen rreth 70 elemente, por përparësi të veçanta ajo paraqet për rreth 30-35 metale. Ndër përparësitë kryesore që paraqet SAA, mund të përmendim [169]:

- (i.) *Ndjeshmëri e lartë*: janë të zakonshme përcaktimet e drejtpërdrejta të niveleve mg/L (ppm) në teknikën me flakë dhe në teknikat pa flakë në nivelet $\mu\text{g}/\text{L}$ (ppb).
- (ii.) *Përzgjedhshmëri shumë e mirë*: zakonisht, përcaktimi i një elementi bëhet drejtpërdrejt në prani të gjithë përbërësve të tjerë të mostrës. Analizat kimike, përgjithësisht, nuk paraqesin interferenca, por, edhe ato interferencat që ekzistojnë, njihen mirë dhe mund të kapërcehen me lehtësi.
- (iii.) *Rendiment i lartë*: SAA është një teknikë e shpejtë, në veçanti, për analizat me flakë.

Matjet, gjithashtu, janë lehtësisht të automatizueshme.

- (iv.) *Thjeshtësia në përdorim*: ka metodika standarde për përcaktimet e *metaleve* në mostra me natyrë nga më të ndryshmet. Kërkohet pak ose aspak përgatitje e mostrave për analizë, përveç stadi të paratrajtit (kalimit të mostrës në tretësirë).
- (v.) *Përpikmëri e analizës*: SAA është një metodë e mirë për përcaktimet deri në nivelet *mikro* dhe *gjurmë*, por ajo është e kënaqshme edhe për përcaktimet e përbërësve në nivele *gjysmëmakro*.
- (vi.) *Vëllimi i vogël i mostrës*: Vëllimi i nevojshëm për analiza kimike është i vogël, 1-2 ml për analizat me flakë dhe vetëm disa *mikrolitra* për analizat me teknikën e AET.
- (vii.) SAA ka gjetur përdorime shumë të gjera në analizat e mostrave mjedisore, *të ujërave, tokave, bimëve dhe prodhimeve ushqimore*, në analizat *klinike*, analizat e *aliazheve metalike, mostrave gjeologjike*, etj. [170]

4.3 Aparatura (Spektrofotometri AA Monokromatik)

Spektrofotometrat e absorbimit atomik kanë skema të ngjashme me spektrofotometrat e zakonshëm që përdoren për matje të absorbimit molekular në zonën UV-VIS. Në figurën 4.2 janë treguar aparatet SAA, kurse në figurën 4.3 janë paraqitur skematikisht pjesët kryesore të një aparati të SAA. Në spektrofotometrin AA monoatomik, burimi emeton vetëm një rrezatim karakteristik (afërsisht monokromatik) të elementit që interesohemi për analizë.



Figura 4.2: Spektrofotometër AA Monokromatik

Mostra atomizohet nga djegia në flakë ose nga një pajisje me funksion analog me flakën. Në rastin e flakës, solucioni i mostrës fillimisht pluhuroset dhe shpërhapet në flakë. Këtu atomet absorbojnë rrezatimin e emetuar nga burimi. Sinjali dritor në dalje të flakës kalon nëpërmjet monokromatorit, i cili eliminon rrezatimet për të cilat nuk interesohemi për analizë dhe lejon kalimin e rrezatimit të elementit që analizohet. Së fundi, rrezatimi monokromatik kalon në detektor (zakonisht është një tub fotoshumëzues), i cili prodhon një rrymë elektrike proporcionale me intensitetin e rrezatimit.

Rryma elektrike transformohet në tension duke u përforcuar dhe sinjali që përftohet shprehet në trajtë numerike në një ekran.

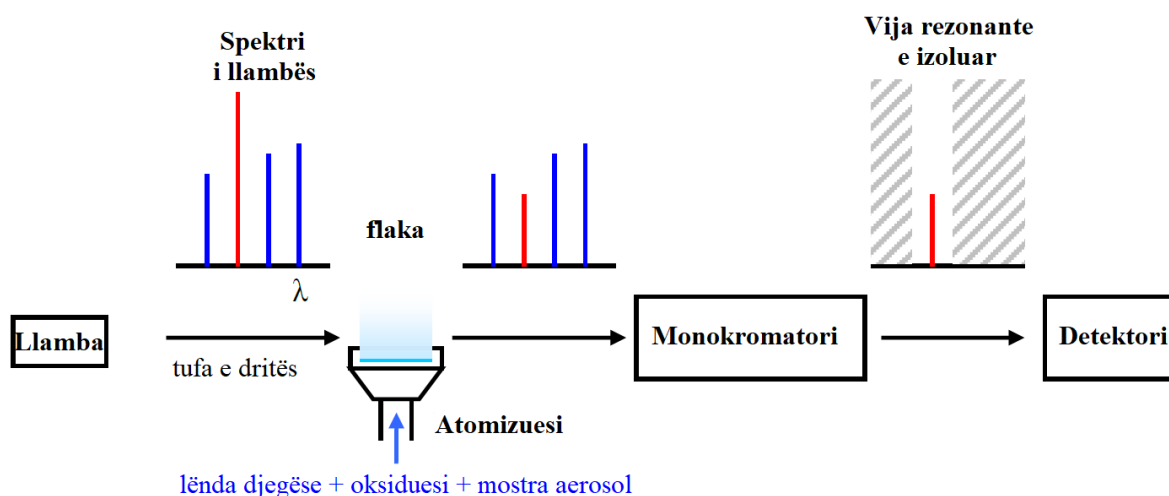


Figura 4.3: Pjesët e një aparati të SAA dhe funksioni i tyre

4.3.1 Burimet e rrezatimit në aparaturat SAA

Në praktikë të gjithë spektrofotometrat e AA realizojnë analiza sasiore, për të cilën nuk nevojitet regjistrimi i një spektri. Kjo është *arsyeja e parë* për të cilën nuk nevojitet një llambë që emeton në të gjithë fushën spektrale, por vetëm një burim, i cili është në gjendje të gjenerojë vija spektrale karakteristike të elementit që do të analizohet në mostër. *Arsyeja e dytë* është se, duke përdorur një burim me spektër të vazhduar, në shumicën e rasteve, sasia e energjisë së absorbuar nga mostra rezulton të jetë më e ulët në krahasim me atë të emetuar nga llamba. Në këtë mënyrë është tepër e vështirë për të përftuar konkluzione me saktësi të lartë. Kështu që, është e domosdoshme prania e një rrezatimi më monokromatik dhe kjo arrihet duke përdorur një burim, i cili është në gjendje të emetojë spektër me vija. Rrezatimet e emetuara duhet të kenë një intensitet të lartë, për të kompensuar dispersionin e energjisë që ndodh në sistemin optik (pasqyrë dhe monokromator) [171].

Llojet e burimeve të përdorura janë kryesisht:

1. Llamba me katodë zgavër (HCL)
2. Llamba me shkarkesa elektrike në gaz
3. Llamba me shkarkim në radiofrekuenca (LED)

Të gjitha bazohen në parimin e ngacmimit të përshtatshëm të atomeve të elementit që do të analizohet. Kjo realizohet duke përdorur valë me gjatësi karakteristike (vija spektrale) të elementit që studiohet. Këto valë absorbohen nga elementi i mostrës, kur ndodhet në gjendjen atomike në atomizues dhe si i tillë është kur digjet elementi në flakë.

4.3.1.1 Llambat me katodë zgavër (Hollow Cathode Lamp, HCL)

Kjo llambë, shumë e përhapur në teknikat eksperimentale, është e përbërë nga një katodë në formë zgavre, e cila është e përgatitur nga i njëjti element me atë do të analizohet në mostër ose nga një përbërje kimike e tij. Llamba është prej qelqi me një dritare prej kuarci, transparente ndaj rrezatimit, ndërsa në brendësi të llambës ka gaz inert (*neon* ose *argon*) (fig. 4.4) [171].



Figura 4.4: Llamba me katodë zgavër (HCL)

Proceset e rrezatimit të energjisë në llambën me katodë zgavër tregohen në figurën 4.5. Kur zbatohet një diferencë potenciali midis elektrodave, ndodh jonizimi i pjesëshëm i gazit inert (p.sh Ar ose Ne). Jonet pozitive, të përshpejtuara nga fusha elektrike, godasin katodën duke shkaktuar shkëputjen e atomeve nga sipërfaqja e katodës. Një fenomen i tillë, që quhet "*sputtering*",

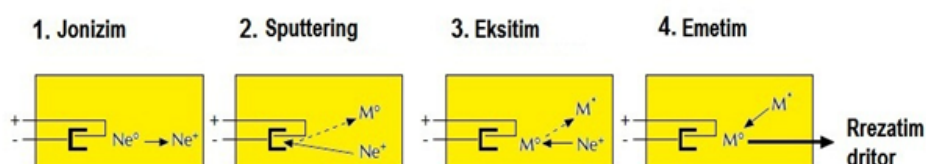


Figura 4.5: Proceset e rrezatimit të energjisë rrezatuese në një llambë HCL

Ne^0 = atome të neonit; Ne^+ = jone pozitive të neonit; M^0 = atome të metalit në gjendjen bazë; M^* = atomet e metalit në gjendje të ngacmuar; $h\nu$ = energji e fotonit

shkakton formimin e atomeve në gjendje të gaztë, të cilët, duke u goditur me atomet e gazit inert, rrezatojnë një foton $h\nu$ dhe kalojnë në gjendjen bazë. Sot përdoren dy lloje llambash me katodë zgavër:

1. *Llambë me një element*, me të cilat mund të kryhet analiza e një elementi të vetëm nga mostra në studim.
2. *Llambë me shumë elemente*, me të cilat është e mundur të analizohen më shumë se një element nga mostra në studim.

Katodat e këtyre llambave kanë atome të shumë elementeve në lidhje kimike me njëri-tjetrin. Këto llamba janë më të përhapura se të parat, sepse mundësojnë një farë kursimi, por sjellin një ulje të ndjeshmërisë në krahasim me llambat me një element; gjithashtu, ato ndonjëherë shoqërohen me probleme të mbivendosjes së vijave spektrale: kjo mund të shkaktojë dëmtimin e analizës së gjurmëve (pra në limitin e tregueshmërisë). Llambat me një element janë të përshtatshme për analizën e një elementi të vetëm si dhe për ato analiza që kërkojnë ndjeshmëri të lartë. Problemi më i madh konstruktiv i llambave HCL, jo i zgjidhur plotësisht, qëndron në largimin e gazeve inorganike (H_2 dhe O_2) nga brendësia e llambës. Gjatë avullimit, kemi gjithashtu dhe çlirim të H_2 dhe O_2 , të cilët ndotin spektrin e rrezatimit të elementit të pranishëm në katodë. Llambat HCL janë më të përdorshmet për të gjithë elementët. Konstatohen probleme për llambat e elementeve të paqëndrueshëm (As, Se, Cd), të cilat kanë jetëgjatësi të shkurtër dhe intensitet të ulët emetimi.

Nga këndvështrimi analitik, është e rëndësishme që detektori i aparatit të veçojë vetëm intensitetin e rrezatimit të elementit që na intereson dhe jo atë që gjenerohet në mënyrë të pashmagshme nga flaka [171].

4.3.1.2 Llambat me shkarkesë elektrike në gaz

Këto llamba janë të përbëra nga një “balonë” prej qelqi, në të cilën është vendosur metali së bashku me dy elektrodën. Kur zbatohet një diferencë potenciali e caktuar midis dy elektrodave, lind një shkarkesë elektrike, e cila shkakton avullimin e metalit, duke kaluar atomet në gjendje të ngacmuar. Kur atomet nga gjendja e ngacmuar, kthehen në gjendjen bazë, emetojnë vija spektrale. Këto llamba përdoren në të kaluarën për përcaktimin e: Hg, Zn, Tl dhe metaleve alkaline. Aktualisht, me përmirësimin e teknikave, ato po zëvendësohen me llambat me katodë zgavër. Këto llamba janë më të mira krahasuar me llambat me katodë zgavër, në lidhje me përcaktimin e rubidiumit dhe ceziut.

4.3.1.3 Llambat LED

Llamba (LED) është një diodë gjysmëpërçuese me një kalim p-n që gjeneron dritë. Kjo e fundit ka në përbërje një llambë kuarci të mbërthyer, e cila përmban elementin që do të analizohet (ose një prej kripërave të këtij elementi). Energjia e gjeneruar nga llamba LED avullon elementin duke ngacmuar atomet e tij. Këta të fundit emetojnë spektrin karakteristik me një intensitet më të lartë se ai i gjeneruar nga llambat me katodë zgavër (HCL). Meqenëse japin një intensitet më të lartë se llambat HCL, ato kanë një saktësi më të mirë, limit të përcaktimit më të ulët dhe të dhëna më të mira në brezin e largët të vijave në rrezatimin UV. Gjithashtu këto llamba kanë jetëgjatësi më të lartë.

Për elemente të tillë si As, Ge, dhe P, kanë ndjeshmëri të lartë, pra një limit të përcaktimit tepër të ulët. Sot këto llamba përdoren për elementet si: Sb, Al, As, Bi, Cd, Cs, Ge, Pb, Hg, P, K, Rb, Se, Te, Sn, Ti, dhe Zn. Aparatura për llambat LED përmban, përveç një sistemi që ushqen llambën, edhe një pajisje që rregullon intensitetin e rrymës elektrike [171].

4.3.2 Atomizuesi me flakë

Sistemi më i zakonshëm për të atomizuar mostrat e elementeve, që duhen analizuar, realizohet me flakën e krijuar. Në flakë shpërhapet solucioni i mostrës në studim.

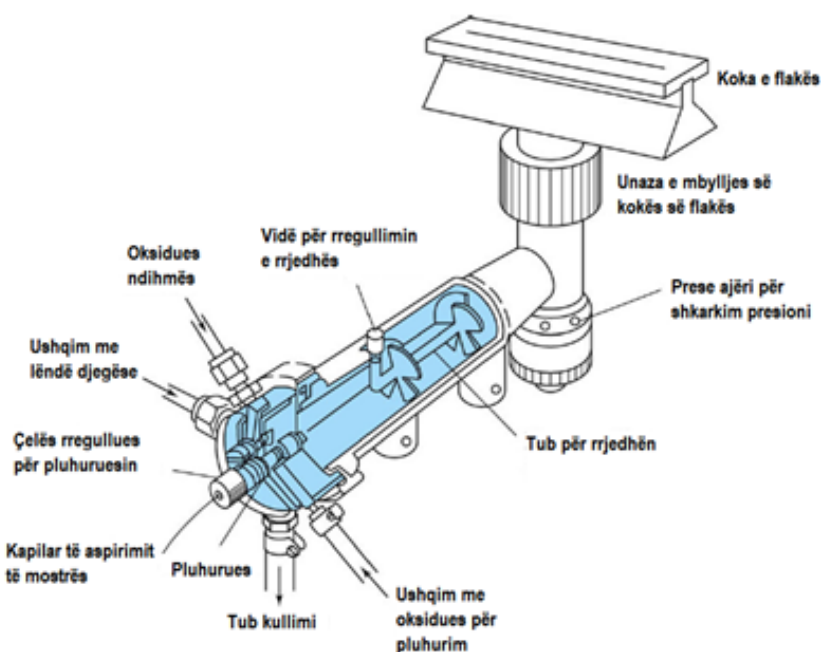


Figura 4.6: Aparat Perkin-Elmer me parapërzierje të rrjedhjeve laminare

Mostra (lënda e së cilës është tretur në solucion) thithet nëpërmjet pluhuruesit, transformohet në aerosol dhe pastaj spërkat dhomën e parapërzierjes. Në dhomë përzihet me gazin e djegshëm dhe agjentin oksidues. Më pas djegia dhe atomizimi ndodhin në kokën e aparatit djegës. Flaka shërben edhe si gaz transportues për pluhuruesin dhe ka dy hyrje: një hyrje në dhomën e parapërzierjes dhe një në pluhurues. Në dhomën e parapërzierjes një pajisje e posaçme kërkon të shkatërrojë pikat e mëdha të solucionit. Në përgjithësi, kjo pajisje është e ndryshme në varësi të gazit të djegshëm që përdoret dhe të llojit të matricës së mostrës që analizohet. Shpejtësia me të cilën pluhuruesi absorbon solucionin është e rregullueshme dhe përgatitet me kujdes për të arritur ndjeshmëri maksimale [172].

4.3.2.1 Llojet e flakëve

Kur një mostër pluhuroset, ajo dërgohet në një flakë. Në zonën e djegies primare, e lokalizuar në majën e flakës, solventi avullon. Grimcat e ngurta, përfundimisht të ndara, vendosen në një zonë midis flakës, që quhet rajon interzonal. Këtu, në pjesën më të nxehtë të flakës, nga grimcat e ngurta formohen atome në gjendje të gaztë dhe jone elementare. Në këtë rajon verifikohet dhe ngacmimi i spektrave të emetimit atomik. Së fundi, atomet dhe jonet kalojnë në pjesën e jashtme ose në zonën e djegies dytësore, ku ndodh oksidimi përpara se produktet e atomizimit të shpërndahen në atmosferë. Edhe pse shpejtësia e përzierjes lëndë djegëse/oksidues nëpërmjet flakës është e lartë, vetëm një pjesë e mostrës hyn në proces; në të vërtetë, një flakë nuk është një atomizues shumë efikas. Në tabelën 4.1 janë listuar lëndët djegëse, oksiduesit e aplikuar në spektrometrinë me flakë, si dhe temperaturat në secilën përzierje [171, 172].

Tabela 4.1: Llojet e flakëve dhe temperaturat e tyre

Lloji i flakës	Temperatura
Ajër – metan	1875°C
Ajër – gaz	1700 – 1900°C
Ajër – hidrogjen	2000 – 2050°C
Ajër – acetilen	2125 – 2400°C
Protoksid azoti – acetilen	2600 – 2800°C

4.3.3 Monokromatori

Pjesa më e rëndësishme e sistemit optik, që do të realizojë njohjen e rrezatimit është monokromatori, i cili duhet “të pastrojë” spektrin e ardhur nga flaka për ta kaluar tek detektori (fig. 4.7).

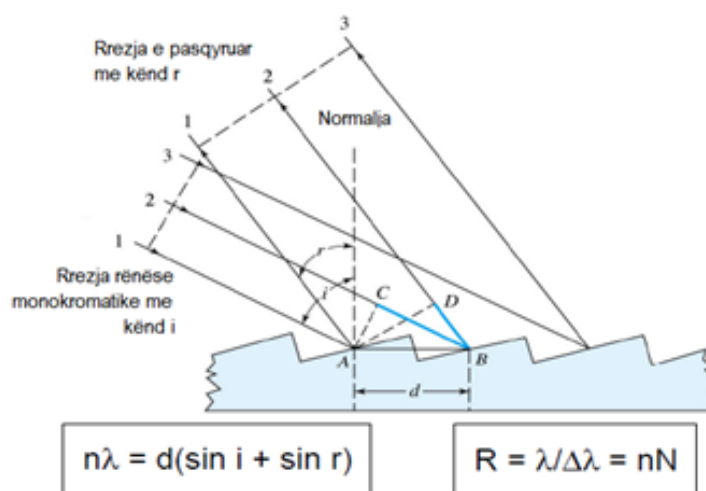


Figura 4.7: Monokromatori – Ndarës i gjatësive të valës

Monokromatori është një rrjetë difraksioni me dispersion të lartë, me fuqi dispersioni 0.1nm/mm. Zakonisht, në pajisjet e saktësisë përdoren dy lloje: i pari analizon spektrin në zonën UV dhe i dyti në zonën e rrezatimit të dukshëm. Në këtë mënyrë sigurohet humbje e vogël e energjisë së rrezatimit, sidomos në skajet e spektrit të rrezatimit.

4.3.4 Detektori i SAA

Detektorët optikë janë pajisje që kapin flukset e dritës dhe përcaktojnë (me anën e pajisjeve të caktuara elektronike) madhësitë energjitike që karakterizojnë këto flukse, si dhe shpërndarjen e kësaj energjie sipas gjatësive të valës. Detektorët optikë e shndërrojnë fluksin rënës të dritës në rrymë elektrike të matshme. Në ato raste, kur kemi të bëjmë me flukse të dobëta të dritës, sasia e mbartësve të rrymës që gjenerohen është e vogël, prandaj lind nevoja e shumëzimit të tyre dhe në vijim ato përshpejtohen në fusha të caktuara elektrike. Rryma, që përftohet kështu në një qark të përshtatshëm elektrik, matet dhe, me anën e saj, vlerësohet fluksi i dritës rënëse dhe karakteristikat e tij [173].

Cilësitë e mira të një detektori optik përcaktohen me anën e disa parametrave:

Reagueshmëria (R), që përcaktohet si raport i vlerës efektive të tensionit në dalje të detektorit ndaj vlerës mesatare të fuqisë së rrezatimit që bie mbi detektor. Një nga veçoritë që përcakton reagueshmërinë e një detektori kuantik është “*efektiviteti kuantik*” që përcaktohet nga numri i fotoelektroneve që krijohen për çdo kuant drite që bie mbi të. Reagueshmëria e detektorëve varet nga gjatësia e valës së rrezatimit që bie mbi të. Reagueshmëria spektrale R_λ përcaktohet si raport i vlerës efektive të tensionit në dalje të detektorit ndaj vlerës mesatare të fuqisë së rrezatimit, që mbart një gjatësi e caktuar vale të këtij rrezatimi që bie mbi detektor [173].

Koeficienti i ekuivalencës së rrezatimit ndaj zhurmës (H), shpreh densitetin minimal të fluksit të rrezatimit që bie mbi detektor, në mënyrë që të sigurojë një raport sinjal-zhurmë të barabartë me 1 dhe shprehet në $\frac{wat}{cm^2 \cdot \sqrt{Hz}}$ [173].

Detektueshmëria (D^*), shpreh raportin sinjal-zhurmë që jep detektori dhe që shkaktohet nga fluksi prej një njësi të rrezatimit rënës. Detektueshmëria është normuar ndaj njësisë së sipërfaqes, ku bie fluksi si edhe ndaj njësisë së bandës së frekuencave të rrezatimit. Ky koeficient shprehet në $\frac{cm \cdot Hz}{wat}$ [173].

Detektorët e përdorur në absorbimin atomik janë kryesisht tuba fotoshumëzues, të cilët, duke u bazuar mbi efektin fotoelektrik të përforcuar siç duhet, japin në dalje të tyre një sinjal të fortë elektrik (fig. 4.8). Vlera e sinjalit elektrik është në përpjestim të drejtë me intensitetin e rrezatimit rënës në pajisje. Një fotoshumëzues i mirë mund të mat intensitetin e ndriçueshmërisë në intervalin nga $10^{-6} - 10^{-11} lumen$, duke dhënë në dalje një rrymë elektrike maksimale prej $10\mu A$ [173].

Vlera e kësaj rryme na jep mundësinë të gjejmë numrin e fotoneve që bien mbi katodën e fotoshumëzuesit, pra na jep mundësinë të gjejmë intensitetin e rrezatimit. Duke përcaktuar intensitetin e rrezatimit, mund të gjejmë numrin e atomeve të elementit të identifikuar në spektrometër, d.m.th. përqëndrimin e atomeve të një elementi që ndodhet në një mostër që analizohet me anë të spektrometrit të absorbimit atomik. Përfundimisht themi se detektorët e rrezatimit na lejojnë të bëjmë vlerësimin sasior të pranisë së një elementi në një mostër.

Në varësi të llojit të materialit me të cilën është e përbërë katoda, fotoshumëzuesi mund të jetë më i ndjeshëm vetëm për zona të përcaktuara të spektrit. Në pajisjet që përdoren sot, fotoshumëzuesit japin të dhëna shumë të mira mbi të gjitha intervalet spektrale, në të cilat zbatohet spektrofotometria e absorbimit atomik.

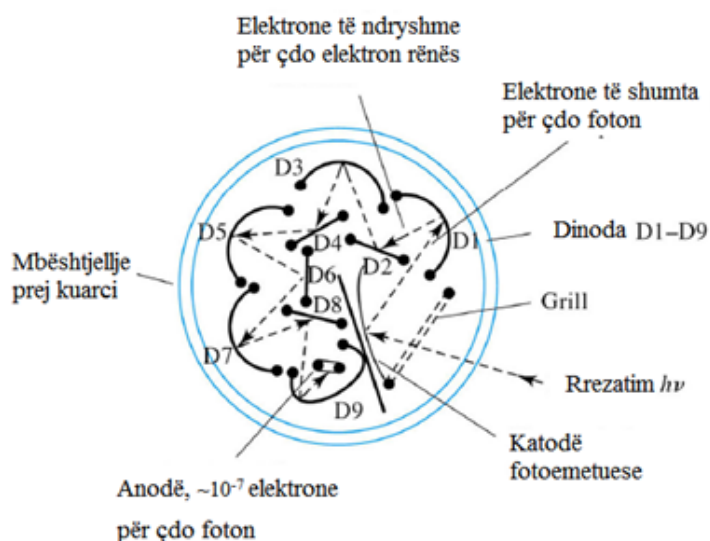


Figura 4.8: Detektori – tub fotoshumëzues

4.3.5 Sistemet e leximit të sinjalit

Sinjali në dalje të fotoshumëzuesit përbëhet nga një impuls i rrymës së vazhduar proporcionale me intensitetin e rrezatimit në frekuencën e rezonancës së veçuar nga monokromatori. Kur rrezatimi dritor i emetuar nga llamba kalon përmes mostrës së atomizuar, procesi i absorbimit atomik e zvogëlon intensitetin e valëve të rezonancës (fig. 4.9).

Nëpërmjet një përforcuesi dhe një pajisjeje digjitale, me përforcim nga 0 në 100, sinjali në dalje “përkthehet” në numra në ekran. Në mungesë të mostrës (në çastin fillestar) vlera e sinjalit është e barabartë me 100. Me vendosjen e mostrës (në një çast të dytë të kohës) vlera e sinjalit do të zvogëlohet dhe do të regjistrojë transmetancën (T%), e cila është proporcionale me zvogëlimin e sinjalit.

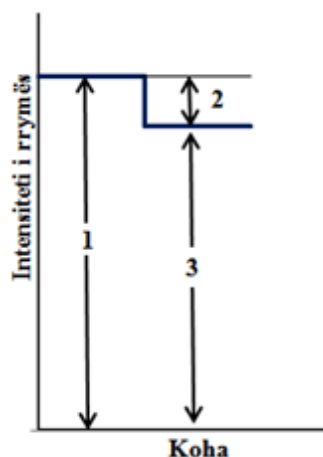


Figura 4.9: Intensiteti i sinjalit në dalje të fotoshumëzuesit (varësia ideale)

(1. Intensiteti i rrymës proporcionale me intensitetin e brezit të rezonancës së emetuar nga llamba. 2. Zvogëlimi i intensitetit për shkak të absorbimit atomik. 3. Intensiteti i rrymës rezultante.)

Më pas, një sistem digital logaritmik e transformon transmetancën ($T\%$) në absorbancë (A). Këto dy madhësi lidhen më anë të ekuacionit [173]:

$$A = 2 - \log T\% \quad (4.13)$$

Në realitet, ky sistem paraqet probleme në rastin e rrymës së vazhduar në dalje të fotoshumëzuesit, sepse janë të pranishëm përbërëset interferuese shtesë të rrymës. Kryesisht, bëhet fjalë për rrymën që rrjedh në çdo rast nga fotoshumëzuesi edhe në mungesë të burimit të rrezatimit. Kjo rrymë mund të gjenerohet nga një tjetër rrezatim që arrin tek detektori (drita e emetuar nga flaka ose drita e mjedisit përreth). Rryma interferuese e padëshiruar eliminohet me metoda elektronike. Kështu që, përforcuesi elektronik vlerëson vetëm përbërëset e moduluara dhe largon ato të vazhduara. Sinjali elektrik që vjen nga detektori është i ndryshueshëm, prandaj trajtohet elektronikisht përpara se të dalë në ekran [173].

4.4 Teknikat për analizat e veçanta

4.4.1 Spektrometria e absorbimit atomik me flakë (FAAS)

Spektrometria e absorbimit atomik me flakë përdoret për të avulluar solventin dhe për të shpërbërë mostrën në atomet. Kur rrezatimi, që vjen nga një llambë me katodë zgavër (e përzgjedhur në bazë të elementit që do të analizohet) kalon nëpërmjet resë atomike, atomet që do të analizohen absorbojnë rrezatimin. Ky absorbim matet nëpërmjet një detektor dhe llogaritet përqëndrimi i këtij elementi në mostër (fig. 4.10). Përdorimi i flakës limiton temperaturën e eksitimit të arritur nga një mostër në një maksimum prej $2600^{\circ}C$ (me flakë N_2O /acetilen).

Për shumë element, kjo flakë është e pranueshme. Përshebull, përbërjet e metaleve alkaline dhe shumë metale të rënda si plumbi, kadmiumi dhe metalet si magnezi dhe nikeli, atomizohen me një eficiencë të mirë me të dy llojet e flakave, me një limit përcaktueshmërie të rendit subppm.

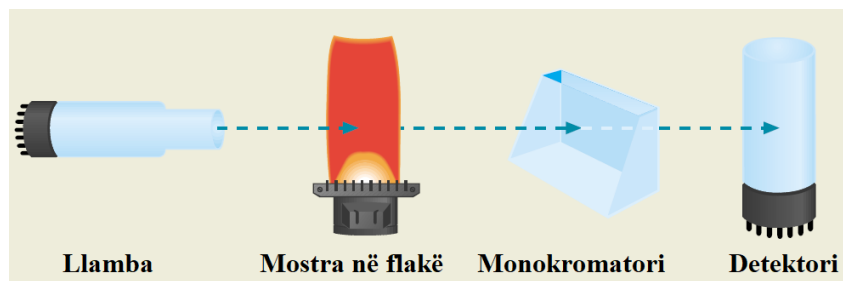


Figura 4.10: Skema e FAAS

Tabela 4.2: Përparësitë dhe limitet e teknikës FAAS

Përparësitë e teknikës FAAS	Limitet e teknikës FAAS
Teknikë e lehtë në përdorim	Kufij të moderuar të zbulimit
Teknikë e shpejtë	Kufizime për elementet
Kosto e ulët	1-10 elemente për përcaktim
Interferenca relativisht të pakta	No screening ability
Instrument shumë kompakt	
Performancë e mirë	

4.4.2 Spektrometria e absorbimit atomik me furrë grafite (GFAAS)

Kjo teknikë është në mënyrë esenciale e njëjtë me teknikën FAAS, përveçse flaka është zëvendësuar nga një tub i vogël grafiti, i cili nxehet elektrikisht deri në temperaturën 3000°C për të krijuar re atomike (fig. 4.11).

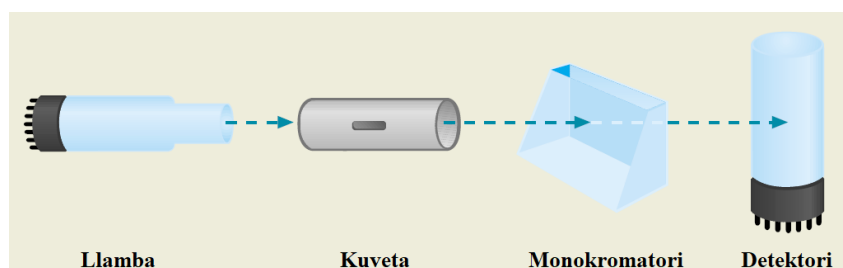


Figura 4.11: Skema e GFAAS

Densiteti i lartë i atomeve dhe koha e gjatë e qëndrimit në tub përmirësojnë limitet e përcaktueshmërisë së GFAAS deri në 1000 herë në lidhje me teknikën FAAS.

Kjo përcaktueshmëri arrin deri në nivelet sub-ppb. Megjithatë, për shkak të kufizueshmërisë së temperaturës dhe të përdorimit të kuvetës prej grafiti, performanca e elementeve refraktar (të fortë) është ende disi e kufizuar [175].

Tabela 4.3: Përparësitë dhe limitet e teknikës GFAAS

Përparësitë e teknikës GFAAS	Limitet e teknikës GFAAS
Përcaktueshmëri e mirë	Koha e gjatë e analizës
Mjaftojnë mostra me përmasa të vogla	Interferenca kimike
Çmim i moderuar	1-6 elemente për përcaktim
Instrument shumë kompakt	Interval dinamik i kufizuar
Interferenca të pakta	

4.4.3 Spektrometria e masës me induktivitet të kombinuar (ICP/MS)

ICP-MS është teknikë analitike e spektrometrisë së masës e përdorur për analizimin e elementeve gjurmë. ICP-MS shfrytëzon të njëjtin lloj burimi ICP, siç është përdorur për ICP/ES. Para matjes me anë të metodës ICP-MS, është i nevojshëm largimi total i substancave organike në mostra. Në mënyrë të thjeshtë skematike në figurën 4.12 paraqitet një skemë e ICP/MS.

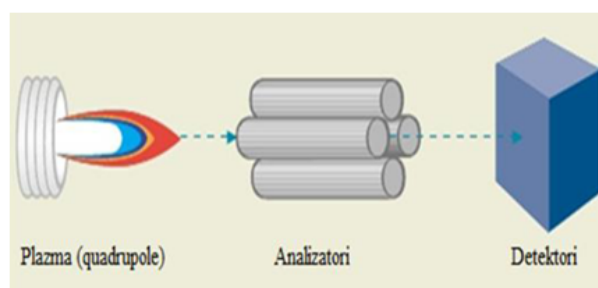


Figura 4.12: Skema e ICP/MS

Në teknikën ICP/MS, jonet e mostrës (materialit që analizohet) formohen në ICP dhe dërgohen nëpërmjet një masspektrometri, ku ata ndahen sipas raportit të tyre masë/ngarkesë (m/e). Numri i joneve të çdo fraksioni m/e të mostrës maten dhe rezultatet e përfuturara përdoren për vlerësim sasior dhe cilësor. Shumica e sistemeve të ICP/MS përdorin spektrometrin e masës dhe analizatorin kuadrupole, i cili skanon shumë shpejt vlerën e masës. Shumica e analizimeve të kryera nga përdorimi i ICP-MS janë sasiore. Nga përdorimi i paketave të programeve (softve) për analizë të mostrave, mund të analizohen 80 elementë, në rreth 3 minuta dhe merren të dhënat gjysmë sasiore, zakonisht në $\pm 30\%$ të vlerave sasiore. Teknika e ICP/MS ka gjetur zbatim në mostrat mjedisore dhe në mjekësi. ICP/MS përdoret gjithashtu për të matur izotope të çdo elementi. Në laboratorë më të sofistikuara matet dhe raporti mes izotopeve të një elementi.

Avantazhet e përdorimit të teknikës së ICP/MS, (përveç kostos të lartë) mund të përmblihen në disa pika: (i.) limiti i detektimit të instrumentit është nën nivelin ppt (pjesë për trilion) për shumë elemente të sistemit periodik; (ii.) produktiviteti më i madh se çdo teknikë tjetër; (iii.) analiza izotopike mund të realizohet me lehtësi [175].

4.4.4 Spektrometria e absorbimit atomik për gjenerimin e hidrureve (HGAAS)

Komponimet organike që përmbajnë elemente të tilla, si: arsenik, bismuth, germanium, plumb, antimon, selen, kallaj dhe telur mund të jenë shumë të qëndrueshme dhe mund të kërkojnë shpërbërje oksidative për të marrë rezultate të sakta për përqindjen totale të elementit. Prandaj rekomandohet shpërbërja mikrovalore ose djegia me presion të lartë në kushte të fuqishme oksiduese. Vëmendja më e madhe duhet t'i kushtohet konvertimit të plotë dhe riprodhues të elementeve në hidrure përkatëse. Formimi i hidrurit të arsenit në tretësirën e acidit klorhidrik me NaBH_4 varet nga gjendja e oksidimit të arsenikut (As (III) (formimi i shpejtë), As (V) (periudhë më e gjatë e formimit)). Për të shmangur humbjen e ndjeshmërisë në përcaktimin e As (V) me ndihmën e teknikës injektim-rrjedhëse, e cila ndodh për shkak të kohës së shkurtër të reagimit në këtë sistem, As (V) duhet të reduktohet në As (III) pas shpërbërjes oksiduese. Për këtë qëllim janë të përshtatshëm joduri i kaliumit/acidi askorbik ose cisteina. Në të njëjtën mënyrë duhet të trajtohen mostrat e verbra, tretësirat kalibruese dhe tretësirat e mostrave. Duke punuar me një sistem në grup, kjo lejon përcaktimin e dy llojeve të arsenikut As (III) dhe As (V) pa ndikuar në saktësi. Për shkak të formimit të vonuar të hidrurit të As (V), kalibrimi do të kryhet me integrimin e zonës së pikut. Parametrat e instrumentit duhet të optimizohen. Rrjedhja e gazit, i cili e mbart hidrurin në atomizator është shumë i rëndësishëm dhe duhet të kontrollohet [176].

4.4.5 Spektrometria e absorbimit atomik me avuj të ftohtë (CVAAS)

Spektrometria e absorbimit atomik me avuj të ftohtë, (CVAAS) është një teknikë e saktë për përcaktimin e përqendrimit të mërkurit në mostra. Mostra, që përmban mërkur përzihet në një enë me SnCl_2 ose NaBH_4 . Në këtë mënyrë formohen atomet e mërkurit në gjendje të lirë, të cilat largohen nga solucionin nëpërmjet një rryme ajri. Ajri i thatë kalon në dhomën e absorbimit. Kjo është vendosur përgjatë rrugës optike të spektrofotometrit, në të cilën përcaktohet përthithja e rrezatimit (absorbanca) (fig 4.13).

Për shkak të humbjeve të mërkurit elementar të shkaktuara nga avullimi dhe absorbimi, kërkohet kujdes i veçantë gjatë gjithë kohës së analizës. Duhet shmangur me kujdes kontaminimi nga reagentët dhe nga mjedisi.

Komponimet organike që përmbajnë mërkur kërkojnë dekompozim oksidues, për të marrë të dhëna të sakta mbi përqindjen totale të mërkurit.

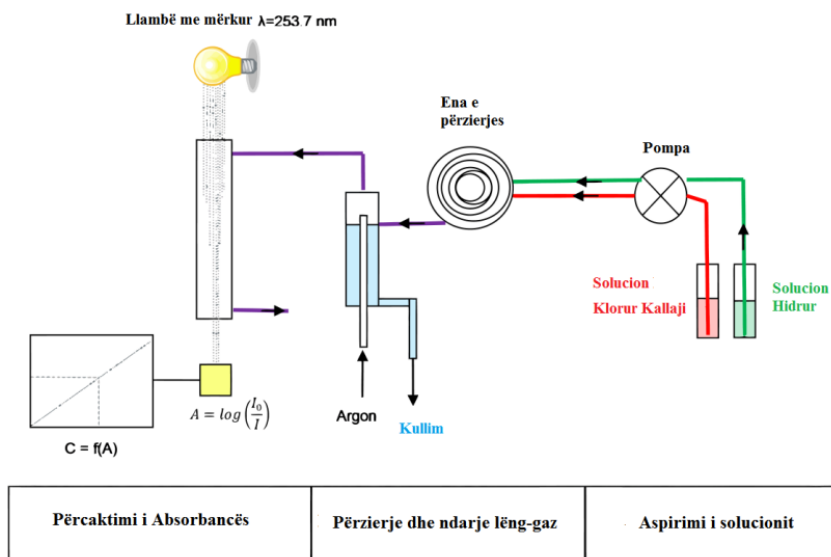


Figura 4.13: Skema e CVAAS

Për dekompozim duhet të përdoren përbërje në zona të mbyllura, ku bëhet pastrimi me mikrovalë ose djegie me presion të lartë. Pajisjet që kanë rënë në kontakt me mërkurin duhet të pastrohen me kujdes. Realizimi i teknikës rrjedhëse injektuese ofron disa përparësi. Për kufijtë më të ulët të sasisë së Hg rekomandohet absorbimi i mërkurit në absorbues prej ari/platini. Disa nga përparësitë dhe limitet e teknikës CVAAS janë pasqyruar në tabelën 4.4 [177].

Tabela 4.4: Përparësitë dhe limitet e teknikës CVAAS

Përparësitë e kësaj teknike janë:	Limitet e kësaj teknike janë:
aftësi të shkëlqyera përcaktimi produktivitet të lartë rang të gjerë dinamik realizohen spektra lehtësisht të lexueshëm	duhen aftësi profesionale shumë të kujdesshme përcaktohet vetëm një element (vetëm Hg)

Në tabelën 4.5, paraqiten limitet e përcaktimit të mërkurit Hg sipas teknikave analitike të ndryshme.

Tabela 4.5: Limitet e përcaktimit të Hg sipas teknikave të SAA.

Teknikat SAA	FAAS (ppb)	GFAAS (ppb)	ICP-MS (ppt)	HGAAS (ppb)	CVAAS (ppt)
Limitet për Hg	145	18	1-10	0.3	1

4.5 Interferencat e shfaqura gjatë analizës me SAA

Në mënyrë që të realizohet procesi i absorbimit atomik është e nevojshme që elementi kimik, i cili do të analizohet, duhet të shndërrohet në atome të lira. Fenomenet që ndodhin gjatë këtij procesi janë paraqitur në figurën 4.14.

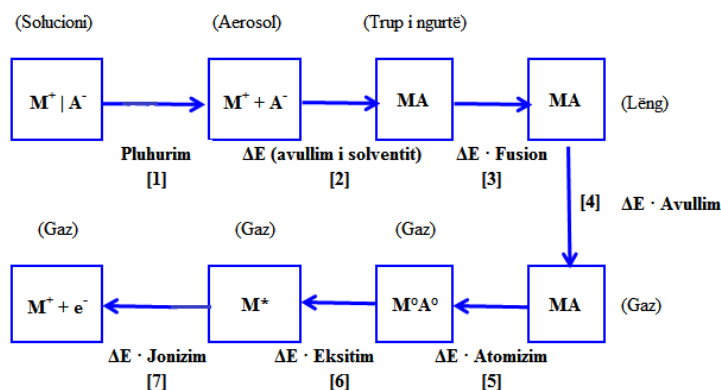


Figura 4.14: Skema e fenomeneve që ndodhin gjatë procesit të AA

Mostra, pasi pluhuroset, futet në sistemin e djegies, ku përzihet me lëndën djegëse dhe oksiduesin. Në flakë, solventi avullon dhe krija shkrin (kalimi 4). Deri në këtë pikë elementi që analizohet gjendet si një anion, për të formuar një molekulë, e cila nuk e shfaq dukurinë e absorbimit atomik. Por energjia e flakës siguron ndarjen e molekulës në atome dhe gjithashtu ngacmimin e këtyre të fundit, duke realizuar kështu kalimet në nivele të larta energjike të elektronit (kalimet 5 e 6) [170].

Temperatura e punës ka një rëndësi themelore. Në përgjithësi flaka me ajër-acetilen është e mjaftueshme për atomizimin e pjesës më të madhe të elementeve që përcaktohen me anë të SAA. Flakët me intensitet të ulët rrisin interferencat, sepse energjia që japin është e pamjaftueshme për atomizimin e plotë. Ndërsa flaka N_2O -acetilen është e nevojshme për elementet që formojnë përbërje më të qëndrueshme në temperatura të larta. Numri i atomeve që formohet në flakë përcakton sasinë e dritës së absorbuar. Nëse një përbërës i çfarëdoshëm i pranishëm në solucion ndryshon numrin e atomeve që arrijnë në flakë, leximet e absorbancës mund të rezultojnë shumë të ndryshme. Kështu që, është shumë e rëndësishme që solucionet standarde të përdorura për kalibrim duhet të jenë sa më të ngjashme me solucionin që do të analizohet.

4.5.1 Interferencat fizike

Interferencat fizike janë ato, të cilat varen nga karakteristikat fizike të matricës në të cilën ndodhet elementi që do të analizohet. Nëse solucionin ka viskozitet apo tension sipërfaqësor të ndryshëm, sjellja në fazën e atomizimit do të jetë e ndryshme.

Për pasojë, nuk do të jetë e mundur të realizohet një lidhje ndërmjet numrit të atomeve të mostrës që arrijnë flakën dhe atomeve të solucionit standard. Për shembull, prania e acidit (si p.sh. H_3PO_4) rrit viskozitetin, ndërsa solventët organikë përmirësojnë rendimentin e pluhuruesit. Ky problem zgjidhet duke përgatitur solucionet standarte me një matricë sa më të ngjashme me mostrën [171].

4.5.2 Interferencat kimike

Këto interferenca hasen në rastet kur në mostër janë të pranishme elemente kimike, të cilët krijojnë përbërje të forta (termikisht shumë të qëndrueshme) me elementin që do të analizohet. Për shembull, prania e fosfatit (PO_4^{3-}) në përcaktimin e kalciumit zvogëlon në mënyrë të ndjeshme absorbancën, për shkak të formimit të pirofosfatit. Problemi zgjidhet duke e trajtuar mostrën me një sasi të vogël reagentësh, të cilët japin me interferencuesin përbërje më të qëndrueshme në temperaturën e dhënë (në shembullin që dhamë, shtohet rreth 1% oksid lantani, sepse fosfati i lantanit është më i qëndrueshmë se ai i kalciumit). Kur shtojmë një reagent të jashtëm ndodh ndryshimi i mostrës për analizë, prandaj reagenti shtohet edhe në solucionin standart [171].

4.5.3 Interferencat nga jonizimi

Flaka me ajër-acetilen, e cila ka përdorim të gjerë, rezulton të jetë shumë e nxehtë. Në këto kushte ajo shkakton jonizim të padëshirueshëm të atomeve të elementeve alkaline. Meqënëse jonet kanë një sjellje krejt të ndryshme, absorbimi përgjithësisht do të reduktohet. Për të shmanjur jonizimin, mostrës për analizë dhe mostrës standarde i shtohet një metal alkaline me përqëndrim të lartë (1000 – 2000 ppm). Në këtë mënyrë, do të jetë pikërisht ky metal, i cili do të jonizohet fillimisht, duke krijuar njëkohësisht një atmosferë të tillë, që do të pengojë jonizimin e elementit për të cilët jemi të interesuar.

Të tri këto lloje interferencash mund të eliminohen në mënyrë efektive me anën e metodës së përmendur. Megjithatë ekzistojnë interferenca të tjera, të cilat nuk eliminohen dot me këto metoda dhe quhen interferenca spektrale [171].

4.5.4 Interferencat spektrale atomike

Nëse në mostër ndodhet një element i ndryshëm nga ai i cili do të përcaktohet, dhe ka një vijë spektrale (edhe dytësore) afër vijës spektrale të rezonancës së elementit në analizë atëherë, absorbanca (A) mund të rezultojë më e lartë se ç' duhet. Megjithatë, kjo gjë nuk është e shpeshtë, sepse në SAA, llamba me katodë zgavër mat vijat e rezonancës shumë të ngushta (0.001 – 0.002 nm) për të cilën mbivendosjet nuk janë të shpeshta.

Kur përdoren llambat multielemente, duke përdorur çarje shumë të gjera, mund të kalojnë edhe vija spektrale dytësore të elementeve të tjerë të pranishëm në llambë. Zakonisht këto interferenca shënohen që në manualin e metodës analitike [171].

4.5.5 Interferencat spektrale molekulare

Edhe pse nuk janë të shpeshta, interferencat e shkaktuara nga absorbimi i shkaktuar nga molekulat e ndryshme të pranishme në flakë mund të sjellin gabime të dukshme në matje. Për shembull, përcaktimi i bariumit në prani të tepricave të kalciumit në matricë mund të shfaqë gabime të shumta. Në fakt, molekula CaOH absorbon në $554nm$. Kjo ndodhet shumë afër vijës së rezonancës së bariumit, e vendosur në $553.6nm$. Për shembull, një përqëndrim prej 1% të kalciumit jep një absorbim prej $75ppm$ të bariumit. Në përgjithësi, mund të themi se interferenca spektrale molekulare në flakë, mund të zvogëlohet, nëse përdorim flakë me intensitet më të lartë, për të rritur efikasitetin e atomizimit. Kështu që në shembullin e cituar për bariumin në prani të kalciumit, intereferenca zhduket duke përdorur një flakë me protoksid azoti-acetilen. Megjithatë, jo gjithmonë mund të përdoret kjo mënyrë (*duke qenë se çon në theksimin e fenomenit të jonizimit*) [171].

4.5.6 Interferencat e shpërndarjes (scattering)

Si në furrë dhe në flakë mund të gjenden grimca të ngurta, ose në rastin e flakës mund të gjenden solucione të cilat nuk kanë avulluar mirë. Në të dyja rastet mund të vëzhgohen fenomenet e shpërndarjes (*scattering*) së dritës të cilat çojnë në rritje të absorbancës. Duke qenë se shpërndarja e provokuar nga grimcat (e ngurta ose të lëngta) i bindet ligjit të rrezatimit, efekti rezulton të jetë invers proporcional me gjatësinë e valës në fuqi të katërt. Përmirësimi mund të arrihet duke ndryshuar raportin lëndë djegëse/oksidues për ta arritur një shpërndarje më të mirë të matricës. Por, nga ana tjetër, rritje e temperaturës së flakës është e kushtëzuar, sepse shumë metale bëhen të paqëndrueshëm në një temperaturë të caktuar [171].

Kapitulli 5

Mërkuri në ish-uzinën e Sodë PVC-së, Vlorë

5.1 Hyrje

Prodhimi i lëndëve kimike, si: klori dhe hidroksidi i natriumit (soda kaustike), duke përdorur mërkurin, kanë qenë historikisht emetuesit më të mëdhenj të Hg në sektorin e prodhimit të industrisë kimike. Fillimisht të gjithë impiantet klor-alkaline kanë përdorur teknologjinë e vaskave me mërkur. Në këto impiante, mërkuri në gjendje të lëngët përdoret për të formuar katodën gjatë procesit të elektrolizës. Në këtë vaskë elektrolize prodhohet klor në gjendje të gaztë dhe hidroksidi i natriumit nga kloruri i natriumit. Një vaskë elektrolize me mërkur është e përbërë nga dy zona kryesore: *zona e elektrolizës* dhe *zona e dekompozuesit*. Në zonën e elektrolizës kloruri i natriumit kalon në katodën e mërkurit, në të cilën jonet natrium formojnë një amalgamë me mërkurin, duke emetuar kështu jonet klorur, sidomos klor në gjendje të gaztë. Në zonën e dekompozuesit, amalgama përdoret për të prodhuar hidrogjenin (H_2) dhe hidroksidin e natriumit ($NaOH$), duke e shndërruar amalgamën në $Hg(0)$. Në këtë mënyrë procesi të mund të përsëritet.

Procesi, në fakt punon si një proces i mbyllur dhe riciklon Hg, për të krijuar amalgamën dhe njëkohësisht shërben si një mekanizëm transporti për jonet e natriumit në brendësi të vaskës së elektrolizës. Megjithatë, gjatë këtij procesi të mbyllur, humbjet e padëshiruara të Hg janë të pashmangshme.

Sot një pjesë e madhe e industrisë kimike e kanë zëvendësuar mërkurin duke përdorur membrana të shkëmbimit jonik. Mirëpo statistikat tregojnë se afërsisht 100 impiante me mërkuri vazhdojnë të punojnë në të gjithë botën dhe përbëjnë afërsisht 45% të kapacitetit të prodhimit të Europës për vitin 2006 [178]. Sot të tilla uzina të klorit dhe sodës kaustike, që përdorin Hg për proceset e prodhimit, janë vendosur në Indi dhe në Lindjen e Mesme [179].

Një uzinë kimike që ka përdorur teknologjinë e vaskave me Hg ka funksionuar në vitet 1976-1992 edhe në qytetin e Vlorës.

5.2 Vlora, një vështrim i përgjithshëm

Pozita gjeografike: Qyteti i Vlorës shtrihet në Jug-Perëndim të Shqipërisë, përgjatë bregdetit të Adriatikut dhe Jonit. Vlora ka një sipërfaqe prej 1609 km^2 dhe një popullsi prej 200 000 banorësh. Vlora kufizohet në veri me Fierin, në jug me Sarandën dhe Gjirokastrën, në lindje me Mallakastrën dhe Tepelenën, ndërsa në perëndim me ujërat e detit Adriatik dhe Jon.



Figura 5.1: Pamje nga qyteti i Vlorës, Shqipëri

Këto ujëra lagin një vijë të larmishme bregdetare, ku mund të ndeshësh *laguna*, *gjire*, *ishuj*, *gadishuj* dhe *plazhe* shumë të bukur.

Relievi: Vlorë është qyteti ku alternohen midis tyre të gjitha format e relievit, si ai i ulët fushor, kodrinor dhe malor. Relievi përbëhet nga fusha e Myzeqesë së Vlorës, luginat e Dukatit dhe Shushicës, disa masive kodrinore, malësia e Kurveleshit dhe vargmalet Shashicë-Lungarë-Çikë (2045 m), si dhe Gribë-Çipin-Pleshevicë.

Lumenjtë dhe liqenet: Hidrografia përfaqësohet nga rrjedha e poshtme e lumit Vjosë, lumi i Vlorës apo i Shushicës, përroi i Dukatit, etj. Si pjesë të hidrografisë janë edhe dy lagunat, e *Nartës* dhe *Orikumit*, si dhe një sërë përrrenjsh malorë.

Klima: Klima është tipike mesdhetare, që karakterizohet me verë të nxehtë e të thatë dhe me dimër të butë e të lagësht, ku gërshetohen ndikimi zbutës i detit në perëndim dhe ai i relievit malor në lindje. Temperaturat mesatare arrijnë në 16°C, me një luhajtje nga 6°C (në janar) deri në 24°C (në korrik). Klima në Vlorë regjistron 2000 orë në vit rrezatim diellor, ndërsa rreshjet bien përgjithësisht në formë shiu dhe pjesërisht në formë dëbore në malet e larta. Sasia maksimale e rreshjeve në shpatet e maleve është 2405 mm [180].

5.3 Të dhëna të përgjithshme për ish-uzinën e Sodë PVC-së

Pozita gjeografike: Territori i ish-kompleksit industrial të Sodë PVC-së ndodhet pesë kilometra në Veri-Perëndim të qytetit të Vlorës dhe katër kilometra nga Laguna e Nartës. Uzina e Sodë PVC-së është ndërtuar në tokë ranore, në afërsi të vijës bregdetare të gjirit të Vlorës.

Gjeologjia dhe gjeofizika e zonës ku është ndërtuar uzina: Uzina kimike e Sodës është ndërtuar në një lartësi 1 – 3 m mbi nivelin e detit. Formacioni gjeologjik i zonës konsiston kryesisht në formacione karbonate (Cr^1 , Cr^2 , të shoqëruara nga formacione të përziara të karbonateve rreth 90%), rërë dhe rërë shkëmbore (10%). Sedimentet e zonës paraqiten kryesisht si karbonate të kalciumit.



Figura 5.2: Pamje nga ish uzina Sodë PVC, Vlorë, Shqipëri, pas vitit 1997

Të dhëna mbi aktivitetin e uzinës: Kjo uzinë është ndërtuar me ndihmën e qeverisë kineze dhe aktiviteti prodhues i uzinës së Sodës ka filluar në vitin 1967 ndërsa ai i PVC-së në 1976, dhe është ndërprerë në vitin 1992. Numri i personelit inxhiniero-teknik që ka punuar në uzinë ka qenë rreth 1620, ku 40% e të cilëve ishin gra. Këtu përfshihej dhe personeli drejtues i uzinës, administrata qendrore e uzinës si dhe personeli inxhiniero-teknik i reparteve të prodhimit dhe i reparteve ndihmëse të uzinës.

Ish uzina e Sodë PVC-së përbëhej nga dy pjesë: *uzina e Sodës* dhe *uzina e PVC*. Secila uzinë kishte disa sektore për përpunimin e lëndëve primare dhe sekondare. Prodhimet kryesore të uzinës së Sodës dhe PVC-së kryheshin sipas disa proceseve të pavarura nga njëra-tjera.

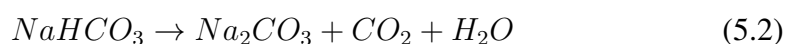
Në vijim, po paraqesim shkurtimisht produktet kryesore të prodhuara nga secila uzinë dhe reaksionet kimike të tyre, por pa i trajtuar me hollësi kushtet kimiko-fizike të realizimit të këtyre produkteve. Në mënyrë të thjeshtuar, po parashtrojmë mbetjet e uzinës duke i kushtuar më shumë hapësirë mbetjeve të Hg që është dhe objekti i këtij studimi.

5.4 Produktet kryesore të prodhuara në ish uzinën e Sodës

Produktet kryesore të uzinës së Sodës ishin soda e kalcinuar dhe soda kaustike, me një prodhim respektivisht, 24000 ton/vit Na_2CO_3 dhe 15000 ton/vit NaOH (me përqëndrim 45%).

5.4.1 Prodhimi i sodës së kalcinuar (Na_2CO_3)

Soda e kalcinuar (Na_2CO_3) prodhohej prej hidrogjen karbonatit të natriumit $NaHCO_3$. Në fillim me anën e disa proceseve prodhohej Na_2CO_3 dhe pastaj, ky i fundit me nxehje, prodhonte sodën e kalcinuar sipas reaksioneve të mëposhtme:



Një pjesë e sodës së kalcinuar nxirrej në treg, kurse pjesa tjetër shërbente për prodhimin e sodës kaustike në të njëjtën uzinë.

5.4.2 Prodhimi i sodës kaustike ($NaOH$)

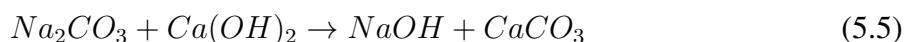
Soda kaustike prodhohej duke përdorur si lëndë të parë një pjesë të sodës së kalcinuar dhe hidroksidin e kalciumit $Ca(OH)_2$. Në fillim, në një sektor të veçantë të uzinës, prodhohej oksidi i kalciumit (CaO) nga pjekia e gurit gëlqeror ($CaCO_3$), sipas reaksionit.



Nga oksidi i kalciumit (CaO) prodhohej hidroksidi i kalciumit, sipas reaksionit.



Në një sektor tjetër tretësira e sodës së kalcinuar përzihej me $Ca(OH)_2$ dhe fitohej $NaOH$ në përqëndrim 10% sipas raporteve: 60 gr/l Na_2CO_3 përzihej me 180 gr/l $Ca(OH)_2$.



Soda (10% $NaOH$) në sektorin e koncentrimin, me anën e procesit të avullimit, në impiant në vakum, koncentrohej deri në $NaOH$ (45%), që ishte standardi i prodhimit për këtë uzinë.

5.5 Produktet kryesore të prodhuara në ish-uzinën e PVC-së

Uzina e PVC-së si produkte kryesore prodhonte: karbitin (CaC_2), klor në gjendje të gaztë (Cl_2) dhe PVC me një prodhim vjetor respektivisht: 10000 ton/vit karbit, 7500 ton/vit klor në gjendje të gaztë dhe 6000 ton/vit PVC. Uzina e PVC-së përbëhej nga tri njësi të tjera që ishin:

1. Reparti i prodhimit të karbitit dhe gazit acetilen
2. Reparti i prodhimit të klor-sodës
3. Reparti i prodhimit të PVC-së.

5.5.1 Prodhimi i karbitit dhe gazit acetilen

Në fillim prodhohej oksidi i kalciumit (CaO) nga djegia e gurit gëlqeror. Të dyja lëndët oksidi i kalciumit (CaO) dhe qymyri koks, në mënyrë të pavarur, trajtoheshin me copëtim dhe tharje deri në kufijt e lejuar. Pastaj qymyri koks dhe CaO , trajtoheshin në një furrë elektrike, ku, në temperaturën e krijuar nga harku elektrik, fitohej karbiti sipas reaksionit.



Produkti i karbitit në uzinë ishte në rreth 10 000 ton/vit. Një pjesë e CaC_2 ishte produkt për në treg, ndërsa pjesa tjetër shërbente për prodhimin e gazit acetilen sipas reaksionit:



Gazi acetilen, pas procesit të ftohjes dhe pastrimit, përdorej si lëndë e parë në prodhimin e PVC-së.

5.5.2 Prodhimi i klor-sodës me elektroda me mërkur

Procesi klor-alkalin për prodhimin e klorit, sodës kaustike (hidroksid natriumit) dhe hidrogjenit, nëpërmjet elektrolizës me katodë mërkuri dhe anodë grafite realizohej në uzinën e PVC-së Vlorë. Sektori i elektrolizës përbëhej nga 20 vaska elektrolitike si në figurën 5.3.

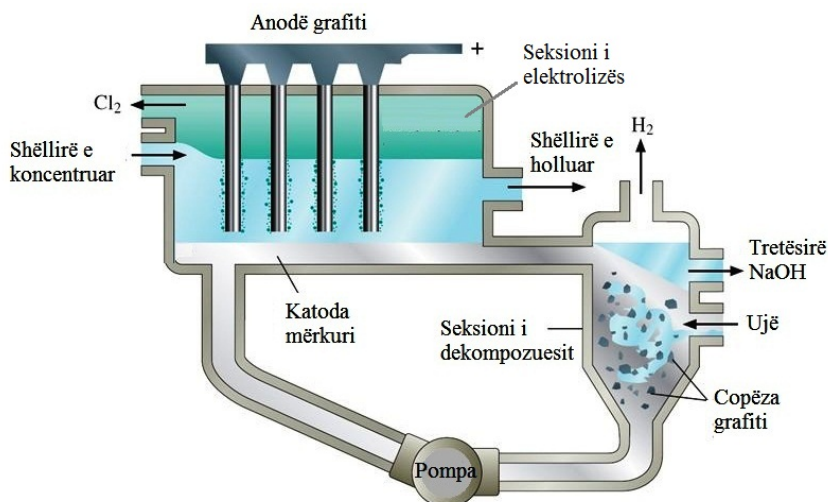
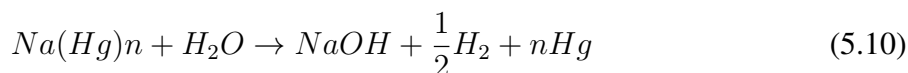


Figura 5.3: Proceset e realizuara në vaskat e elektrolizës me mërkur

Nën veprimin e rrymës elektrike në vaskë realizohej reaksioni i shkarkimit të jonit Cl^- në anodë dhe ai i bashkimit të jonit Na^+ me katodën. Gazi klor formohet në anodë, sipas reaksionit:



Gazi klor (Cl_2) thithej nëpërmjet kompresorit dhe dërgohej në sektorin e përpunimit të tij. Joni Na^+ duke u bashkuar me katodën Hg formon me këtë të fundit amalgamën e Na. Kjo amalgamë duke kaluar në dekompozues nën veprimin e ujit të ç'kripëzuar, formon gazin hidrogjen H_2 , sodë kaustike $NaOH$ si dhe bën rigjenerimin e mërkurit (Hg) i cili riciklohet në vaskën elektrolitike nga dekompozuesi.

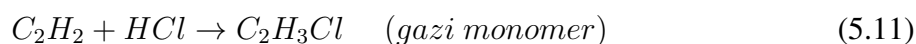


Pas ftohjes, gazi H_2 , nëpërmjet kompresorit, dërgohej në një sektor të uzinës ku përpunohej. Soda kaustike që del nga dekompozuesi trajtohej si produkt i gatshëm [179, 182].

Sot, vaskat me mërkur po zëvendësohen gradualisht me impiante të tjera për shkak të ndikimit të madh negativ në mjedis, si edhe të konsumit të lartë të energjisë.

5.5.3 Prodhimi i PVC-së

Reparti i prodhimit të PVC-së ishte i ndarë në dy sektorë: në sektorin për prodhimin e klorurit të vinilit (C_2H_2) dhe në sektorin tjetër për polimerizimin e klorurit të vinilit. Në sektorin e prodhimit të klorurit të vinilit realizohej sinteza e monomerit nga veprimi i gazit acetilen me gazin klorhidrik, sipas reaksionit të mëposhtëm:



Gazi monomer i nënshtrohej disa proceseve, në të cilat lëngëzohej dhe pastrohej deri në shkallën e duhur. Më pas kalonte në sektorin e polimerizimit. Nga procesi i polimerizimit uzina e PVC-së prodhonte tre tipe PVC: HO_2 , HO_3 dhe HO_4 , ku:

- HO_2 përdorej për veshjen e kablllove dhe përçuesve elektrikë.
- HO_3 përdorej për ambalazhet dhe fletë të buta plastike.
- HO_4 ose PVC e fortë, përdorej për tuba dhe pllaka të ndryshme.

5.6 Lëndët e para të përdorura në ish-uzinën e Sodë PVC-së

Për prodhimin e sodës kaustike dhe të kalcinuar, uzina e Sodës përdorte si lëndë të parë karbonatin e kalciumit ($CaCO_3$ me përqëndrim 97%). Për të prodhuar 1 ton sodë të kalcinuar konsumohej 1.4 ton (97% $CaCO_3$) dhe për të prodhuar 1 ton sodë kaustike konsumohej 1 ton (97% $CaCO_3$).

Kripa e guri me përmbajtje 72% NaCl shërbente si lëndë e parë për të prodhuar sodën e kalcinuar. Në pesë vitet e para (1967-1971) është përdorur si lëndë e parë kripa e detit dhe pas vitit 1971 u përdor *kripa e gurit*. Për të prodhuar 1 ton sodë të kalcinuar konsumohej 2.9 ton kripë guri. Ish-uzina e PVC-së përdorte si lëndë të parë *karbonatin e kalciumit* (97% $CaCO_3$) për prodhimin e $CaCO$, nga ku prodhohej karbiti. Për të prodhuar 1 ton karbit (CaC_2) konsumohej 3 ton $CaCO_3$.

Kripa e detit (NaCl) shërbente si lëndë e parë për prodhimin e klorit (Cl_2) dhe sodës kaustike në repartin e elektrolizës. Norma e konsumit ishte: për 1 ton Cl_2 të prodhuar, konsumohej 2 ton kripë deti (NaCl).

5.7 Mbetjet e gjeneruara nga ish-uzina Sodë PVC-së

Mbetjet e ish-uzinës Sodë PVC ishin në gjendje të ngurtë, të lëngët dhe të gaztë. Këto mbetje pasoheshin si gjatë proceseve të produkteve kryesore të prodhimit edhe gjatë proceseve dytësore të dy uzinave. Ish-uzina e Sodë PVC-së u ndërtua sipas një projekti që nuk parashikonte trajtimin dhe menaxhimin e mbetjeve, kështu, të gjitha llojet e mbetjeve depozitoheshin në mjedisin në afërsi të uzinës. Vetëm shkarkimi i gazit të klorit trajtohej pjesërisht.

Gjatë procesit të prodhimit të sodës së kalcinuar ($CaCO_3$) gjeneroheshin mbetje të ngurta argjile dhe shllami, të cilat përmbanin kryesisht (4-5%) NaCl të patretur, si dhe mbetje të tjera $CaSO_4$, SiO_4 , që ishin të patretshme. Gjithashtu kishte edhe shkarkime të lëngëta, që përmbanin NH_3 , $CaCl_2$ dhe mbetje të ngurta $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$. Këto shkarkime të lëngta, në temperatura të larta ($110^\circ C$) derdheshin në det, edhe pasi u bënë përpjekje për t'i grumbulluar në një dampë (dampën e sodës). Në fund këto projekte dështuan. Gjatë prodhimit të sodës kaustike, llogaritjet tregojnë se janë gjeneruar në mjedis rreth 1000 ton/vit mbetje të ngurta. Këto mbetje të ngurta përmbanin: SiO_4 , $CaSO_4$, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$.

Përgjithësisht, nivelet e larta të përqendrimit të T-Hg në mbetjet e territorit të uzinës së Sodë PVC-së kishin të bënin me:

Pasaktësia e projektit. Ky faktor ndikonte në të gjitha aspektet e shkarkimit të mbetjeve. Në veçanti, sektori i prodhimit të klorit dhe sodës kaustike shkarkonte ujëra me përmbajtje të lartë të mërkurit (Hg). Një shembull tjetër kishte të bënte me prodhimin e karbitit. Niveli i lartë i gazit CO_2 në furrën e karbitit lidhej me faktin që furra asnjëherë nuk punoi me sistem të mbyllur. Ky regjim pune do të siguronte që gazi CO i prodhuar, të digjej në oxhakun e furrës. Por funksionimi i furrës bënte të mundur djegien e gazit CO në sipërfaqe, duke rritur ndjeshëm përmbajtjen e CO_2 dhe pluhurit në ambientet e punës.

Cilësia e dobët e pajisjeve. Pjesa më madhe e humbjeve mekanike të mërkurit (Hg) në sallën e elektrolizës, lidhej me cilësinë e dobët të pompave të qarkullimit të Hg, të qarkullimit të shëllirës dhe armaturave që përdoreshin në këtë sektor. E njëjta gjë mund të thuhet dhe për nivelin e lartë të ndotjeve në përmbajtjen e amoniakut apo dhe të acetilenit në ambientet e përdorimit dhe prodhimit të tyre.

Cilësia e dobët e lëndëve të para dhe ndihmëse. Në shumë raste, ishte cilësia e dobët e lëndëve të para që krijonte një efekt negativ në prodhimin dhe rritjen e mbetjeve të gjeneruara. P.sh., përmbajtja e lartë e substancave të patretshme në kripën e detit të përdorur për prodhimin e klorit të gaztë dhe sodës kaustike bënte që shkarkimet e shllamit të shëllirave të kishin një përmbajtje të lartë të mërkurit (Hg).

Shkalla e ulët e mirëmbajtjes. Prodhimi në uzinë ndërpritej shpesh për shkak të defekteve mekanike apo teknologjike. Cilësia e dobët e pjesëve të këmbimit përbënte një problem të madh, veçanërisht pas ndërprerjes së marrëdhënieve me RP të Kinës, në vitin 1978. Pas këtij viti, nevojat për pjesë të këmbimit dhe makineri siguroheshin duke i prodhuar në vend. Cilësia e tyre e ulët pati një efekt të ndjeshëm negativ në ecurinë teknologjike në tërësi në të gjithë sektorët prodhues të ekonomisë dhe në mënyrë të veçantë në industrinë kimike.

5.8 Ndotja nga mbetjet e Hg në ish-uzinën e Sodë PVC-së

Humbjet e mërkurit (Hg) në 7 vitet e para të prodhimit të PVC ishin të larta. Projekti i uzinës së PVC (hartuar nga kinezët) parashikonte humbje deri në 500g Hg për çdo ton klor të prodhuar. Meqë produkti vjetor i klorit ishte 7500 ton/vit, llogaritjet parashikonin një humbje prej 3.75 ton Hg në vit. Por në realitet (dy vitet e para) humbjet e e Hg ishin afërsisht 850-1000 gr për çdo ton klor të prodhuar. Kjo u shkaktua nga përdorimi i kripës së zezë të detit për përdorimin e shëllirës në repartin e elektrolizës. Papastërtia e kripës, bënte të mundur rritjen e sasisë së H_2 , duke shkaktuar shpërthim. Shëllira dhe mbetjet e Hg në elektrolizë nuk ricikloheshin, por derdheshin direkt nga vaska. Çdo shkarkim përmbante 120 m³ shëllam me përmbajtje mërkuri. Nga 10 shkarkime që janë realizuar në vitet e para, mërkuri i emetuar në mjedisin përreth uzinës vlerësohet afërsisht me 0.6 ton Hg [182]. Këto emetime të Hg në mjedis shkaktuan një ndotje me një përqëndrim mesatar të Hg në dhera prej 205.6 mg/kg (vlerësuar në 1993) [177].

Pjesa II

Pjesa eksperimentale

Kapitulli 6

Studimi i ndotjes me Hg në zonën e ish-uzinës Sodë PVC-së

6.1 Hyrje. Aspekte të përgjithshme mbi procedurën e matjes

Grumbullimi i të dhënave në rastet e studimit të mikroelementeve në rendin *ppm* (gjurmë), është një proces i ndërlikuar metodik dhe përpunues. Duke iu referuar metodikës së përgjithshme, për elementët e veçantë, fillimisht u orientuam në një diskutim mbi planifikimin e matjes. Ky diskutim është një hap i domosdoshëm në grumbullimin e saktë të të dhënave sipas kriterit të përfaqësueshmërisë në terren.

Kështu, studimi i përqëndrimit të Hg në dhëra u parapri nga një analizë përshkruese e informacionit specifik si dhe nga të dhënat e matjeve pilot që u kryen. Në këtë analizë morëm parasysh faktin se Hg ka një cikël shumë të gjatë kohor (shekull), derisa të përfundojë në rezervuar jo aktive. Kështu që, kontrollin e dinamikës kohore të ndotjes me Hg e konsideruam, si një parametër jo të efektshëm. Në këtë studim, u ndalëm vetëm në dy çaste kohore, përkatësisht, përpara dhe pas rehabilitimit të territorit. Po kështu, bazuar në faktin se ndotja me origjinë antropogjene është shumë herë më e lartë se ndotja me origjinë natyrore, konsideruam si burim ndotjeje vetëm aktivitetin e ish-uzinës Sodë PVC (repartin e Elektrolizës). Për këtë territor, kemi pranuar se ndotjet nga burimet e tjera janë shumë herë më të vogla se limiti i ndotjeve kimike të vendosur nga UNEP Chemicals.



Figura 6.1: Vështrimi i jashtëm për zonën në studim

Territori ynë i studimit është përqëndruar në zonën e ish uzinës së Sodë PVC-së, në zonën e landfillit dhe në një mjedis më të largët dhe kompleks (zonë detare), ku duhet të jenë ndikues një sërë faktorësh të tjerë me karakter antropogjen dhe natyror.

Për specifikimin dhe përmirësimin e matjeve, si dhe kujdesin për rigorozitetin në trajtimin statistikor të tyre, parashikua një pjesë të dytë të këtij diskutimi. Për këtë qëllim kemi paraqitur një vlerësim mbi potencialin e rrezikut të këtij ndotësi, pavarësisht se vlerësimi i faktorit të rrezikut përfshin një gamë të gjerë përqëndrimesh duke u shndërruar kështu në një variabël diskret.

Nga hulumtimi shkallë-shkallë janë seleksionuar matjet që kanë rezultuar nga një proces paraprak i pranueshëm mesatarizimi në nivel mikroskallë të mostrës që përfaqëson një cilindër me diametër 1m dhe lartësi 3-5 cm. Në fund të procesit pilot dhe analizës paraprake, nga territori, grumbulluam në total 77 stacione për t'u analizuar. Materiali u analizua në aspektin fizik dhe kimik dhe konkluzionet janë mbështetur në referencat faktike si vlerësime statistikore.

6.2 Analiza e terrenit dhe planifikimi i matjeve

Në metodologjinë e matjes së ndotjeve dhe veçanërisht në rastin e ndotjes me Hg, është e këshillueshme një analizë inspektuese e zonës. Udhëzime të nevojshme jepen, në një numër manualesh laboratorike apo të agjensive të lidhura me ndotjen e këtij elementi [190,189]. Një rëndësi të veçantë në këtë punim i kushtohet planifikimit të matjeve, në kushtet e kufizimeve të kostos së këtij operacioni. Teknikisht matjet e kësaj kategorie duhet të bëhen sipas këtyre parametrave, përkatësisht:

- *Sipas shpërndarjes radiale në plan*, studimi paraqet interes në rastet kur: ka ndotësa aktivë, nuk ka rrjedhje të përhershme ose, kur zona ka specifika të tjera, ku përfshihen rastet post-industriale ose kur zona është trajtuar ose është zonë landfilli etj.
- *Sipas thellësisë*, (si rregull), mund të kufizohet në pak metra, pasi supozohet se në thellësi të mëdha, efektet që shkaktojnë ndryshim të përqëndrimit të Hg pësojnë rënie me rritjen e thellësisë. Trajtime më të plota paraqesin rëndësi, në rastet kur mjedisi ka drenazhim, porozitet etj. Teknikisht, ky lloj studimi paraqet vështirësi, pasi gërmimet kanë kosto si dhe kërkohet leje e teknika të posaçme. Shpesh janë teknika të tjera matëse të praktikuara me karakter të drejtpërdrejtë në terren. Në rastin tonë, kur interesohemi për rezultatet e rehabilitimit, thellësia nuk është e madhe, pasi bëhet fjalë për gërmim paraprak, heqje (e supozuar) dhe sjellje e materialit të pakontaminuar (dheut).
- *Sipas kohës*, matjet lidhen me kohën e relaksacionit, me ciklet biogjeokimike të Hg etj., të cilat, siç dihet kanë shtrirje relativisht të gjatë kohore. Për efekte krahasuese kemi pranuar si orientuese matjet e mëparshme para rehabilitimit (marrë nga referencat [188]) dhe kemi komentuar ecurinë, në raste kur kemi konstatuar sjelljet specifike.

6.3 Rishikimi i gjendjes së Hg përpara rehabilitimit

Territori i ish uzinës ka specifika: fiziko-kimike, mekanike, topografike të cilat i kemi marrë në konsideratë që në planifikimin e matjeve. Ndërkohë, që pas mbylljes së uzinës, ndotja e territorit në mënyrë aktive nga Hg supozohet se është ndërprerë. Kështu që, përqëndrimi i Hg së mbetur ka evoluar për shkak të proceseve që kanë mbizotëruar në vijim [188]. Nga të dhënat përpara rehabilitimit, del në pah fakti se, përveç nivelit të lartë të Hg, në dhera ka edhe heterogjenitet të shpërndarjes së tij në tokë [177]. Pavarësisht njohjeve burimore me karakter informativ, në aspektin shkencor nuk kemi gjetur referenca, që raportojnë me saktësi natyrën e përhapjes/shuarjes së Hg në dhera, për këtë territor. Po kështu, kemi gjetur referenca mbi nivelin e përqëndrimit të Hg para rehabilitimit sipas thellësisë. Kështu, pas mbylljes së uzinës, ne supozojmë se mund të kenë ndodhur këto dinamika me ndikim në përqëndrimin e Hg në këtë territor:

- a. *Vatra të shpërndara*, por të identifikuar në territorin në studim, kanë prodhuar ndotje (rritje të Hg) në zonat fqinje, për shkak të proceseve bazë të migrimit dhe shpërhapjes. Në këtë rast do të ishte e mundur të evidentojmë ndonjë rregullsi nëpërmjet modelimit dhe duke u bazuar në të, mund të programojmë një strukturë matjesh dhe të identifikojmë në vijim ligjësi të kësaj dinamike. Mungesa e ligjësisë në një set të dhënash sugjeron praninë e efekte të tjera shtesë, që duhen identifikuar dhe studiuar.
- b. *Vëllime diskrete*, por të mbindotura me Hg, janë izoluar në pjesë të caktuara të zonës në studim. Në këtë rast rezultatet e veçanta, pra vlerat shumë të ndryshme, do të përbënin përjashtim nga rregullsia dhe mund të operonim me zgjedhjen e rastit “random sampling”. Në këtë mënyrë, zgjedhja rastësore e mostrave do prodhojë përfaqësues me një numër stacionesh të përcaktuar nga teoritë standarte të zgjedhjes në popullata të pafundme.
- c. *Veprimi i përbashkët i faktorëve* në këtë zonë është kompleks dhe ka çuar në shpërndarjen heterogjene të Hg, që haset në çdo matje. Këtu është e papërshtatshme zgjedhja e rastit prandaj skema e matjes bazohet në “grid-sampling”, pra, ndarja e zonës së studimit në kuadrante ku do merren mostrat përfaqësuese [189]. Në këtë rast vërejmë se marrja e kuadranteve shumë të imët, përveç kostos është edhe e panevojshme, pasi karakteristikat e zonës shprehen menjëherë edhe me më pak kuadrante. Arsyeja është se, nëse duam të verifikojmë heterogjenitetin, ai shfaqet në pak matje me devijime të mëdha nga sjellja rastësore e variablit në studim. Natyrisht që shumë larg zonës pritet që gjendja të jetë e qëndrueshme dhe vlerat e përqëndrimit të Hg të jenë shpërndarë normalisht rreth një vlere mesatare *karakteristike dhe përfaqësuese*.

Një fillim i arsyeshëm do të ishte matja e përqendrimit të Hg, bazuar në një informacion të mëparshëm. Në këtë sistem kompleks është vlerësuar me interes edhe referimi në matjet para-prake, për të arritur një proces tërësor të njohjes. Kemi marrë si referencë matjet e mëparshme para rehabilitimit dhe disa matje tonat në kuota të njëjta, përkatësisht 0.3 m dhe 0.5 m [188]. Edhe pse kjo mënyrë mund të jetë jo krejtësisht e bazuar, ne i jemi përmbajtur argumentit: pas trajtimit, transporti i dherave supozohet se e ka sjellë sipërfaqen në gjendje zero (të pastër); ndërsa në referencën [188] nuk janë raportuar matje në sipërfaqe mesa duket janë vlerësuar si nivele “pa ndotje”; kështu matjet tona presupozohet të karakterizojnë zonën e rehabilituar (me përqëndrim të ulët ose referues). Sidoqoftë, edhe duke marrë vetëm një seri (të referencës [188]) efekti vërehet dukshëm, praktikisht nuk ka një rregullsi të përqendrimit të Hg për të gjitha stacionet (Fig 6.2). Nga analiza e këtyre matjeve, ne gjejmë një ecuri në rënie të përqendrimit të Hg, me rritjen e thellësisë. Megjithëse kjo ecuri ndryshon nga pika në pikë, vlerësojmë se me të dhënat e kësaj reference mund të identifikojmë, nga pikëpamja cilësore këtë tendencë në rënie të përqendrimit të Hg, (figura 6.2).

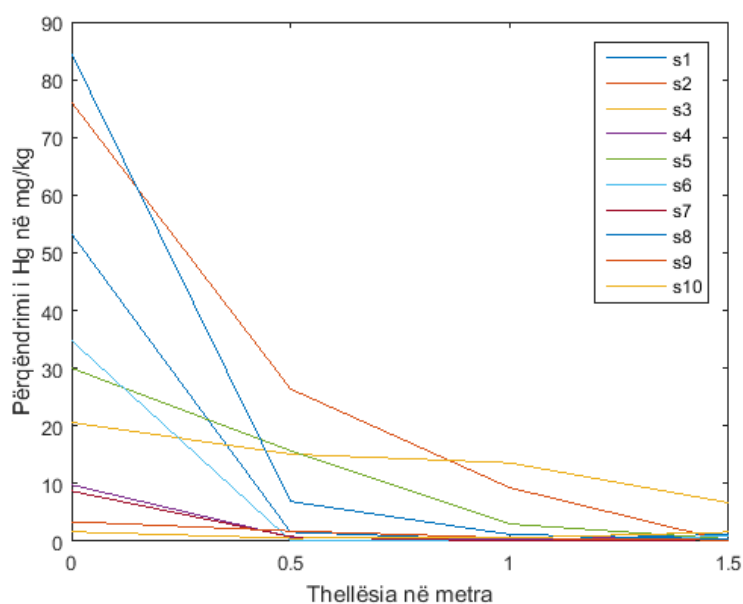


Figura 6.2: Përqëndrimi i Hg përpara dhe pas rehabilitimit

Duke konsideruar se stacionet sipas thellësisë janë shumë pranë në raport me ato fqinje horizontale, dhe duke menduar se kryesisht rrjedhat (driftet) janë nga përqëndrimi më i madh tek më i vogël, kemi modeluar në mënyrë empirike përqëndrimin në një stacion si funksion i përqëndrimit në stacionin më të afërt, si ndikim lokal si dhe thellësisë si ndikim global, d.m.th shtresor.

Nga regresionet e provuara vërehet se nuk ka një ligjësi unike mbi ecurinë e përqëndrimit të Hg nga pika në pikë për shtrirjen horizontale. Në lidhje me drejtimin vertikal mund të supozohet se mbetjet kanë qenë në sipërfaqe ose shumë afër saj. Në këtë mënyrë rritja e përqëndrimit në një pikë është pasojë e flukseve dhe drifteve të lëndës dhe rrjedhjes vertikale nga lart-poshtë. Nga llogaritjet marrim një rezultat të pranueshëm për shtresën 1m, që paraqitet në trajtën e një funksioni empirik logaritmik linear:

$$\log p(h_n) = 1.024 \cdot \log p(h_{n-1}) - 1.26 \cdot d \tag{6.1}$$

ku: $p(h_n)$ – përqëndrimi i Hg në thellësinë h_n ; $h_n = [0, 0; 0.3; 0.5; 1; 1.5]m$ dhe d është kuota e stacionit d.m.th distanca në sipërfaqe (i supozuar si origjina e ndotjes), duke pranuar (ad-hoc, testues për provë) ndikimin vetëm nga stacioni fqinj më i afërt, që është ai në vertikale, pasi të tjerët në planin horizontal janë 5-6 m distancë dhe nuk konsiderojnë drifte anësore.

Tabela 6.1: Të dhënat e përafrimit funksional

(Intercept)	Estimate	SE	tStat	pValue
	0	0	0	0
$x_1 = \log p(h_{n-1})$	-1.2653	0.33252	-3.8051	0.00667
$x_2 = d$	1.0244	0.18123	5.6524	0.000773

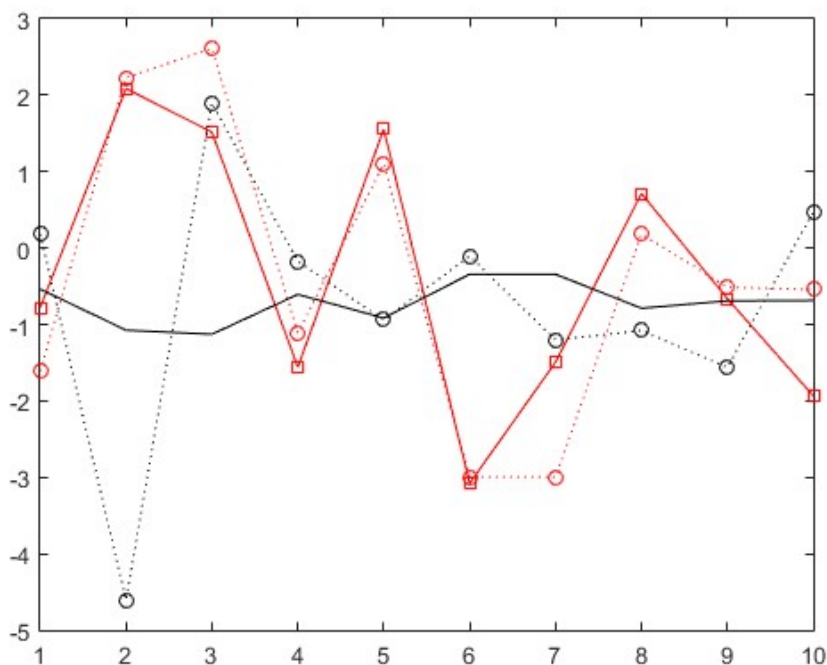


Figura 6.3: Regresioni për përqëndrimin e Hg sipas lidhjes empirike

Këtu, njehsimi testues "ad hoc" tregon se vetëm për një rënë nga shtresat e brendshme (thellësia 1m) ka njëfarë rregullsie (regresion i pranueshëm) dhe kjo është më e theksuar në stacionet me përqëndrime të larta.

Për stacionet me përqëndrime nën 10 mg/kg , funksioni i mësipërm empirik ka shmangie të konsiderueshme, gjë që duhet marrë si një tregues të pohimit se: grupe të ndryshme stacionesh kanë regjime dhe histori të ndryshme. Është e vërtetë që për thellësinë 1m, modeli empirik testues jep rezultate të mira sikurse shfaqet nga vlera e ulët e "*pValue*", por lidhja empirike (6.1) që tregon se duhet të ekzistojë një farë rregullsie", së paku për këtë kuotë, por nga ana tjetër kjo rregullsi, vlen vetëm për një numër të kufizuar stacionesh, pa përfshirë pikat e identifikuar si hot spot [188]. Kjo përforcon idenë se stacionet me përqëndrim të lartë duhen veçuar në analizën e gjithë zonës. Në figurën 6.3 janë paraqitur skematikisht llogaritjet për dy thellësitë, 1m (vija e kuqe) dhe 1.5 m (vija e zezë), të marra nga referencat para rehabilitimit [177].

Në bazë të komenteve të referencës [188] dhe rezultateve të llogaritjeve tona, arrijmë në këto përfundime paraprake mbi përqëndrimin e Hg përpara rehabilitimit.

- Përqëndrimi i Hg përpara rehabilitimit në terrenin në studim karakterizohet nga një heterogjenitet i lartë, si dhe një dinamikë të komplikuar si në drejtimin horizontal ashtu dhe atë vertikal, gjë që përputhet edhe në studimet e kryera para rehabilitimit [177].
- Pas rehabilitimit, gjendja e Hg pritet të jetë edhe më komplekse, nga ndikimi i teknikave të përdorura gjatë procesit të rehabilitimit, të cilat nuk kanë natyrë homogjene, dhe shoqërohen me transportin e dherave si dhe transportin e vet lëndës ndotëse (Hg).

Konkluzionet e mësipërme do të shërbejnë për procesin e modelimit dhe analizës sasiore të ndotjes në këtë territor. Një hap tjetër i rëndësishëm në planifikimin e matjes, bazuar në udhëzuesit standart është njohja e specifikave të territorit në studim, në mënyrë për të zvogëluar numrin e matjeve provë (pilot) [189].

6.4 Specifikat e territorit në studim

Referuar metodikës së përgjithshme për vlerësimin e shkallës së ndotjeve [189], matjet dhe siti i mbledhjes së të dhënave i përcaktuan pas një studimi të jashtëm të territorit post-industrial. Terreni që kemi marrë në studim është territori i ish-uzinës kimike Sodë PVC-së, e cila ndodhet 5 km në Veri-Perëndim të qytetit të Vlorës dhe në afërsi të Lagunës së Nartës. Ndarja e zonave dhe stacionet e tyre të mostrimit u përcaktuan parapraktisht, duke filluar nga vendndodhja e ish-repartit të Elektrolizës, që është *burimi i ndotjes me Hg*.



Figura 6.4: Zona I dhe II në territorin e ish-uzinës së Sodës, Vlorë

Konkretisht, në këtë studim u përqëndruam në disa mjedise, në varësi të natyrës së Hg (aktive apo pasive në posedimin e Hg), nga efektet shoqëruese, si: rrjedhat, reagentët atmosferikë dhe mjedisorë etj. Në këto mjedise kemi matur përqëndrimin e Hg në drejtimin horizontal dhe atë vertikal të ndara si më poshtë.

1. *Zona e ish-repartit të Elektrolizës* është objekti i parë i studimit, duke qenë se përbën edhe burimin e ndotjes për gjithë territorin. Proçeset e hedhjes së mbetjeve me mërkur kanë shkaktuar ndotje me natyra të ndryshme, ku mund të përmendim:
 - *Ndotje me natyrë kimike*, d.m.th. reagentët e hedhur në mjedis nga uzina, përmbajnë struktura kimike me Hg. Me kalimin e kohës, si shkak i një sërë proçesesh, Hg çlirohet në gjendje të lirë ose në trajtë reagentësh të tjerë, me karakter ndotës për ekosistemin dhe gjallesat. Në një farë mënyre, nëse njohim përqëndrimin fillestar të Hg dhe natyrën e reaksioneve, atëherë bëhet i mundur parashikimi i përqëndrimit të Hg në një periudhë të caktuar kohore.
 - *Ndotje me natyrë mekanike*. Në këtë rast, sasi të Hg që janë depozituar në mjedis në formën e tyre përfundimtare ndotëse, pra, në formën që konsiderohet toksike për strukturat jetësore dhe nuk i binden ndonjë rregullsie apo dinamike. Në këtë rast studimi stastikor është i vështirë dhe si rregull rekomandohet matja me një sistem rrjete-grid. Nëse nuk vërehen rregullsi, ky faktor nuk duhet të jetë dominant.

- *Ndotje me natyrë të përzierë.* Kjo zonë gjeografikisht nuk është subjekt i rrymave rrjedhëse sipërfaqësore, por siç citohet në referencën [188], ka ose mund të ketë pasur rrjedhje nëntokësore. Për pasojë, përqëndrimi i ndotësve do të ndikohet nga agjentët kimikë, agjentët aktivë me natyrë antropogjene, (si në rastin e prodhimit apo projekteve de-kontaminuese), si dhe nga rrjedhjet nëntokësore, edhe nëse janë vetëm sezonale.

Vërejmë se pas mbylljes së uzinës, burimi i ndotjes nuk është më aktiv, por edhe aktivitetet njerëzore nuk kanë më ndikime kontaminuese në zonë.

2. *Zona përreth landfillit* përbën objektin e dytë të studimit tonë. Në këtë zonë janë kryer disa veprime paraprake, ku përmendim izolimin, procesin e de-kontaminimit të kontrolluar etj. Kjo zonë mund të jetë subjekt i rrjedhjeve sipërfaqësore me origjinë natyrore (si p.sh. rreshjet atmosferike). Prandaj, studimi i përqëndrimit të Hg, në perimetrin e landfillit, ka interes, sidomos në planin vertikal. Në këtë mënyrë, testimi i përqëndrimit të Hg në këtë zonë lidhet me efikasitetin e këtij aktiviteti të kontrolluar.
3. *Zona bregdetare*, në pjesën e brendshme (d.m.th dhera të mbuluara nga uji i detit), përbën objektin e tretë të studimit, sepse është një tregues i rrjedhjeve natyrore dhe pritet depozitimi i shtesave të ndotësve në këtë mjedis.

6.5 Administrimi i të dhënave shtesë lidhur me proceset mekanike në mjedisin në studim

Nga një shqyrtim i të dhënave mbi rehabilitimin e mjedisit, rezulton se ka patur punime me zhvendosje qarkulluese të dherave në një masë të konsiderueshme. Për këtë, kemi ndërtuar një skemë rrjetëzimi, për të planifikuar matje sa më përfaqësuese. Matjet duhet të përfaqësojnë informacionin e plotë mbi sistemin, pra, të mund të evidentojnë:

- Kontaminimin faktik të zonës në dy dimensione, sipas largësisë nga qendra ndotëse dhe sipas thellësinë nga kuota fillestare e ndotjes. Në kuadër të këtij vështrimi nuk disponohen të dhëna të sakta se ku janë grumbulluar ndotësit në kuptimin e “xhepave” hotspot.
- Efikasitetin e rehabilitimit të kësaj zone si dhe aktivitete të tjera hidrokimike, që ndikojnë në dinamikën e përbërjeve të Hg.

Po kështu, dimë saktësisht vendodhjen e burimit të ndotjes dhe dimë se ku janë zhvilluar proceset rehabilituese, të cilat na orientojnë për kornizën e jashtme të matjeve. Kjo e lehtëson planifikimin e matjeve pasi, caktojmë lehtësisht stacionet "*kulme të jashtme*".

6.5.1 Planifikimi i matjeve

Në kuptimin fizik të matjeve, vlera përfaqësuese e madhësisë në shqyrtim X , do të duhet të merret nga pritja matematike e ndryshores së rastit në funksion shpërndarje të përcaktuar nga:

$$\langle X \rangle_V = E(X) = \int_0^{\infty} X \rho(X) dX \quad (6.2)$$

Në matjet reale, shpërndarja apo ligjësia, për rastin tonë funksioni i densitetit të probabilitetit (*pdf*) i përqëndrimit të Hg është i panjohur. Kjo duhet përcaktuar nëpërmjet përpunimit të vlerave të marra nga matjet, pra fillimisht duhet të sigurohemi, nëse ekziston një funksion i tillë shpërndarjeje në kuptimin matematikor dhe që është karakterizues për sistemin. Në rast se shpërndarja është simetrike (p.sh. është shpërndarje gaussiane), vlera e ekuacionit (6.2) është shumë e afërt me mesataren aritmetike dhe mund ta raportojmë mesataren e matjeve si vlerë përfaqësuese të mostrave në studim. Në këtë mënyrë, që në planifikimin e matjeve, ne duhet të bazohemi në mundësinë e verifikimit të një shpërndarjeje me qëllim që të ketë vend ekuacioni (6.2), pra vlera e vërtetë të merret nga shpërndarja, që për rrjedhojë duhet të jetë stacionare. Po kështu, matjet për një qelizë të këtij rrjeti matjesh të cilësuar si pikësore, do të duhet të merren në një vëllim të tillë, brenda të cilit, përqëndrimi i Hg të mos ndryshojë, pra, ndryshimi të jetë më i vogël se një prag i pranuar (nga normat e fushës ose nga vlerësime me natyrë statistikore).

Si hartimi edhe realizimi i një strukture matjeje me zgjedhje rastësore (random sampling), në mënyrë që vlera përfaqësuese të vlerësohet me relacionin 6.2, në praktikë është relativisht i kushtueshëm. Matjet duhet të përafrohen sa më mirë me kuptimin e vlerave mesatare përfaqësuese dhe njëkohësisht duhet të realizohen, në një mënyrë të tillë, që devijimi standart të jetë i përcaktuar (pra të kemi një shpërndarje *stabël* në kuptimin Levy), gjë që kërkon, që devijimi standart dhe mesatarja të jenë të pandryshuara në funksionet konkrete *pdf*. Edhe nëse nuk e njohim natyrën e shpërndarjes së variablilit C (në rastin tonë, përqëndrimi i Hg), por pranojmë homogjenitetin në zonë, (vlerat C i përkasin së njëjtës shpërndarjeje apo ligjësie), na mjafton të marrim mbi 35 mostra, sepse mbështetemi në referencat statistikore [198]. Në raste të ngjashme studimi, ky numër është cilësuar si praktikisht shumë i mirë, ndërsa në aspektin teorik, kjo do të varet nga niveli i besueshmërisë që do të aplikojmë. Përafrimin e parë e nisim nga forma standarte në kushte të shpërndarjeve normale.

$$n = \frac{\frac{z^2 p(1-p)}{e^2}}{1 + \frac{z^2 p(1-p)}{e^2 N}} \propto \frac{z^2 p(1-p)}{e^2} \Big|_{N=\infty} \quad (6.3)$$

ku $z = \frac{x-\mu}{\sigma}$ është treguesi i variablilit të normuar z për shpërndarjen normale e variablilit, p është niveli i besueshmërisë, dhe e është marzhi i gabimit që tolerojmë.

Si rregull niveli p merret 0.05, nëse supozojmë kushte standarte të matjeve, ndërsa toleranca e varet nga niveli i saktësisë që ne dëshirojmë. Në praktikën e matjeve niveli p mund të merret sa gabimi më i madh i procedurave përpunuese. Këtë vlerë ne e kemi shumë të ulët (në nivele të ppm) prandaj, pa cënuar cilësinë e matjeve, fillimisht e morëm p afërsisht 1-2%. Në tre zonat e para ka rezultuar se zgjedhja rastësore e matjeve nuk është opsioni i duhur, sepse ka heterogjenitet të lartë të Hg. Kështu edhe numri i stacioneve që duhet të planifikojmë është i madh, nëse përcaktojmë si vlerë e të tolerimit të mesatares kufirin e ndotjes prej 0.3 mg/kg. Në rastin e kësaj zone, kemi pranuar si pikë fillimi gjysmën e nivelit të ndotjes, pra 0.0015 mg/kg.

Ka rezultuar se vetëm në zonën IV mund të aplikojmë në parim "*random sampling*" si dhe formulën 6.3. Kështu që, në vijim kemi planifikuar matjet me rrjetëzim (*gridding-sampling*).

6.5.2 Kampionimi dhe sistemimi i matjeve

Kampionimi ndryshon në varësi të pozicionit të zonës, të natyrës së burimit të ndotjes dhe shkallës së kontaminimit të dyshuar në mjedis [184]. Procesi i kampionimit paraprihet nga një analizë cilësore duke marrë një numër të reduktuar matjesh (sikurse vepruam më lart). Në filozofinë e kërkimit analitik në fusha ndërdisiplinare, sikurse janë përgjithësisht matjet e kësaj natyre, është i domosdoshme kombinimi i një numri elementesh, sikurse shihet në vërejtjet e rëndësishme të udhëzuesve dhe të metodikave standarte të kërkimit [188, 189].

Në këndvështrimin statistikor procedura e kampionimit bazohet në disa hapa të thjeshtë, por me supozime substanciale për natyrën e shpërndarjes. Përkatësisht, llogarisim parametrat karakterizuese, si: vlera mesatare, devijimi standart i vlerës së matur, varianca etj. dhe duke supozuar se shpërndarja e ndryshoreve të rastit është normale, bëhet testimi i hipotezave dhe konkludohet për vlerat mesatare, si vlera përfaqësuese ose jo, etj. Për të mbërritur gjer këtu, zgjidhet paraprakisht problemi i rrjetëzimit të zonës (*gridding*) dhe i numrit të matjeve, në varësi të devijimit të pranuar dhe të nivelit të besueshmërisë që dëshirojmë.

Në supozimin se kemi të bëjmë me shpërndarje jo normale dhe ndoshta edhe jostabël, formula (6.2) nuk është më e vlefshme apriori. Prandaj, në raportim nuk mund të deklarojmë vlerën mesatare aritmetike, që natyrshëm është më e mira, si vlerë përfaqësuese në kuptimin rigoroz statistikor.

Duke u nisur nga objekti i këtij studimi, përcaktimi i samplerit (zgjedhja, bashkësia e mostrave) do të orientohet si nga faktorët ndikues edhe nga qëllimi i studimit, sikurse përshkruhet edhe në [191]. Sipas referencave aplikimi "*grid-sampling*" është i mbështetur dhe i përdorur gjerësisht në studimet e ndotjeve të tokës. Një detajim i plotë jepet në referencat dhe në udhëzuesit e tipit [189, 190, 191]. Në këtë rast, niveli i rrjetëzimit nuk është optimizuar numerikisht, pasi kemi vërejtur se heterogjeniteti është i dukshëm dhe nuk ka nevojë për matje shumë të imta.

6.5.3 Përcaktimi i qelizës së matjes

Pas aplikimit të matjeve provë (pilot) konstatuam se ndryshimi i përqëndrimeve të Hg është i lartë dhe nuk ndjek ndonjë rregullsi gjeometrike të homogjenizuar. Për të rritur saktësinë e vlerave do të duhej të merrnim shumë mostra, por kjo rrit shumë koston e punimit. Këtu kemi bërë një zgjidhje tjetër, kemi homogjenizuar mostrën që në burim, në nivel qelize, pra mostra përfaqëson një cilindër me diametër 1m dhe lartësi 3 cm. Për këtë është marrë dhe në disa pika dhe është trajtuar duke veçuar mostrën përkatëse (fig 6.5).

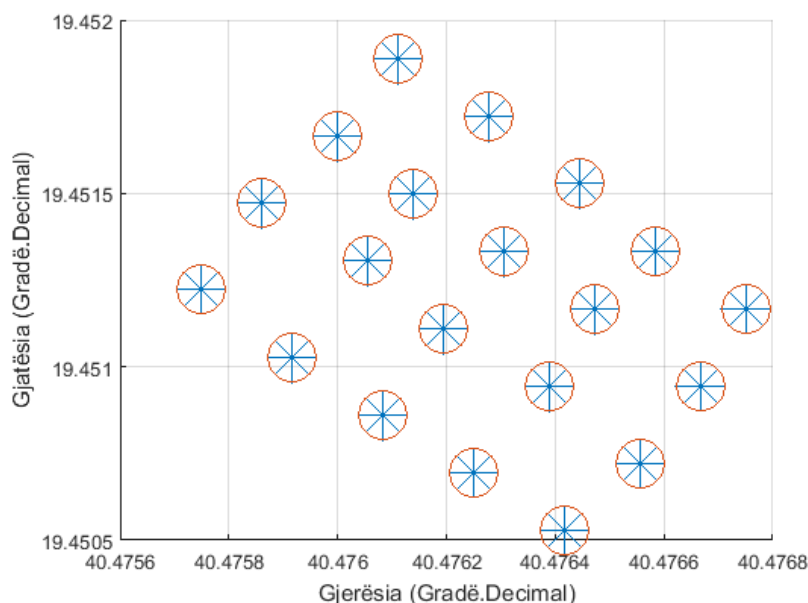


Figura 6.5: Copëzimi paraprak dhe homogjenizimi në pikën e marrjes së mostrave.

Në stacionet përkatëse kemi mbledhur dheun në disa pika në pjesët sektoriale të qarkut me rreze 0.5 m në gjerësi shtrese 3-5 cm. Masa është një përzierje e pesë minimostrave në një të vetme dhe është realizuar procesi i homogjenizimit, selektimit dhe kampionimit përfundimtar. Në këtë mënyrë, plani i matjes është transformuar në një plan minicilindrash me përqëndrim të homogjenizuar të mërkurit.

Në këtë kuptim, fiksimi i qelizës së matjes u përcaktua kryesisht nga vlerësimet praktike dhe nga orientimet metodologjike të përgjithshme të udhëzuesve [189, 190, 191]. Optimizimi dhe homogjenizimi në burim, që aplikuar në qelizën e matjes, ka si synim rritjen e cilësisë së të dhënave dhe të përpunimit të mëtejshme të tyre.

6.5.4 Kufiri i lejuar i devijimit standart

Në planifikimin e matjes pilot është e nevojshme një strategji e drejtuar nga natyra e kërkimit, nga natyra e matjeve dhe nga qëllimi minimal e maksimal i studimit [191]. Qëllimi ynë është identifikimi i efikasitetit të rehabilitimit të territorit, si dhe identifikimi i faktit aktual të potencialit të rrezikut. Të dy këto qëllime orientohen nga pragu (kufiri) i ndotjes së Hg, sipas standarteve ndërkombëtare (p.sh. sipas UNEP/IAEA). Në kushtet e matjes për testimin e “mosndotjes” me grid-sampling do të duhej të copëzohet sistemi në qeliza të tilla, ku, diferenca mes matjeve të jetë më vogël se ky kufi.

Duke u nisur nga fakti se zona në studim ka përqendrim të Hg (nga informacioni paraparak), vendosëm kufijtë e variancave të normuara (të referencës) si në vijim:

$$\begin{aligned}\sigma_1(C) &\sim 0.3\text{mg/kg} \leftrightarrow \text{Zonat e Largëta} \\ \sigma_2(C) &\sim 10\text{mg/kg} \leftrightarrow \text{Zonat Postindustriale}\end{aligned}\tag{6.4}$$

Relacionet (6.4) paraqesin devijimin standard të dëshiruar në kuptimin statistikor, pra për rastin e njehsimeve tona sipas (6.3). Duke qenë se njohim ekzistencën e ndotjes, por jo burimet aktive të saj, aplikojmë matjet nëpërmjet rrjetit të stacioneve. Kështu referencat e vendosura sipas relacionit (6.4) i kemi marrë në kuptimin referues-filtrues. Pra:

- Nëse në këtë zonë, nga matjet paraprake, ka vatra të identifikueshme, atëherë referencat (6.4) i përkohet rastit kur këto vatra mund të largohen nga seria e matjeve.
- Nëse matjet paraprake nuk identifikojnë vatra, atëherë referencat (6.4) zbatohen drejtpërdrejt për të gjithë serinë e matjeve.

Në këtë mënyrë kemi tentuar të marrim një numër stacionesh mostrimi, në të cilët devijanca të jetë më e vogël ose e krahasueshme me vlerën e parashikuar në këto referenca, përkatësisht:

- Nëse zona është pa ndotje, si variancë referuese merret (0.3 mg/kg), pra matjet janë të papranuara, nëse varianca është më e madhe.
- Nëse zona është me ndotje, si variancë referuese merret (10 mg/kg).

Po me këtë strategji, pas matjeve hulumtuese, por duke ruajtur numrin e mjaftueshëm të matjeve, kemi ndërtuar gjeometrinë faktike të matjeve sipas një rrjeti drejtkëndor.

6.5.5 Përcaktimi i rrjetit të stacioneve dhe marrja e mostrave

Më sipër, trajtuam se si janë të shpërndara vlerat e përqendrimeve të Hg në pikat skajore të zonës, si dhe identifikuam vlerat maksimale dhe minimale. Në secilën zonë të ndotur të studimit dhe sidomos në dy të parat, janë kryer matje provë për të parë nivelin e ndotjes me Hg.

Bazuar në veçoritë e territorit të studimit, matjet u planifikuan në katër njësi të emërtuara, si më poshtë:

1. Zona I: vendndodhja e ish-repartit të Elektrolizës, mostrat në thellësinë $h = 30 \pm 3$ cm.
2. Zona II: vendndodhja e ish-repartit të Elektrolizës, mostrat në thellësinë $h = 50 \pm 3$ cm.
3. Zona III: perimetri i Landfillit, mostrat në thellësinë $h = 30 \pm 3$ cm.
4. Zona IV: në det, në afërsi të ish-uzinës së Sodës, mostrat në thellësinë $h = 30 \pm 3$ cm.

Në secilën prej zonave u kryen matje provë (pilot), për të bërë një testim paraprak. Matjet provë për zonën I janë paraqitur në tabelën 6.2, dhe diagrama e përqëndrimit të Hg, për këto matje është paraqitur në figurën 6.6.

Tabela 6.2: Stacione të kampionimit paraprak, zona I

Stacionet e mostrimit	Përqëndrimi i Hg (mg/kg)	Koordinatat	
		Veri	Lindje
P_1	0.298	40°28036.3"	19°27004.2"
P_2	1.689	40°28034.0"	19°27006.8"
P_3	14.32	40°28032.7"	19°27004.4"
P_4	0.45	40°28035.1"	19°27001.9"

Nga matjet provë konstatojmë se:

- Vlerat e përqëndrimit të Hg ndryshojnë dukshëm për stacionet në disa metra largësi.
- Përqëndrimi i Hg është mjaft kompleks dhe nuk identifikohet një situatë homogjene apo një dinamikë që të përshkruhet në mënyrë funksionale.

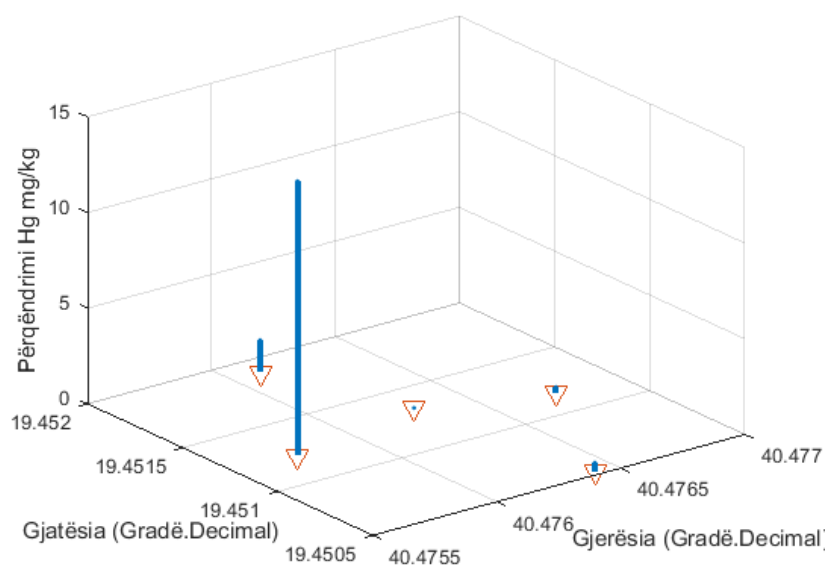


Figura 6.6: Zona provë dhe tentativa për një optimizim

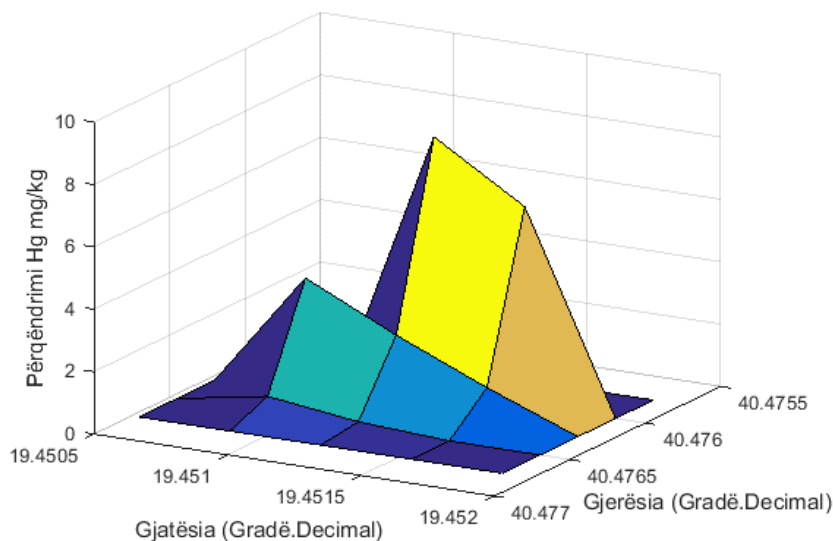


Figura 6.7: Zona provë dhe tentativa për një optimizim

Ndryshimi i madh i përqendrimit të Hg, nga një stacion në tjetrin, tregon se duhet të bëhet një ndarje me e imët e rrjetës së stacioneve. Në rrjetin fillestar të studimit (me më pak stacione) kemi përpunuar vlerat e marra, të cilat janë paraqitur në figurën 6.6, me katër pika skajore dhe një në qendër. Duke interpoluar ndërmjet pikave të brendshme dhe duke ekstrapoluar ndërmjet pikave të jashtme dhe kufirit të supozuar "zero", janë gjetur vlerat e pritura eventualisht, nëse ndryshimet konsiderohen të vazhduara (fig.6.7). Mesatarisht stacionet janë të distancuara afërsisht me 5 m nga njëri-tjetri.

Nga matjet kemi konstatuar vlera të larta të përqendrimit të Hg në një numër të konsiderueshëm stacionesh. Kjo tregon se faktori kryesor i përqendrimit të Hg e ka origjinën nga zhvendosja mekanike e dherave. Në këtë rast ne kemi aplikuar evidencën e ngjarjeve mbi nivel, referuar niveleve dhe përkatësisht pragut të ndotjes prej 0.3 mg/kg sipas normave të UNEP Chemicals. Kjo normë ka funksionuar si referencë absolute; vlerat e përqendrimit të Hg mbi të identifikohen si ndotje. Duke parë që përqëndrimi i Hg është i lartë, kemi vlerësuar një nivel të dytë prej 10 mg/kg, duke identifikuar kështu zona shumë të ndotura, ato që janë mbi këtë nivel.

Në tabelën 6.3 është paraqitur një vështrim i përgjithshëm i zonës I, ku kemi konkluduar se kemi të bëjmë me ndotje që evidentohet edhe me zgjedhje rastësore. Në këtë mënyrë, u tregua se procesi i rrjetëzimit duhet të jetë shumë më i dendur dhe bazuar mbi këto kemi planifikuar marrjen finale të mostrave.

Tabela 6.3: Evidencë paraprake e ndotjes së Hg në matjet provë, zona I

	P_1	P_2	P_c	P_3	P_4
Gjatësia	19.4512	19.4519	19.4513	19.4512	19.4505
Gjerësia	40.4768	40.4761	40.4763	40.4757	40.4764
Përqëndrimi i Hg	0.298	1.689	0.007	14.32	0.45
Mbi 0.3 mg/kg	Jo	1.389	Jo	14.02	0.15
Mbi kufirin 10 mg/kg	Jo	Jo	Jo	4.32	0

(P_1, P_2, P_3, P_4 janë katër pika në skaje, kurse P_c është në qendër.)

Duke kryer matjet pilot të ngjashme me paraqitjen e tabelës 6.3, për të gjitha zonat kemi konkluduar paraprakisht se pritet të kemi nivele të konsiderueshme të ndotjes, pasi përqëndrimi i Hg mbi 10 mg/kg është gjetur në më shumë se një stacion edhe nga një zgjedhje rastësore minimale prej 4-5 pikash pilot.

6.5.6 Specifika të zonave të distancuara nga ish reparti i Elektrolizës

Zona IV e studimit ka rëndësi thelbësore në krijimin e imazhit të plotë rreth fenomenit të ndotjes me Hg në këtë territor. Ajo identifikohet me impaktin faktik, ngaqë ka ndikim afatgjatë në të gjithë ekosistemin. Matjet në këtë rast janë analizuar në dy aspekte:

- Ekzistenca e ndotjes, në rastin kur përqëndrimi i Hg është mbi normën e UNEP-it.
- Në rast se ka ndotje, të njihet niveli i kësaj ndotjeje, në këtë zonë.

Nga matjet provë në një perimetër të caktuar, u konstatua një vlerë përfaqësuese në vlerën 0.12 mg/kg, gjë që tregon se kemi një homogjenizim rreth një vlere mesatare, d.m.th një shpërndarje të normalizuar.

Me këto rezultate paraprake dhe me analizën sasiore (që do të paraqitet në vijim), kemi konstatuar se në këtë zonë mund të aplikohet zgjedhje e rastit e mostrës (random sampling). Bazuar në formulën 6.3 numri i stacioneve për matje, u caktua në përputhje me nivelin e tolerimit për vlerën mesatare dhe me intervalin e dëshiruar të besueshmërisë. Në fakt, matjet mund të nisen nga një gjykim i shpejtë, duke u bazuar nga matja e mëparshme e devijimit, por ne aplikuaam matjen pilot. Duke kërkuar një interval besimi prej 95% atëherë, do të marrim $Z = 1.96$. Meqë kërkojmë që të njohim ndotjen e kësaj zone, atëherë referenca për devijimin e toleruar do të jetë niveli i ndotjes 0.3 mg/kg dhe, si rregull, në këtë rast mund të kërkojmë që vlerat mesatare të mos ndryshojnë më shumë se 0.5%. Me këto kushte studimi merren afërsisht 21 matje, nën hipotezën se shpërndarja është normale. Ne mbetëm tek ky prag, pra, kemi tentuar matjet për vlerat mesatare në një mjedis të supozuar homogjen, duke synuar që devijimi i bazuar në matjet pilot të mos kalojë vlerën absolute 0.0015 mg/kg. Edhe në këtë rast është ndërtuar sërish një rrjet matjesh me 22 stacione, afërsisht të baraslarguar nga njëri-tjetri.

6.5.7 Planimetria e stacioneve

Nga vështrimi i mësipërm, u fiksua një rrjetëzim dhe u planifikua marrja finale e mostrave. Në planin e studimit, të ndarë sipas zonave, mostrat e dherave u morën si më poshtë:

- ★ *Në zonën I:* janë marrë 20 mostra, në 20 stacione të ndryshme mostrimi, në largësi 10 m nga njëri-tjetri. Këto mostra u morën në thellësinë $30 \pm 3\text{cm}$, të cilat i kemi shënuar me simbolin S_i (për $i = 1, \dots, 20$).
- ★ *Në zonën II:* janë marrë 20 mostra, në 20 stacione të ndryshme mostrimi, në distancë 10 m nga njëri-tjetri. Këto mostra u morën në thellësinë $50 \pm 3\text{cm}$, të cilat i kemi paraqitur me simbolin W_i (për $i = 1, \dots, 20$).
- ★ *Në zonën III:* janë marrë 15 mostra, në 15 stacione të ndryshme mostrimi të marra në perimetrin e landfillit, në thellësinë $30 \pm 3\text{cm}$. Këto stacione mostrimi u shënuan me simbolin K_i (për $i = 1, \dots, 15$).
- ★ *Në zonën IV:* janë marrë 22 mostra, në 22 stacione të shpërndarë sipas një rrjete kuadratike me përmasa $10\text{ m} \times 10\text{ m}$ për homogjenizim, paralel me vijën bregdetare dhe me ish-uzinën. Këto stacione mostrimi janë shënuar me simbolin L_i (për $i = 1, \dots, 22$).

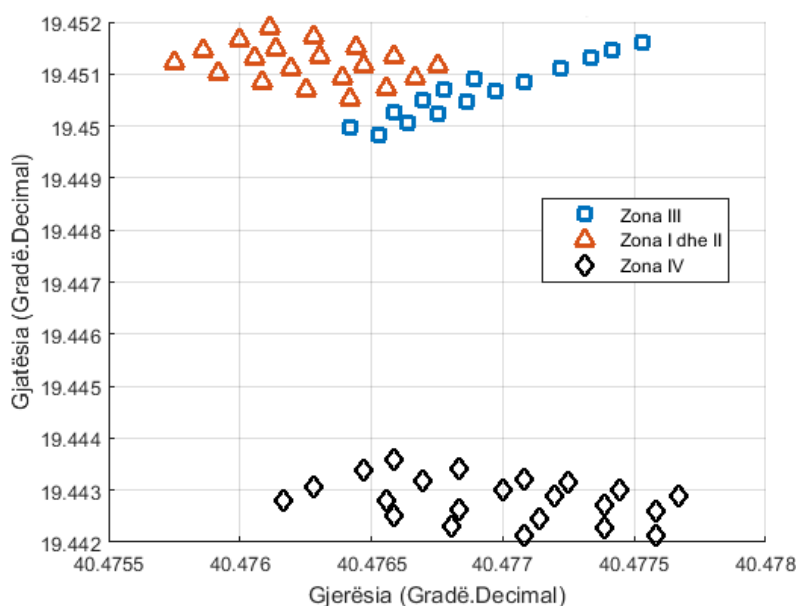


Figura 6.8: Planimetria e zonave të matjes

Pasi u grumbulluan mostrat e dherave, u kaluan në sitë 2.0 mm për të larguar objektet e huaja dhe u ruajtën në qese plastike për analizë spektrale. Koordinatat e stacioneve të mostrimit u përcaktuan me Global Positioning System (GPS) [184].

6.6 Procedura analitike e përpunimit të mostrave të dherave

Për analizën e mostrave të dherave është zbatuar Metoda Referuese e dhënë nga UNEP/IAEA për studimin e ndotjeve. Një sasi prej 0.3 – 0.5 g mostër trajtohet me përzierje acide $HNO_3 + HCl$ (9:1) gjatë një intervali kohe prej 3 orësh në plitkë elektrike, në temperaturë $70^\circ - 80^\circ C$, në bombola gjysmë hermetike PTFE. Pasi ftohet, në të shtohet 1ml tretësirë 5% $K_2Cr_2O_7$, çohet në 50 ml me ujë të distiluar dhe lihet të dekantohet. Në varësi të përmbajtjes së Hg në mostër, merret një vëllim i caktuar nga tretësira e kthjellët dhe përcaktohet përqëndrimi në sistemin e avujve të ftohtë me metodën e absorbimit atomik (CV-AAS). Matjet janë kryer në aparatën "Varian SPECTRAA 10 Plus", i pajisur me sistemin CVAAS, i përgatitur dhe montuar në laboratorin e departamentit të Kimisë Analitike, Fakulteti i Shkencave Natyrore, Universiteti i Tiranës. Ndjeshmëria e përcaktimit të Hg me këtë sistem arrin në rreth 0.2 ppb, që përbën një saktësi të nivelit shumë të lartë. Konvertuar në njësi të masës, ky rend garanton matje të sakta në nivel 100 nanogram për kilogram që përkon me nivelin "gjurmë" të ndotësit [177].

6.6.1 Reagentët dhe mjetet e përdorura

Të gjithë reagentët e përdorur për përcaktimin e mërkurit janë reagentë me përmbajtje të ulët mërkuri, reagentë të tipit MERCK. Këta janë reagentë të rendit të pastërtisë analitike dhe plotësojnë kërkesat për përcaktimin e mërkurit edhe në nivel gjurmë, pra, ndjekja rigoroze e procedurave trajtuese garanton mosdikimin në vlerën që kërkojmë të masim. Përkatësisht, këto aspekte janë rregulluar me protokolle të veçanta në trajtimin analitik, në të cilat nuk referohet futja e gabimeve shtesë. Në kuptimin e efikasitetit kimik është pranuar në këto protokolle se procesi i reduktimit të elementit Hg është i plotë dhe pa mbetje. Për reduktimin e Hg^{2+} në $Hg(0)$ u përdor tretësira me përqëndrim 10% klorur kallaji (II) në mjedis HCl. Tretësira u pastrua për rreth 10 minuta në rrymë ajri me prurje rreth 2.0 L/min [177].

Reagentët e përdorur janë si në vijim:

1. Tretësira nga përzierja e HNO_3 me $HClO_4$ në raportet (1:1)
2. H_2SO_4 : acid sulfurik
3. Ujë i distiluar
4. HCl : acid klorhidrik
5. 10% solucion $SnCl_2$
6. 0.1N NaOH
7. 0.1% solucion L-cisteinë.

Mjetet kryesore të përdorura renditen si në vijim:

1. Aparat për matjen e mërkurit: "*Varian Spectraa AA Plus*"
2. Plitkë elektrike: E aftë për të arritur një temperaturë 250°C .
3. Provëz për tretjen e mostrës: Tuba volumetrikë 50 ml ($h_{max.} = 15\text{ mm}$, $d = 13\text{ mm}$)
4. Provëz me vëllime: 10 ml, 100 ml dhe 1000 ml
5. Pipeta të milimetruara: 0.2 ml, 0.5 ml, 1.5 ml dhe 10 ml
6. Shishe e vogël: 20 ml
7. Tub centrifugë në formë konike 10 ml me tap qelqi.
8. Gërshëra diseksioni
9. Përzierës substancash
10. Enë të posaçme porcelani

Gjatë procesit të matjes iu kushtua një kujdes pastërtisë së mjeteve të përdorura në laborator, duke i pastruar paraprakisht me një solucion 0.5% KMnO_4 . Metodologjia e ndjekur është zbatuar në mënyrë rigoroze sipas ekspertizës së fushës në laboratorin shkencor të Departamentit të Kimisë Analitike, Fakulteti i Shkencave Natyrore, Universiteti i Tiranës.

6.6.2 Sigurimi i cilësisë së të dhënave

Në analizën metodologjike të cilësisë së këtyre matjeve është konsideruar çdo etapë, që nga grumbullimi i mostrave, trajtimi paraprak, ruajtja nga kontaminimet anësore apo humbjet gjatë procesimit, si dhe kolaodimit final të aparatit matës. Referuar manualeve dhe asistencës në përpunimin paraprak të mostrave janë ndjekur rigorozisht procedurat standarte për të mos shtuar apo reduktuar përqëndrimin e elementit në shyrtime, sidomos në rastet kur ai paraqitet në nivel gjurmë. Së bashku me mostrat e sedimenteve janë analizuar dhe dy mostra (CRM) me përqëndrime të certifikuara, SDM/2-TM dhe IAEA 405 siguruar nga IAEA Monako [177]. Nga matjet u vërejt se vlerat përputheshin me ato të deklaruara në mostër. Pra, rezulton se ishte siguruar cilësia e matjeve të mëtejshme.

Kapitulli 7

Përpunimi i matjeve

7.1 Hyrje

Studimi ynë ka karakter ndërdisiplinor, duke synuar një paraqitje të barazpeshuar të disa aspekteve. Këtu përfshihen procedurat operatoriale dhe aspektet fizike të spektroskopisë atomike, analiza e spektrave, interpretimi i përqëndrimeve kimike të Hg, ndjekja dhe realizimi i proceseve kimike shumë të detajuara dhe delikate të përpunimit të mostrave bruto, deri në veçimin e komponentit për analizë spektrale. Detaje të kësaj natyre i kemi konsideruar si pjesë e aktiviteteve operatoriale dhe nuk po i rendisim. Këtu jemi përqëndruar kryesisht në aspektin interpretues si dhe në analizën rigoroze statistikore. Po kështu, rëndësi të veçantë i është dhënë fazës interpretuese të riskut në zonën e studimit, me qëllim vendosjen e një lidhjeje me realitetin kimiko-fizik dhe mjedisin si një ekosistem në tërësi.

7.2 Analiza përshkruese e matjeve

Në teknikat e sugjeruara mbi matjet e ndotësve të tokës, në veçanti ato mbi mërkurin, një hap i rëndësishëm është edhe analiza përshkruese e matjeve [190]. Kjo analizë konsiston në diskutimin cilësor të ndotjes, të ngjarjeve të veçanta, të proceseve që lidhen me migrimin dhe transportin e Hg, apo edhe ndonjë arsye tjetër që lidhet me hipotezat bazë, që do të testojmë gjatë studimit.

Në këtë kontekst i jemi referuar statistikës deskriptive për përpilimin e raporteve dhe gjithashtu, për një analizë më të detajuar (nëpërmjet modelimeve), në rastin e të dhënave të konfirmuara. Duke gjykuar në lidhje me vlerat e gjetura për çdo pikë, kemi ndërtuar një skemë analize mbi faktorët dominues për gjendjen aktuale të zonës në studim.

Fillimisht, nëpërmjet analizave dhe informacioneve të grumbulluara paraprakisht për zonën në studim, kemi identifikuar pikat më të ndotura me Hg. Në këtë diskutim, kemi përshtatur dy terma identifikues për ndotjen, përkatësisht *vatra lokale* dhe *pika të veçanta hot spot*.

Vatër lokale, do të quajmë një pjesë të hapësirës me material të mbindotur, e cila mund të shërbejë si burim ndotjeje për pjesët fqinje të saj. Kjo do të thotë se përqëndrimet e Hg në pikat përreth vatrës mund të përcaktohen nga një trajtë funksionale e identifikueshme, ose më thjeshtë, vlerat e gjetura të përqëndrimit të Hg të jenë pjesë e ndonjë sipërfaqje ekstrapolimi.

Nëse një stacion është krejtësisht i izoluar, në kuptimin e përqendrimit të konstatimit të Hg, atëherë atë do ta identifikojmë si *pikë të veçantë hotspot*, që sillet si një masë e hedhur dhe nuk ka lidhje me pjesën rrethuese (me fqinjët). Këtu, duhet theksuar se edhe pikat e veçanta përfaqësojnë në vetvete vatra ndotëse, por aktiviteti i tyre është i limituar në një rreze të shkurtër.

Ekzistenca e vatrave lokale dëshmon se ka mangësi substanciale në dekontaminimin e terrenit, ndërsa ekzistenca e pikave të veçanta hotspot dëshmon për hedhje dherash të ndotura ose veprime të tjera me karakter ndotës.

Në zonën I rezulton se në secilin nga drejtimet, nuk konstatohet ndonjë rregullsi në përqëndrimet e Hg. Ne nuk kemi marrë përputhje të pranueshme me funksione të lëmuara, nëse vlerësojmë se kemi ndotje nga burime apo rrjedha me një drejtim të përcaktuar. Në raste të tilla do të duhej që projeksioni i përqëndrimit të Hg sipas atij drejtimi të shfaqte rregullsi. Nga figura 7.1, vihet re se, sipas gjatësisë ka disa oshilime të përqëndrimit të Hg. Këto oshilime vijnë duke u zvogëluar në të dy kahet e kuotës së stacionit S_0 . Sipas gjerësisë identifikohet vetëm një pikë e vetme.

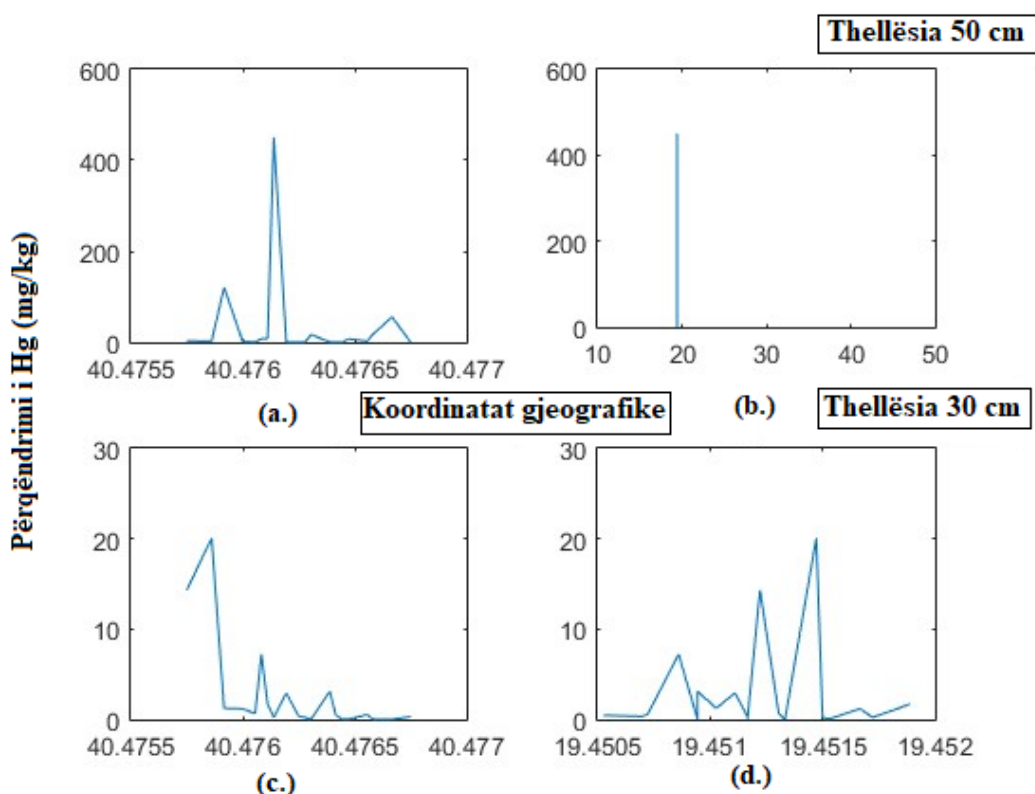


Figura 7.1: Përqëndrimi i Hg sipas dy drejtimeve në zonat I dhe II

Nëse terreni, do të kishte burime të Hg, atëherë edhe paneli i dytë lart në figurën 7.1.b do të paraqiste ndonjë ecuri. Po kështu, në rastin e thellësisë 30 cm shohim se projeksionet e përqëndrimit të Hg sipas drejtimeve të ndryshme janë krejtësisht të ndryshme, gjë që nuk mund të ndodhte në rast se do të kishte burime. Alternativa tjetër është, se mund të bëhet fjalë për mbetje të izoluar të Hg gjatë procesit të trajtimit të zonës.

7.3 Interpolimi dhe ekstrapolimi për analizën e vazhduar

Sikurse u diskutua, numri i matjeve është relativisht i kufizuar, ndërsa gradientët e përqëndrimit nga pika në pikë janë me vlera të mëdha. Prandaj, për një skanim më informativ të të dhënave, ne kemi aplikuar metodat e interpolimeve dhe ekstrapolimeve. Natyrisht ato janë realizuar për të paraqitur një pamje të plotë tredimensionale dhe jo për të përfutur vlera të tjera. Në përpunimet sasiore të përqëndrimit të Hg janë përdorur vetëm vlerat e matura në terren. *Megjithatë, duke marrë në konsideratë faktin, se kemi bërë homogjenizimin e mostrave që në marrjen e tyre në burim, është e mundur të gjykohet edhe për shpërndarje.* Për një pamje më të qartë të shpërndarjes së Hg dhe për të analizuar në nivel makroshkallë sjelljen e funksionit me vlera të pritshme, kemi interpoluar të dhënat e marra, bazuar në koordinata dhjetore të pikave. Në këtë mënyrë, është mundësuar përfitimi i kuazisipërfaqeve, që shprehin vlerat e përqëndrimeve të Hg të një rrjeti të vazhduar (të ndërtuar shumë imët), në mënyrë që mund të analizohen si vlerat më probabël, apo më pranë vlerave reale, në këndvështrimin e një matjeje shumë të imët.

$$C = C[X, Y] \quad S_i(X_i, Y_i) \begin{cases} X = \text{Gjatësia [Decimal]} \\ Y = \text{Gjerësia [Decimal]} \end{cases} \quad (7.1)$$

Nëse kuazisipërfaqja C (sipas 7.1) paraqitet me reliev shumë të thyer, atëherë kreshtat e lokalizuara do të përbëjnë vatra lokale. Në këto raste përqëndrimi i Hg është i ndryshueshëm dhe nuk mund të flitet për shpërndarje dhe as për vlera përfaqësuese. Për të realizuar këtë analizë cilësore transformojmë koordinatat e pikave të stacioneve, sipas shprehjes:

$$GG^\circ mm' ss.s'' \longrightarrow gg \cdot \left[\frac{mm}{60} + \frac{ss.s}{3600} \right] \quad (7.2)$$

Koordinatat e reja shprehin saktësisht gjeometrinë karteziante të pikës, pra, shërbejnë si funksione të largësive. Në këtë rast, interpolimi krijon vlera të përafërta rreth pikës, duke u orientuar nga vlerat e pikave më të afërta të përqëndrimit të Hg. Analiza cilësore e këtyre interpolimeve tregon se nuk kemi rregullsi hapësinore dhe nga të dhënat e matjeve nuk mund të ndërtojnë një model hapësinor që të përafrohet me sipërfaqen e interpoluar. Kjo do të thotë se faktorët që ndikojnë në përqëndrimin e Hg nuk paraqesin rregullsi hapësinore. Kjo analizë, në paraqitjen tredimensionale, të vlerave të Hg në zonën I (fig. 7.2) është treguar me interpolim në figurën 7.3, që i korrespondon matjeve të rralla të zonës. Dihet teorikisht, se kur kemi n matje në një sistem gjeografik me $n \times n$ koordinata, në kuptimin funksional na mungojnë $n^2 - n$ vlera. Këtu interpolohen $4n$ vlera. Në rastin tonë $n = 20$, atëherë kemi shtuar 80 vlera, për të krijuar një pamje më të përshtatshme për një matjeje më të dendur.

7.3.1 Analiza e rezultateve të matjeve për zonat I dhe II

Nga shqyrtimi tredimensional interpolues për përqëndrimin e Hg në zonën I, u identifikuan dy pika të posaçme me prirje për të qenë *vatra lokale*. Minisipërfaqet lokale të interpoluara identifikojnë kreshta me rënie të fortë dhe rregulsi diagonale, (fig. 7.3). Në njërin skaj shfaqet edhe një shpat i thepisur. Pjesa tjetër duhet të jetë një vatër ndotje simetrike në të gjitha drejtimet. Nga rrotullimi rreth boshtit vertikal i grafit të figurës 7.3, duket me qartë se kulmi i dytë mund të përafrohet më mirë me një vatër aktive. Kjo vatër ka "shpërndarë" ndotje të Hg me vlera përafërsisht të njëjta në të gjitha drejtimet. Ndërkohë, duke fiksuar vlerat reale të dhëna në figurën 7.2, nga matjet rezulton se, gjeometria e këtij fenomeni është e fiksuar pjesërisht. Nëse do të realizonim matje më të dendura, pamja e paraqitur në figurën 7.3 do të kishte përputhje më të mëdha me realitetin e zonës.

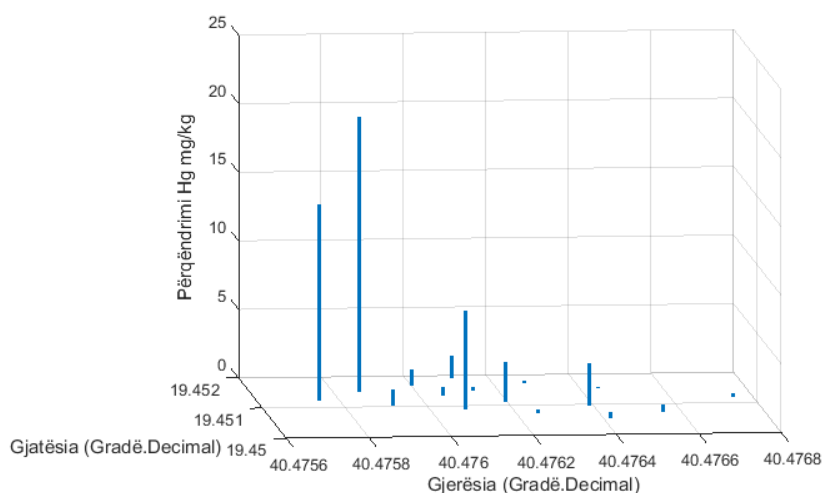


Figura 7.2: Përqëndrimi i Hg sipas dy drejtimeve për zonën I

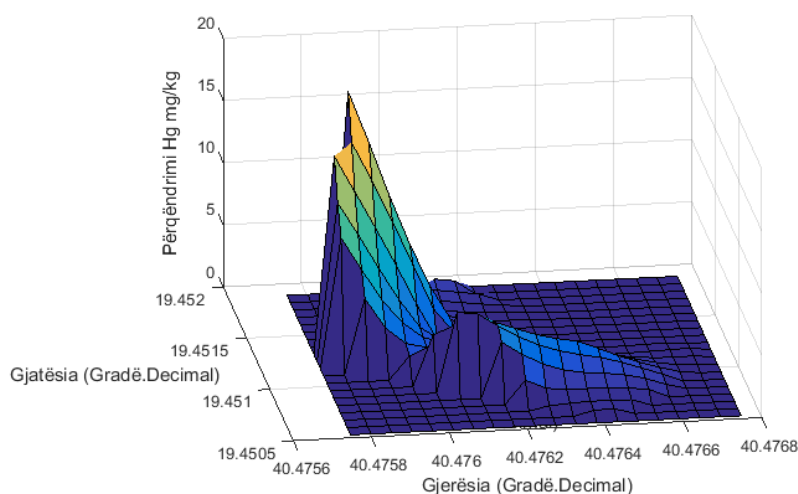


Figura 7.3: Ekstrapolimi dhe interpolimi për zonën I

Në thellësinë 30 cm gjejmë se situata nuk ndryshon në aspektin statistikor, por minizonat e kontaminimit shfaqen më të izoluara. Nga vlerësimet rezulton se kemi një zonë "alarmi" me përqëndrim afërsisht 7 mg/kg , vlerë më e madhe se norma e lejuar prej 0.3 mg/kg , por pranë limitit të sipërm prej 10 mg/kg , që kemi propozuar si referencë (në kushtet e ndotjes së lartë). Situata e paraqitur në figurën 7.4 sugjeron se, vlera të larta duhet të kemi edhe pranë zonës së pikut (S_{16}).

Për të verifikuar sjelljen faktike të ish burimit ndotës, analiza u realizua edhe sipas koordinatës tjetër, sipas thellësisë me kuotë 50 cm. Përsëri kemi propozuar një nëndarje të re për analogji me sipërfaqen dhe për të krijuar një figurë tredimensionale të zonës II në shqyrtim. Edhe këtu është konsideruar ky fakt në matjen paraprake si tregues i një ndotjeje të lartë. Matjet u kryen përsëri në nëndarjen e re dhe për këtë thellësi është marrë pamja e figurës 7.4 me disa stacione me ndotje mijëra herë mbi nivelin e vendosur nga UNEP, prej 0.3 mg/kg .

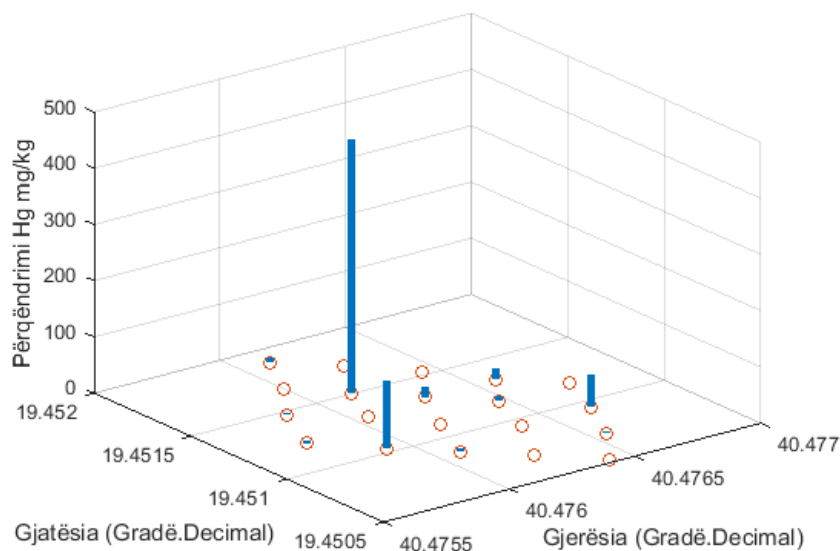


Figura 7.4: Përqëndrimi i Hg sipas dy drejtimeve për zonën II

Nga matjet rezultoi një vlerë ekstremale me ndotje 1500 herë mbi normën e lejuar. Analiza me projeksionet e përqëndrimit të Hg sipas boshteve (figura 7.4) tregon se ky rast është shumë specifik. Ai paraqet një pikë me rënie simetrike anësore sipas të njëjtit drejtim gjeografik (fiksuar sipas GPS) dhe një teh të mprehtë sipas projeksionit në drejtimin tjetër. Nisur nga përqëndrimi shumë i lartë dhe nga kjo specifikë gjykojmë se kjo pikë nuk mund të identifikohet si pikë e veçantë hotspot, por si një vatër lokale.

Interpolimi rreth kësaj vatre paraqitet në figurën 7.5. Karakteristikë është përsëri një prirje për të patur përqëndrim të konsiderueshëm sipas një drejtimi, e cila mendohet se mund të ketë prejardhje nga proceset natyrore të rrjedhjes së Hg, sepse, nga shqyrtimi i informacionit për zonën, nuk evidentuam ndonjë rrjedhje mekanike.

Një mundësi tjetër mbetet të mendojmë se, kjo pjesë nuk është zhvendosur për në landfill gjatë procesit të përpunimit.

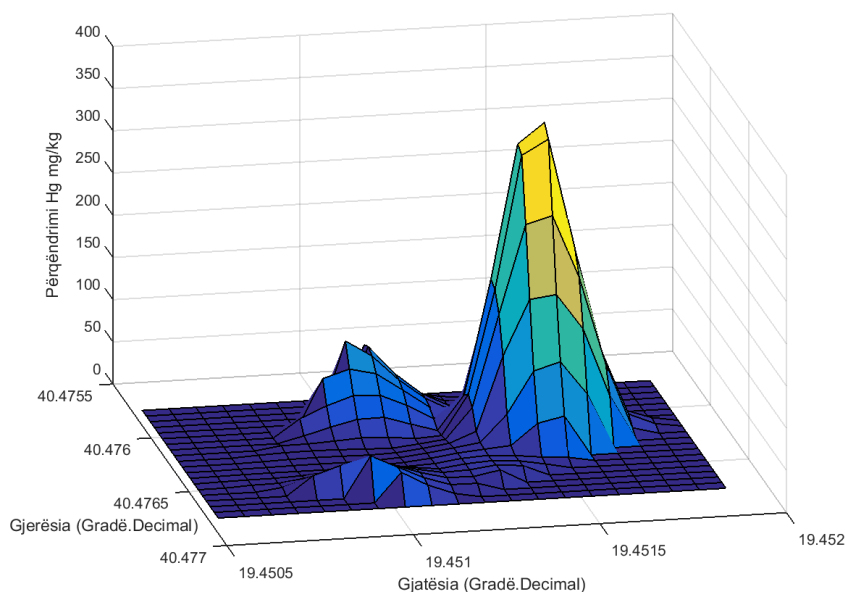
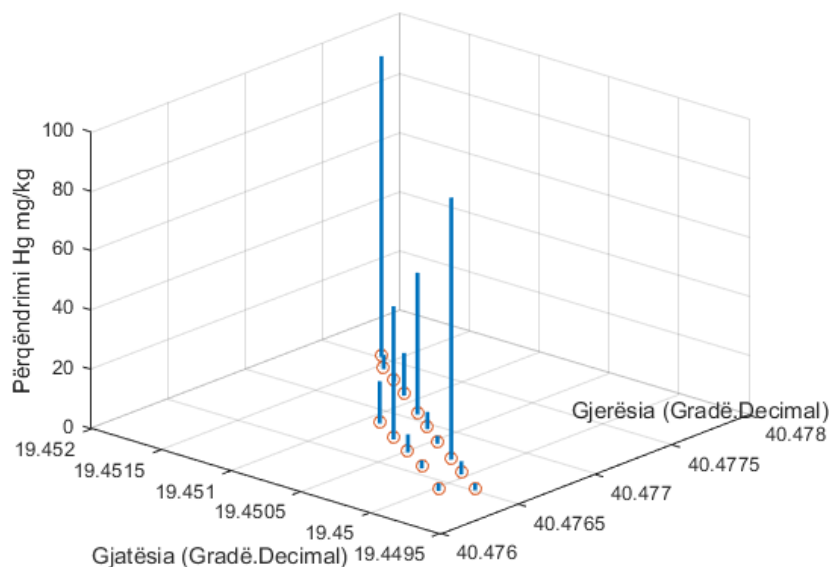


Figura 7.5: Ekstrapolimi dhe interpolimi për zonën II

Sugjerimi i hapit paraprak nëpërmjet interpolimit të figurës 7.5, për ndotje të larta rreth pikave të identikuara në skaje, është konfirmuar plotësisht nga matjet e paraqitura në figurën 7.5. Brenda sipërfaqes në shqyrtim janë identifikuar pika ndotje me vlera mbi 450 mg/kg . Në përgjithësi përpjekjet për të përshtatur një funksion të vazhduar nuk gjetën konfirmim statistikisht, gjë që vërteton mosekzistencën e vazhdueshmërisë. Fizikisht, kjo tregon se thyerjet dominojnë mbi rregullsinë, gjë që interpretohet nëpërmjet ekzistencës së dherave të ndotura nga trajtimi mekanik i zonës. Në këtë mënyrë përqëndrimi i Hg në stacionet fqinje do të paraqesë ndryshime. Pasi largojmë piqet e mëdha, gjenden trajta të përafëruara funksionale, të cilat kanë përputhje statistikore. Këto sjellje specifike na sugjerojnë që në analizën sasiore të përqëndrimit të Hg mund të përjashtohen të gjitha ato pika që "destabilizojnë" përafrimin dhe testimin e hipotezave.

7.3.2 Analiza e rezultateve të matjeve për zonën III

Procedura e ndjekur në këtë rast konsiston në caktimin e stacioneve në periferi të landfillit, pa kërkuar një rrjetëzim të mirëfilltë. Ndërtuam dy breza dhe verifikuam përqëndrimin e Hg përgjatë perimetrit, si dhe varësinë e tij në lidhje me distancat. Nga gjeometria e matjeve perimetrike rezultoi se ndotja ka një vijueshmëri konstante mbi vlerën limit përgjatë gjithë perimetrit rrethues të landfillit. Kreshtat që figurojnë mbi sfond duhen analizuar në nivel cilësor dhe sasior, me qëllim kuptimin e tyre.



Në këtë fazë kemi evidentuar ekzistencën e problemit, si edhe faktin që nuk ka nevojë për analiza të tjera sasiore. Zona përreth landfillit është e ndotur me Hg në mbi 50% të pikave të shqyrtuara. Kjo ndotje është shumë e lartë dhe kalon zonën në kategorinë "hot-spot". Po kështu, nga vështrimi paraprak konkludohet se seritë e matjeve të Hg nuk kanë ndonjë rregullsi funksionale. Kjo tregon se përqëndrimi i Hg nuk lidhet me ndonjë proces të vazhduar, që nga koha kur vatra ndotëse e ish-repartit të Elektrolizës ishte aktive. Kjo analizë përkon me diskutimet klasike të rasteve të ngjashme, kur thellimi në detaje sasiore nuk është i domosdoshëm. Megjithatë, për të konkluduar në mënyrë shkencore kemi kryer njehsimet numerike të rezultateve dhe i kemi paraqitur në figurën 7.8 (me blu ndotje mbi 0.3 mg/kg dhe me të kuqe ndotje mbi 10 mg/kg).

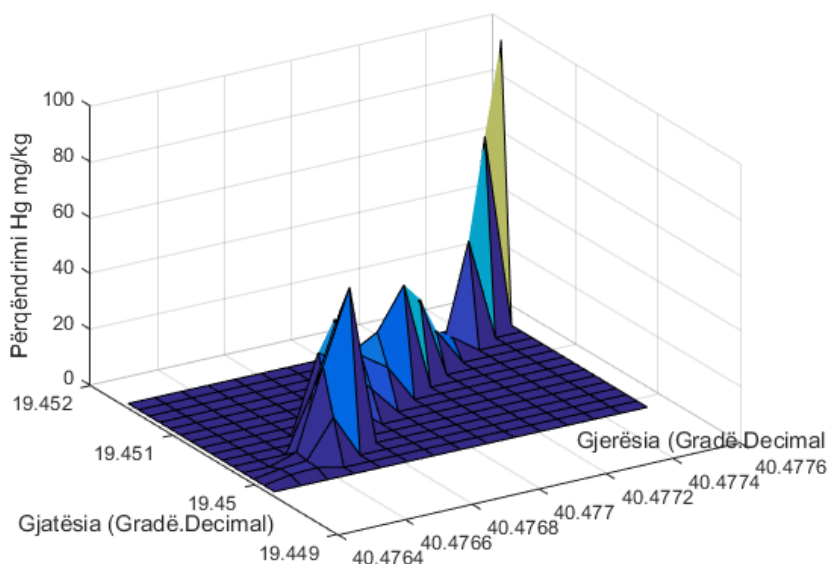


Figura 7.7: Ekstrapolimi dhe interpolimi për zonën III

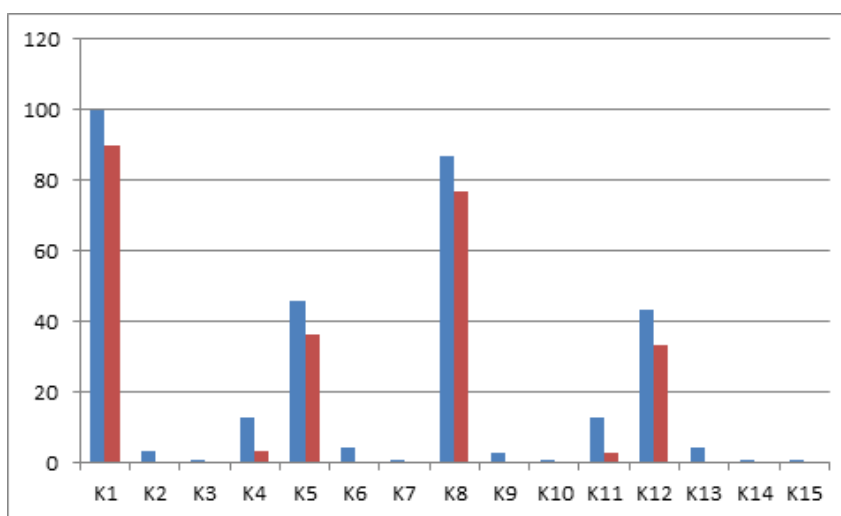


Figura 7.8: Paraqitja e stacioneve mbi pragun e ndotjes për zonën III

7.3.3 Analiza e rezultateve të matjeve për zonën IV

Analiza e matjeve tregon se përgjithësisht jemi në kushtet e homogjenitetit të përqendrimit të Hg (fig. 7.9). Kjo zonë mund të studiohet statistikisht, si dhe të testohen hipotezat përkatëse. Shqyrtimi interpolues (fig. 7.10) nuk jep kone të thella apo kreshta, dhe për pasojë, seria e të dhënave të siguruara, duhet të jetë përfaqësuese e mirë e mjedisit në shqyrtim (larg pikës së ndotjes).

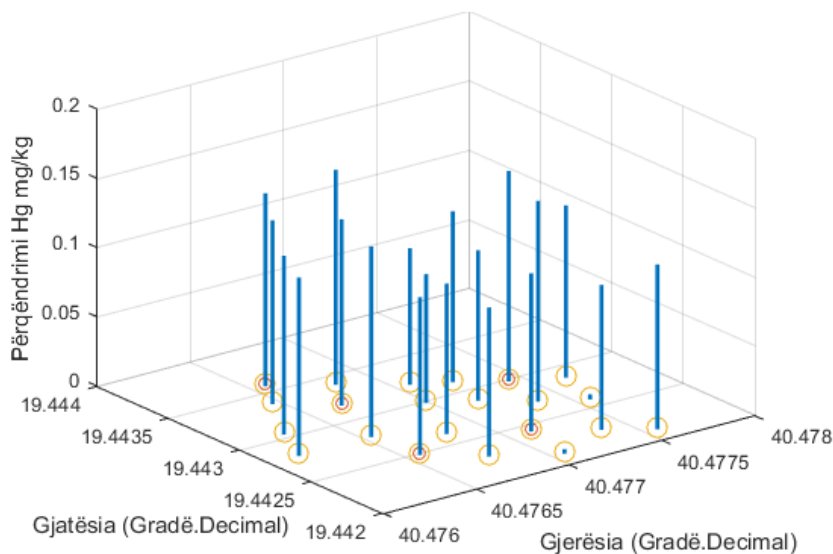


Figura 7.9: Përqëndrimi i Hg sipas dy drejtimeve në zonën IV

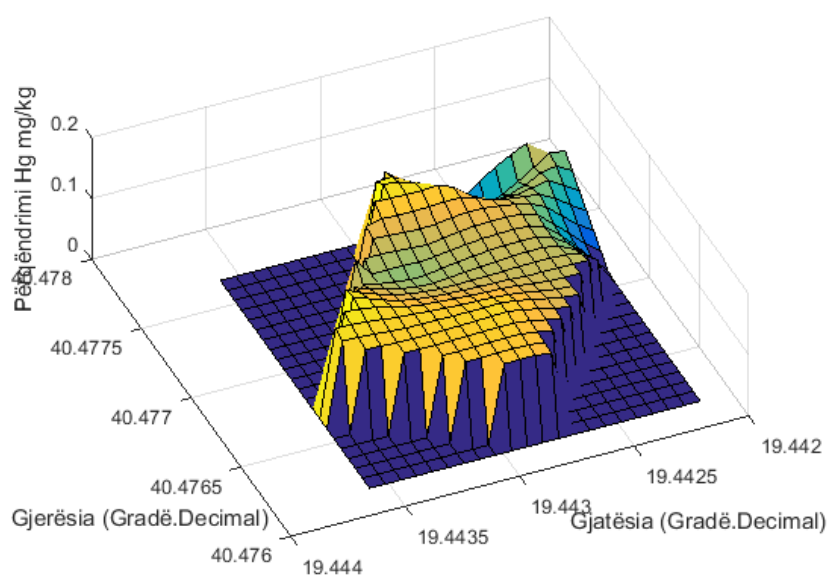


Figura 7.10: Ekstrapolimi dhe interpolimi për zonën IV

Analiza paraprake pohon se në këtë zonë mund të matim vlerat e përqëndrimit të Hg në sedimente dhe duke u nisur nga specifikat e vet zonës, mund t'i referohemi si impakt global i efekteve të ndotësve nga të cilët po trajtojmë specifikisht mërkurin. Në veçanti vërehet se vlerat e gjetura janë nën normën e lejuar, por jo shumë larg saj. Në vijim do të evidentojmë detajet e këtyre marrëdhënieve numerike.

7.4 Klasifikimi i përqëndrimit të Hg sipas zonave

Ekzistenca e ngjarjeve të izoluara përbën një pengesë në studimin statistikor, për shkak se çojnë në vlera anormale të variancës, pra prishin stacionaritetin, etj. Në kuptimin fizik ato mund të jenë vatra, ngjarje të veçanta ose ngjarje ekstreme të izoluara, që imponojnë pasaktësi të mëdha në studimin analitik. Nëse këto janë karakteristike dhe lidhen me rregullsi të sistemeve komplekse, shpërndarjet fitojnë asimetri (skewness) dhe shndërrohen në trajta të tendosura [196], ndërsa duke i izoluar ata e "çlirojmë" sistemin nga vlerat jopërfaqësuese dhe pjesa e mbetur mund të analizohet me shumë saktësi analitikisht.

Nga njohja paraprake e zonës kuptojmë se nuk ka ngjarje ekstreme dhe pika të veçanta "hot spot" në kuptimin e [196], pasi sistemi në shqyrtim nuk ka një dinamikë të strukturuar dhe "hierarki". Dimë gjithashtu, se në periudhën pas mbylljes së aktivitetit industrial, kemi të bëjmë me ndotje të karakterit pasiv. Në këtë kontekst, sistemi ynë është i zakonshëm, por heterogjen. Në secilën zonë studimi histogramat tregojnë se vlerat janë të shpërndara sipas një grupimi në klasa, që mbeten të ngurta për një nivel të caktuar nëndarjesh. Ky tregues konfirmon ekzistencën e klasave apo grupeve me vlera karakteristike të përqëndrimeve. Kur konstatojmë se stacionet e një klase janë afër njëri-tjetrit, atëherë e gjithë klasa rishqyrtohet si vatër lokale ndotjeje. Nëse është vetëm një stacion me ndryshime të theksuara, atëherë ky stacion mund të hiqet dhe në këtë mënyrë, shpërndarja e vlerave të përqëndrimit të Hg stabilizohet duke bërë të mundur vlerësime statistikore të përshtatshme.

7.4.1 Identifikimi i terrenit dhe pikave të izoluara "hot spot"

Më lartë shqyrtimi i parë i studimit të mjedisit kishte karakter monitorues, jo kërkimor, ngaqë identifikuam stacione me përqëndrim shumë të lartë dhe një grup stacionesh me vlera të moderuara. Në vlerësimin e drejtpërdrejtë të stacioneve hotspot, mund të bazohemi në një mënyrë të veçantë analize, sikurse ndodh në shumë raste praktike. Këtu jemi të thelluar në marrjen e një informacioni më të plotë për përqëndrimin karakterizues, për pikat e veçanta dhe analizën shkencore të lidhjeve, jo vetëm monitorimin në kuptimin e ngushtë. Për këtë arsye realizuam një identifikim statistikor, duke e supozuar terrenin si një entitet, që përmban ndonjë pikë krejt të ndryshme të kësaj bashkësie.

Ky supozim motivon "ndarjen" në grupe stacionesh me përqëndrim të përafërt me origjinë e faktorë të njëjtë, dhe në disa elemente të veçuara, me cilësi dhe origjinë krejt të ndryshme. Për këtë, ndërtojmë variablin e devijimit mbi mesataren e përqëndrimit të grupit të zonës. Ky variabël ka avantazhin se nuk ndikohet nga devijimi i madh që karakterizon pikat dhe ka cilësi të tjera statistikore nga vet variabli bazë, atë të vlerës së përqëndrimit të matur. Në këtë mënyrë, gjatë analizës nuk përjashtojmë gjithë stacionet me vlerat shumë të larta, por vetëm ato që devijojnë dukshëm nga të tjerat. Variabli i ri për testim merret në formën:

$$c_i = \frac{C_i - \langle C \rangle}{\sigma(C)} \quad (7.3)$$

Për të identifikuar stacionet, që ndryshojnë nga të gjitha të tjerat dhe që imponojnë ndryshime substanciale të shpërndarjes së vlerave të përqëndrimit të Hg, proceduam si në vijim:

- a. Testuam nëse ky variabël i ri i normuar buron nga një shpërndarje normale e qëndëruar në zero dhe me devijancë 1, d.m.th ndryshimet mbi horizontin e pranuar janë abnormale
- b. Pasi larguam pikën me përqëndrimin më të lartë, testuam përsëri sipas pikës *a*, dhe do të qëndrojmë kur testi të pranojë shpërndarjen normale në përputhje me (7.3). Në këtë rast themi se kemi mbërritur në terrenin karakteristik të zonës.

Si fillim testuam nëse ky variabël i ri i normuar buron nga një shpërndarje normale e qëndëruar në zero dhe me devijancë sa devijimi standart i zgjedhjes, pra $c_i \sim N(0; 1)$. Kjo realizohet lehtësisht nëpërmjet testeve si: Kolmogorov-Smirnov, D'Agostino's K^2 , Anderson-Darling, Pearson χ^2 , etj. Në këtë punim kemi përdorur testin Kolmogorov-Smirnov (shkurt K-S test). Përdorimi i variablit të ri sipas (7.3) është motivuar sipas këtij argumenti: Nëse shmangiet nga vlerat mesatare të normuara sipas devijimit standart kanë shpërndarje normale edhe variabli origjinë *C*, gjithashtu, do të burojnë nga e njëjta shpërndarje. Nëse testi Kolmogorov-Smirnov rrëzon hipotezën se "variabli c_i buron nga një shpërndarje normale $N(0,1)$ ", atëherë stacionin me vlerë më të madhe e largojmë nga seria e matjeve dhe vijojmë testet, derisa hipoteza të mos refuzohet" (K-S test = 0). Në tabelat 7.1 dhe 7.2 kemi renditur seritë që mbeten pas heqjes së këtyre stacioneve pas çdo testimi. Nëse këto stacione verifikohen pranë njëri-tjetrit, atëherë kemi të bëjmë me vatra dhe në rast të kundërt kemi pika të izoluar "hot-spot" [196].

Nga të dhënat e testimit rezultoi se, në matjet për zonën I largimi i stacioneve S_{20} dhe S_{16} çoi në mos refuzim të hipotezës standarte të testit K-S, "variablat (7.3) mund të burojnë nga një shpërndarje normale", sikurse paraqitet nga tabela 7.1. Kjo do të thotë se variabli bazë *C* plotëson versionin homolog K-S, që hipoteza se: "përqëndrimi *C* buron nga një shpërndarje $C \sim N(\bar{C}, \sigma(C))$ " nuk rrëzohet. Nga vet formulimi i testit K-S shihet që dy stacionet e larguara kanë ndikim substancial në gjithë bashkësitë e tjera dhe janë shumë të ndryshëm. Kjo përkon me analizën tonë se ato janë hotspote, ose pika të veçuara me përqëndrim shumë të lartë të Hg.

Tabela 7.1: Testimi K-S Identifikimi i vatrave në zonën I

	C	C_norm	C	C_norm	C	C_norm
S1	0.298	-0.4564	0.298	-0.4327	0.298	-0.4557
S2	0.011	-0.5104	0.011	-0.5148	0.011	-0.6157
S3	0.021	-0.5086	0.021	-0.5119	0.021	-0.6101
S4	0.209	-0.4732	0.209	-0.4581	0.209	-0.5053
S5	1.689	-0.1945	1.689	-0.0347	1.689	0.32
S6	0.006	-0.5114	0.006	-0.5162	0.006	-0.6185
S7	0.024	-0.508	0.024	-0.5111	0.024	-0.6085
S8	0.007	-0.5112	0.007	-0.5159	0.007	-0.618
S9	0.231	-0.469	0.231	-0.4518	0.231	-0.493
S10	1.181	-0.2902	1.181	-0.18	1.181	0.0367
S11	20.055	3.263			0.625	-0.2733
S12	0.625	-0.3948	0.625	-0.3391	2.92	1.0065
S13	2.92	0.0372	2.92	0.3176	3.1	1.1069
S14	3.1	0.0711	3.1	0.3691	0.52	-0.3319
S15	0.52	-0.4146	0.52	-0.3691	1.23	0.0641
S16	14.32	2.1834	14.32	3.5795		3.3989
S17	1.23	-0.281	1.23	-0.166	7.21	
S18	7.21	0.8448	7.21	1.5451	0.34	-0.4323
S19	0.34	-0.4485	0.34	-0.4206	0.45	-0.3709
S20	0.45	-0.4278	0.45	-0.3892		
K-S test		1		1		0

Po me të njëjtën analizë gjejmë, se stacionet S_9 dhe S_{17} kanë përqëndrim "anormal" tepër të lartë, në krahasim me stacionet fqinje dhe konkludojmë se dy stacionet janë vatra, ose pika të veçanta "hot spot" që mund t'i largojmë, nëse duam të realizojmë një përshkrim statistikor të zonës në tërësi. Identifikimi i pikave të veçanta nëpërmjet kësaj procedure ka *evituar subjektivitetin* edhe pse në mjaft raste analistët e kryejnë këtë procedurë bazuar në eksperiencën dhe konsideratat e përgjithshme. Ne nuk kemi vijuar me teste të drejtpërdrejta të normalitetit për pjesën e mbetur të stacioneve, si p.sh Lilliefors test, pasi identifikimi i hotspotëve është informacion më i rëndësishëm për përfundimin, bazuar në heterogjentitetin e përqëndrimit dhe për pasojë të vet trajtimit të zonës. Gjithashtu, duke patur parasysh se varianca në zgjedhjen e shqyrtuar është e lartë dhe sepse kjo zgjedhje nuk është rastësore, jemi ndalur në llogaritjet dhe raportimet e drejtpërdrejta, që paraqesin vlera referuese.

Tabela 7.2: Testimi K-S Identifikimi i vatrave në zonën II

	C	C_norm	C	C_norm	C	C_norm
W1	0.029	-0.3405	0.029	-0.4407	0.029	-0.5117
W2	18	-0.1642	18	0.1776	18	0.8319
W3	0.023	-0.3406	0.023	-0.4409	0.023	-0.5121
W4	0.148	-0.3393	0.148	-0.4366	0.148	-0.5028
W5	7.667	-0.2656	7.667	-0.1779	7.667	0.0593
W6	55.6	0.2048	55.6	1.4711	55.6	3.6429
W7	7.286	-0.2693	7.286	-0.191	7.286	0.0309
W8	16.7	-0.1769	16.7	0.1329	16.7	0.7347
W9	450.7	4.0815				
W10	1.279	-0.3282	1.279	-0.3977	1.279	-0.4182
W11	2.543	-0.3158	2.543	-0.3542	2.543	-0.3237
W12	0.464	-0.3362	0.464	-0.4257	0.464	-0.4792
W13	0.17	-0.3391	0.17	-0.4358	0.17	-0.5011
W14	0.25	-0.3383	0.25	-0.4331	0.25	-0.4952
W15	2.44	-0.3168	2.44	-0.3577	2.44	-0.3314
W16	3.1	-0.3104	3.1	-0.335	3.1	-0.2821
W17	120.2	0.8386	120.2	3.6935		
W18	7.86	-0.2637	7.86	-0.1712	7.86	0.0738
W19	0.126	-0.3395	0.126	-0.4373	0.126	-0.5044
W20	0.032	-0.3405	0.032	-0.4406	0.032	-0.5115
K-S test		1		1		0

7.4.2 Klasat e përqëndrimit të Hg për zonat

Në kuadrin e analizës përshkruese ka rëndësi njohja e dendurisë së një vlere apo një intervali në sistemin në studim. Nëse me të dhënat e disponuara arrihet verifikimi i një shpërndarje sipas klasave të variablilit, (përqëndrimi i Hg) atëherë ato do të lidhen në mënyrë të vazhduar dhe më pas vijojmë analizën e dukurisë, që i korrespondon shpërndarjes përkatëse. Në të kundërt, këto denduri paraqiten nëpërmjet histogramave të veçuara dhe diskrete, çka dëshmon për vlera të gjetura në një sistem heterogjen. Kështu, nëse stacionet, të cilët ndodhen larg njëri-tjetrit i përkasin të njëjtit grup, atëherë ky fakt shërben si provë për të gjykuar mbi procesin e zhvendosjes së dherave gjatë rehabilitimit. Në mënyrë për të ndjekur dukurinë si dhe për të mos lejuar keqinterpretime, e ndajmë intervalin e vlerave të matura në klasa, përkatësisht në 4, 5, 6 dhe 7 klasa. Testuam ndarjen në disa grupe dhe njehsuam denduritë me vlera diskrete d.m.th dy klasat kryesore sillen në mënyrë karakteristike. Kjo sjellje provon një johomogjenitet të lëndës dhe në vetvete kjo dëshmon për mosefikasitet të rehabilitimit.

Ky tipar i histogramës është karakteristik për të dy zonat I dhe II (30 cm dhe 50cm). Nga tabela 7.3 shihet se për një gamë të gjerë ndarjesh në klasa (n-histograma) të stacioneve të zonës II, përqëndrimet e mërkurit janë të grupuara rregullisht në *një* klasë, që i përkon diapazonit [30 - 50] mg/kg dhe në *dy* klasa me diapazon [90 - 100] mg/kg dhe [400 - 500] mg/kg, të cilat kanë vetëm nga një stacion.

Tabela 7.3: Denduritë sipas klasave të përqëndrimeve, zona II

Parametri i Vlerësuar							
Denduria: Stacionet me përqëndrim në këtë klasë	18	1	0	1			
Klasa: Mesatarja e përqëndrimit [mg/kg]	56.36	169.03	281.69	394.37			
Denduria: Stacionet me përqëndrim në këtë klasë	18	1	0	0	1		
Klasa: Mesatarja e përqëndrimit [mg/kg]	45.09	135.23	225.36	315.49	405.63		
Denduria: Stacionet me përqëndrim në këtë klasë	18	1	0	0	0	1	
Klasa: Mesatarja e përqëndrimit [mg/kg]	37.58	112.69	187.81	262.92	338.03	413.14	
Denduria: Stacionet me përqëndrim në këtë klasë	18	1	0	0	0	0	1
Klasa: Mesatarja e përqëndrimit [mg/kg]	32.21	96.59	160.98	225.36	289.74	354.13	418.51

E njëjta procedurë u ndoq edhe për zonën III, ku përfundimet janë paraqitur në tabelën 7.4. Shihet se për një gamë të gjerë ndarjesh në klasa të stacioneve të zonës III, përqëndrimet e Hg janë të grupuara në *një* klasë, që i përkon diapazonit [8 - 20] mg/kg dhe në *dy* klasa me diapazon [50 - 60] mg/kg dhe [90 - 100] mg/kg, të cilat kanë vetëm nga një stacion.

Për klasat e përqëndrimit të Hg sipas zonave mund të pohojmë se:

- Nuk identifikohet e njëjta shpërndarje në të gjithë hapësirën, d.m.th. zonat e hulumtuara (I+II) nuk përbëjnë një entitet.
- Zonat karakterizohen nga breza diskrete të caktuar të përqëndrimit të Hg.
- Ka gjithmonë një klasë shumë e populluar dhe një klasë më pak e populluar.

Tabela 7.4: Denduritë sipas klasave të përqëndrimeve, zona III

Parametri i Vlerësuar							
Denduria: Stacionet me përqëndrim në këtë klasë	11	2	0	2			
Klasa: Mesatarja e përqëndrimit [mg/kg]	13.39	38.14	62.88	87.63			
Denduria: Stacionet me përqëndrim në këtë klasë	11	0	2	0	2		
Klasa: Mesatarja e përqëndrimit [mg/kg]	10.92	30.72	50.51	70.31	90.10		
Denduria: Stacionet me përqëndrim në këtë klasë	11	0	2	0	0	2	
Klasa: Mesatarja e përqëndrimit [mg/kg]	9.27	25.77	42.26	58.76	75.26	91.75	
Denduria: Stacionet me përqëndrim në këtë klasë	11	0	0	2	0	0	2
Klasa: Mesatarja e përqëndrimit [mg/kg]	8.09	22.23	36.37	50.51	64.65	78.79	92.93

Nga analiza e histogramës dhe e mundësisë së ndarjes në klasa për zonën IV treguam, se këtu ka vazhdueshmëri vetëm në rastet kur zgjidhet hapi i përshtatshëm, siç tregohet në rreshtin e parë (n = 4) në tabelën 7.5.

Tabela 7.5: Denduritë sipas klasave të përqëndrimeve, zona IV

Parametri i Vlerësuar							
Denduria: Stacionet me përqëndrim në këtë klasë	17	1	1	1			
Klasa: Mesatarja e përqëndrimit [mg/kg]	2.51	7.52	12.53	17.55			
Denduria: Stacionet me përqëndrim në këtë klasë	17	1	0	1	1		
Klasa: Mesatarja e përqëndrimit [mg/kg]	2.01	6.02	10.03	14.04	18.05		
Denduria: Stacionet me përqëndrim në këtë klasë	17	0	1	0	1	1	
Klasa: Mesatarja e përqëndrimit [mg/kg]	1.6768	5.02	8.36	11.70	15.04	18.38	
Denduria: Stacionet me përqëndrim në këtë klasë	15	2	1	0	1	0	1
Klasa: Mesatarja e përqëndrimit [mg/kg]	1.44	4.30	7.17	10.03	12.89	15.76	18.62

Përfundimet e këtij paragrafi mbështesin hipotezën se faktorët që kanë ndikuar në përqëndrimin e Hg në zonat I, II, III lidhen me transportin mekanik të dherave, që mund të jetë përpunimi johomogjen, ose mbartje nga një vend në një tjetër. Pavarësisht papërcaktueshmërisë së këtyre të fundit, nga analiza e histogramës së përqëndrimeve të Hg është e qartë se nuk flitet për homogjenitet në asnjë kuptim. Në çdo rast shfaqet një klasë shumë pak e populluar, por me vlera shumë të larta të përqëndrimit të Hg, e cila tregon se kemi të bëjmë me praninë e hotspotëve, sikurse konstatohet në skajet e tabelave. Kështu, si përfundim pohojmë, se:

- Prania e hotspotëve tregon për *mosefikasitet* të trajtimit mekanik të dherave në këtë terren.
- Prania e ndotjes flet për *moseficencë* të procedurave rehabilituese të terrenit në studim.

7.4.3 Raportet e përqëndrimit të Hg midis shtresave

Duke qenë se zona e studimit i është nënshtruar rehabilitimit, mund të pritej që shtresat fqinje, duhej të kishin përqëndrime të përafërta të Hg. Për këtë shkak, diskutimi i raporteve të përqëndrimeve nga shtresa në shtresë është një tregues i rëndësishëm, pra është një parametër fizik me interes të veçantë në studim. Së pari konstatoam, se në thellësinë 50 cm, përqëndrimi i Hg në disa pika është shumë i lartë, krahasuar me kuotën 30 cm. Së dyti, për të verifikuar praninë e rregullsive dhe lidhjeve vertikale në përqëndrime, në mënyrë analoge me njehsimin e kryer përpara rehabilitimit testuam lidhjen funksionale nëpërmjet përqëndrimeve të stacioneve në të njëjtën koordinatë gjeografike. Nga ky test nuk u gjet asnjë funksion univok përshkrues për dy seritë e matjeve (përqëndrimi i Hg në kuotën 50 cm dhe 30 cm).

Përveç provës së mosuniformitetit të proceseve nga stacioni në stacion, pra nga pika në pikë, në përmasën vertikale, këto dy konstatime sugjerojnë, se një përafrim më përshkrues do të ishte shqyrtimi i gjithë vëllimit si një qelizë dhe vlerësimi për përqëndrimin në tërësi. Pikërisht për këto arsye nuk vijmë me përsëritje të matjeve në thellësi të tjera, pasi edhe me këto matje provohet se zonat karakterizohen nga heterogjeniteti i lartë i përqëndrimit të Hg në dy dimensionet. Raporti i përqëndrimeve përputhet me faktin se në disa pika si vatër shërben shtresa e sipërme dhe në disa të tjera shtresa e poshtme. Kjo mund të ndodhë nëse pjesë të caktuara dherash të ndotur janë sjellë mekanikisht, pasi çdo dinamikë tjetër do të operonte vetëm në njërin kah. Në këtë këndvështrim, konkludojmë se, cilësisht skenari më i mundshëm i faktorëve burimor të ndotjes me Hg është ai i "*migracioneve*" mekanike të dherave, duke nënkuptuar me këtë pamjaftueshmëri në realizmin e dekontaminimit të zonës.

Nga përfundimi i rezultateve si dhe nga analiza e mësipërme, konkludojmë se, për zonën e studimit dhënia e vlerave pikësore është e domosdoshme për të kuptuar realitetin, që dominohet nga heterogjeniteti i përqëndrimit në një sistem dydimensional dhe më konkretisht, në atë horizontal në thellësi të moderuar nën 1m.

7.5 Vlerësime të përgjithshme për përqëndrimin e Hg sipas zonave

Deri tani kemi diskutuar në mënyrë të detajuar sjelljen e sistemit edhe mbasi janë kryer matjet, duke evidentuar aspektet e përgjithshme dinamike dhe fizike të tij, në kuptimin e sjelljes. Në vijim po prezantojmë një tablo të vlerave statistikore në trajtën e raporteve të thjeshtuara dhe të përdorshme për përshkrimin e mjedisit, si dhe në verifikimin e përqëndrimit të Hg.

Gjithashtu nga analiza e mësipërme rezultoi se brenda qëllimit të këtij studimi, metodologjia e matjeve dhe vlerat e tyre janë të plota, e për pasojë mund të bëhet deklarimi i tyre në formë tabelare dhe grafike. Në kuptimin e raportit, konkludojmë me një numër matjesh të plota dhe të përdorshme, që karakterizojnë mjedisin në studim. Për arsye se ka heterogjenitet të lartë të përqëndrimit të Hg, si edhe mos evidentimin e ndonjë dinamike përgjithësuese e përshkruese, gjykohet e përshtatshme paraqitja e disa të dhënave statistikore, si: mesatarja aritmetike dhe pozicioni relativ në lidhje me dy nivelet e ndotjes. Për shkak të shpërndarjes jostabël dhe të pavazhdueshmërisë së klasave, është gjykuar me vend raportimi edhe i kuartileve, modës, mesores, etj. Në analizat statistikore të këtij lloji ka shumë rëndësi njohja e lokalizimit dhe ndryshueshmëria e setit të të dhënave, prandaj kemi raportuar edhe madhësitë statistikore skewness (asimetria e shpërndarjes) dhe kurtosis.

7.5.1 Zona I: Stacionet e mostrimit S_i (thellësia $h = 30$ cm)

Nga analizat laboratorike u përcaktua përqëndrimi i Hg, me metodën CVAAS dhe treguesit e rezultateve janë paraqitur në tabelën 7.6. Siç shihet, vlerat e përqëndrimit të Hg në mostrat e grumbulluara variojnë nga vlera minimale 0.006 mg/kg në vlerën maksimale 20.055 mg/kg. Gjithashtu vërejmë se 12 mostra (ose 60% e tyre) të grumbulluara, kanë një përqëndrim të mërkurit më të lartë se norma 0.3 mg/kg. Në figurën 7.11 paraqitet me anë të histogramave përqëndrimi i Hg (mg/kg) në varësi të stacioneve të mostrimit. Në këtë paraqitje, drejtëza me ngjyrë të kuqe paraqet normën e lejuar nga UNEP (0.3 mg/kg), ndërsa drejtëza me ngjyrë të gjelbërt paraqet vlerën e përqëndrimit të Hg prej 10 mg/kg, e cila është vlera minimale e Hg në mbetjet e trajtuara në landfill [185].

Nga figura 7.11 vërejmë se në dy stacionet e mostrimit përqëndrimi i mërkurit është më i lartë se 10 mg/kg (S_{11} , S_{16}).

Nëpërmjet një analize të statistikës deskriptive të rezultateve të zonës I, u morën treguesit e paraqitur në tabelën 7.7, ku konstatojmë se:

- Mesatarja e vlerave të përqëndrimit të Hg (2.72 mg/kg) është afërsisht 9 herë më e lartë se norma e lejuar (0.3 mg/kg).
- Vërejmë se 75% e mostrave kanë përqëndrim të Hg më të lartë se 0.703 mg/kg (Q_1).

- Ndërsa 25% e mostrave kanë një përqëndrim të Hg më të lartë se 2.61 mg/kg (Q_3).
- Koefficienti i variacionit shfaqet tepër i lartë (195.12), gjë që tregon se nuk kemi një shpërndarje uniforme të përqëndrimit të Hg në zonën I.

Tabela 7.6: Përqëndrimi i mërkurit në mostrat e marra në zonën I

Stacionet e mostrimit Zona I	Përqëndrimi i Hg (mg/kg)	Koordinatat	
		Veri	Lindje
S_1	0.298	40°28'36.3"	19°27'04.2"
S_2	0.011	40°28'35.7"	19°27'04.8"
S_3	0.021	40°28'35.2"	19°27'05.5"
S_4	0.209	40°28'34.6"	19°27'06.2"
S_5	1.689	40°28'34.0"	19°27'06.8"
S_6	0.006	40°28'36.0"	19°27'03.4"
S_7	0.024	40°28'35.3"	19°27'04.2"
S_8	0.007	40°28'34.7"	19°27'04.8"
S_9	0.231	40°28'34.1"	19°27'05.4"
S_{10}	1.181	40°28'33.6"	19°27'06.0"
S_{11}	20.055	40°28'33.1"	19°27'05.3"
S_{12}	0.625	40°28'33.8"	19°27'04.7"
S_{13}	2.92	40°28'34.3"	19°27'04.0"
S_{14}	3.1	40°28'35.0"	19°27'03.4"
S_{15}	0.52	40°28'35.6"	19°27'02.6"
S_{16}	14.32	40°28'32.7"	19°27'04.4"
S_{17}	1.23	40°28'33.3"	19°27'03.7"
S_{18}	7.21	40°28'33.9"	19°27'03.1"
S_{19}	0.34	40°28'34.5"	19°27'02.5"
S_{20}	0.45	40°28'35.1"	19°27'01.9"

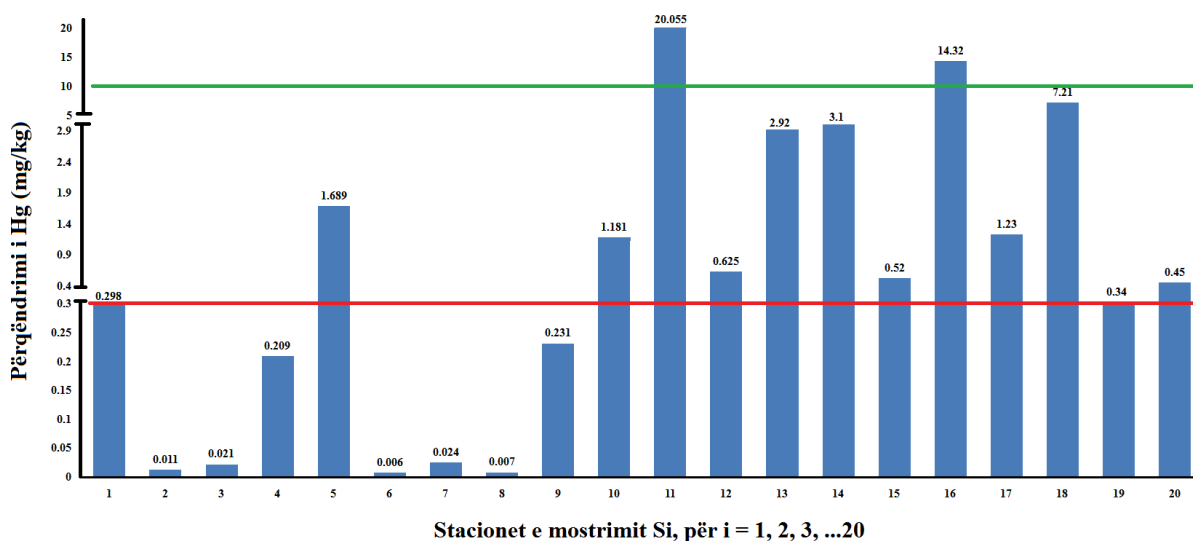


Figura 7.11: Grafiku i përqëndrimit të Hg në zonën I

Tabela 7.7: Treguesit statistikore për zonën I

Statistical Variable	Total Count	Mean	StDev	Variance	CoefVar	Minimum
Hg(mg/kg)	20	2.72	5.31	28.22	1.95	0.01
Statistical Variable	Q1	Median	Q3	Kurtosis	Skewness	Maximum
Hg(mg/kg)	0.07	0.48	2.61	6.37	2.60	20.06

Nga Boxplot grafit i figurës 7.12 konstatojmë, se me një nivel besueshmërie 95% (për $\alpha = 0.05$), intervali i besimit për mesataren është (0.2364; 5.208), ndërsa intervali i besimit për devijimin standard është (4.039; 7.583). Gjithashtu vihet re se, pavarësisht vlerave midis kuartil të parë dhe të tretë, janë të pranishme edhe zona, ku përqëndrimi i mërkurit është në nivele shumë më të larta se mesatarja.

Vihet re se vlera mesatare është më e vogël se vlera e devijimit standart dhe intervali i përcaktimit të saj është i gjerë, ndërsa për medianën intervali është më i ngushtë. Po kështu, konstatohet se ka asimetri (skewness) të madhe ($s = 2.6$), e cila është larg vlerës të shpërndarja normale ($s = 0$). Nën hipotezën e shpërndarjes së qëndrueshme është llogaritur probabiliteti në mënyrë që të gjendet një vlerë në intervalin $[C_{min}, C_{max}]$. Rezulton se vetëm vlerat e ndërmjetme janë të parashikueshme ndërsa dy skajet përkojnë me ngjarje të veçanta.

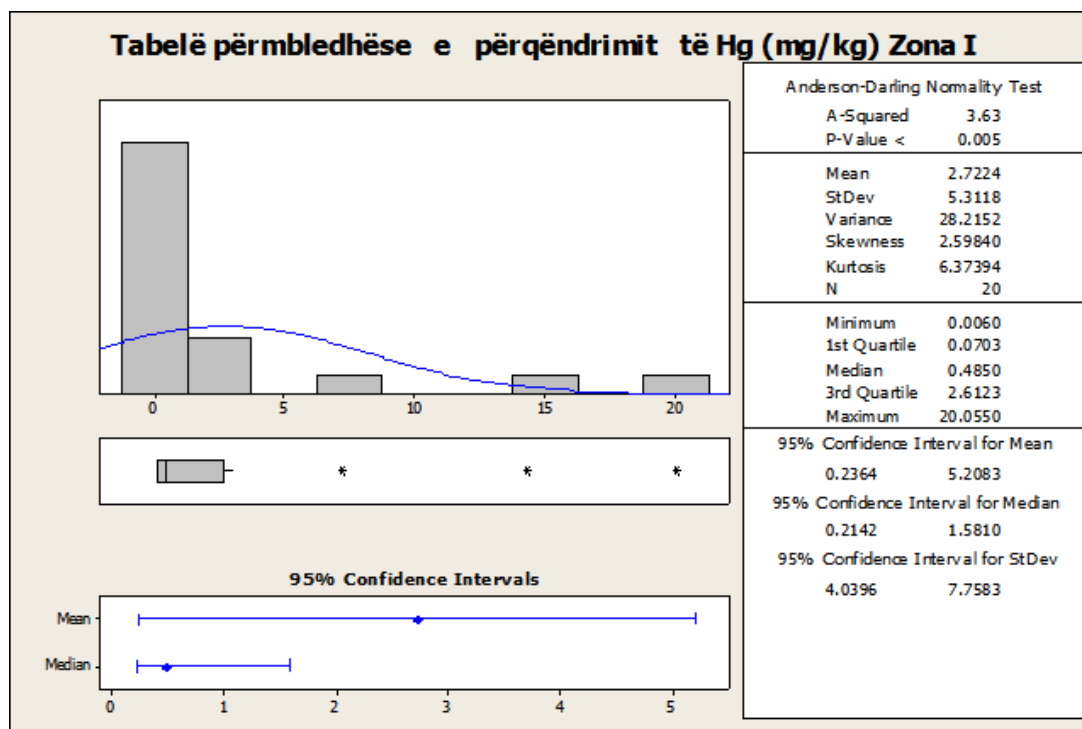


Figura 7.12: Boxplot grafit mbi përqëndrimin e Hg në zonën I

Në figurën 7.13 paraqitet grafikisht histograma e vlerave të përqëndrimit të Hg në zonën I, krahasuar me shpërndarjen normale. Siç vërehet nga grafiku, denduritë e vlerave të përqëndrimit të Hg përafrohen me një kuazi-shpërndarje normale me parametra fillestare (2:722; 5:312). Kjo karakterizohet nga një devijim standart shumë i lartë (sa dyfishi i vlerës së mesatares aritmetike, si dhe nga devijim i plotë i probabilitetit marzhinal; njehsuar 7.13). Po kështu, konstatohet se shumica e stacioneve kanë vlera që nuk rrjedhin nga një shpërndarje normale me deviancën e njehsuar në kuadër të përafritimit të shpërndarjes normale. Ndërkohë, më sipër pamë se vetëm dy stacione e shkaktonin këtë deformim. Bazuar në këto njehsime konkludojmë se, efekti i shkaktuar nga vetëm dy hotspotet e dëmton përshkrimin e zones I në kuadër të një entiteti. Për këtë arsye vlerat statistikore të tabelës 7.7 u referohemi si vlera përshkruese dhe jo si përfaqësuese.

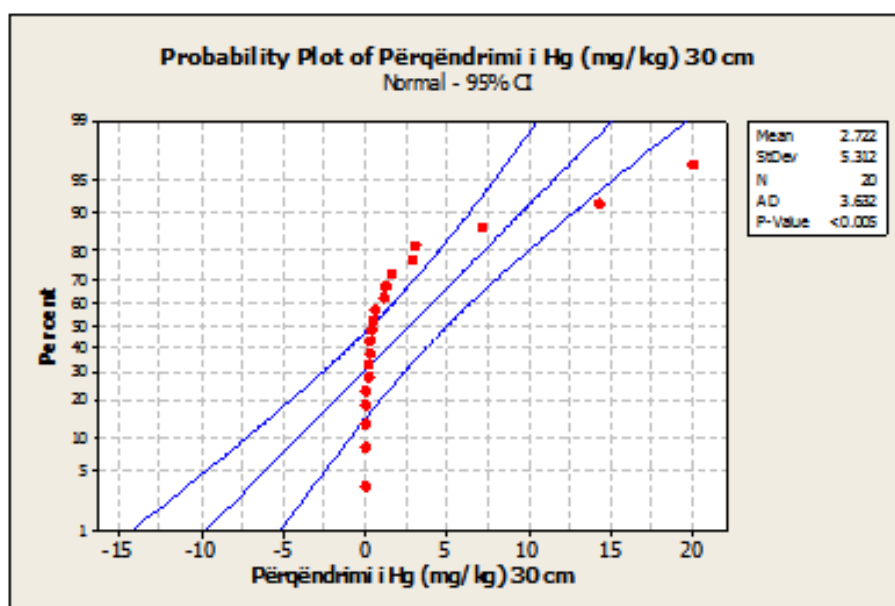


Figura 7.13: Probabiliteti i përqëndrimit të Hg në zonën I

Në këtë situatë, një informacion tjetër i përshtashëm për të karakterizuar serinë e matjeve është mediana dhe moda. Po kështu, kemi njehsuar kufijtë e mundshëm të vlerës së pritur të përqëndrimit të Hg, duke i hequr dhe shtuar devijimit standart vlerën mesatare matematike. Në vijim, kemi larguar hotspotet nga seria dhe treguesit pa hotspotë janë paraqitur në tabelën 7.8.

Tabela 7.8: Disa tregues shtesë për zonën I

Seria	Vlera e mesme	Vlera Mesatare	Moda	Devijimi Standart	Koeficienti Variacionit
Zona I origjinale	0.485	2.722	0.006	5.312	1.951
Me një hot spot të larguar	0.45	1.810	0.006	3.495	1.930
Me dy hot spot të larguar	0.395	1.1151	0.006	1.793	1.608

7.5.2 Zona II: Stacionet e mostrimit W_i (thellësia $h = 50$ cm)

Në tabelën 7.9 janë paraqitur rezultatet e përfuara nga analiza laboratorike mbi përqëndrimin e Hg në zonën II. Vlerat e përqëndrimit të Hg në zonën II variojnë nga vlera minimale 0.023 mg/kg, në vlerën maksimale 450.7 mg/kg.

Në figurën 7.14 është paraqitur me anën e histogramave, përqëndrimi i Hg (mg/kg) në varësi të stacioneve të mostrimit. Në këtë paraqitje, drejtëza me ngjyrë të kuqe paraqet normën e lejuar nga UNEP (0.3 mg/kg), ndërsa drejtëza me ngjyrë të gjelbërt paraqet një vlerë të përqëndrimit të mërkurit prej 10 mg/kg [185].

Tabela 7.9: Përqëndrimi i mërkurit në mostrat e marra në zonën II

Stacionet e mostrimit Zona II	Përqëndrimi i Hg (mg/kg)	Koordinatat	
		Veri	Lindje
W_1	0.029	40°28'36.3"	19°27'04.2"
W_2	18	40°28'35.7"	19°27'04.8"
W_3	1.279	40°28'35.2"	19°27'05.5"
W_4	7.667	40°28'34.6"	19°27'06.2"
W_5	120.2	40°28'34.0"	19°27'06.8"
W_6	0.023	40°28'36.0"	19°27'03.4"
W_7	7.286	40°28'35.3"	19°27'04.2"
W_8	16.7	40°28'34.7"	19°27'04.8"
W_9	450.7	40°28'34.1"	19°27'05.4"
W_{10}	55.6	40°28'33.6"	19°27'06.0"
W_{11}	7.86	40°28'33.1"	19°27'05.3"
W_{12}	0.464	40°28'33.8"	19°27'04.7"
W_{13}	0.17	40°28'34.3"	19°27'04.0"
W_{14}	0.25	40°28'35.0"	19°27'03.4"
W_{15}	2.44	40°28'35.6"	19°27'02.6"
W_{16}	3.1	40°28'32.7"	19°27'04.4"
W_{17}	0.148	40°28'33.3"	19°27'03.7"
W_{18}	2.543	40°28'33.9"	19°27'03.1"
W_{19}	0.126	40°28'34.5"	19°27'02.5"
W_{20}	0.032	40°28'35.1"	19°27'01.9"

Nga figura 7.14 vërejmë se në pesë stacionet e mostrimit (25%) ($W_2, W_5, W_8, W_9, W_{10}$) përqëndrimi i Hg është më i lartë se 10 mg/kg, e cila është vlera minimale e mbetjeve të trajtuara në landfill.

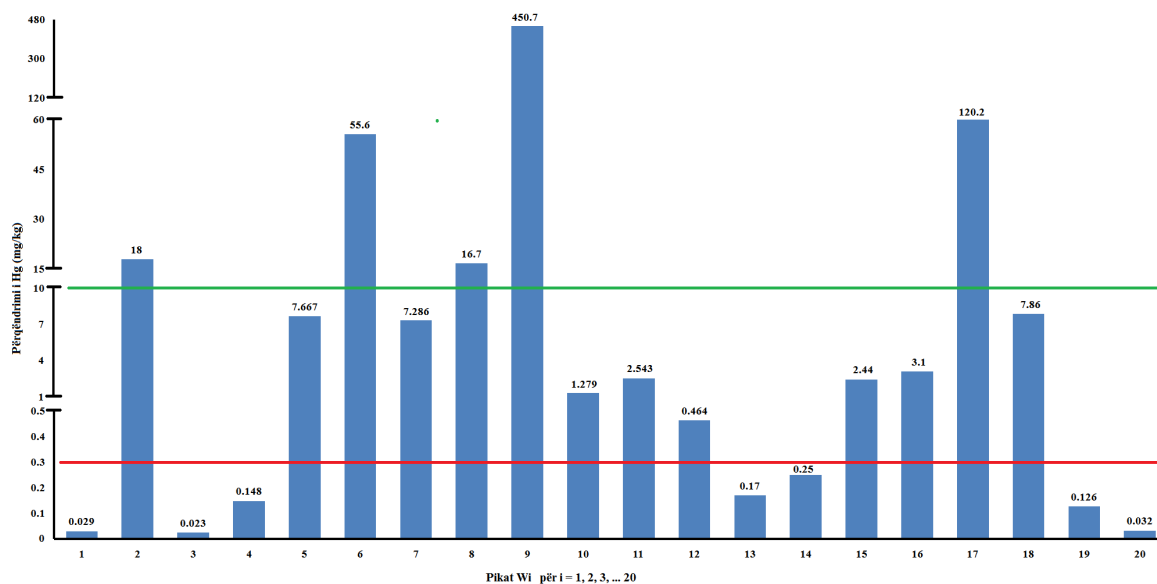


Figura 7.14: Grafiku i përqendrimit të Hg në zonën II

Disa të dhëna nga analiza deskriptive të zonës II janë paraqitur në tabelën 7.10.

Tabela 7.10: Treguesit statistikor për zonën II

Statistical Variable	Total Count	Mean	StDev	Variance	CoefVar	Minimum
Hg(mg/kg)	20	34.7	101.9	10386.6	2.934	0.023
Statistical Variable	Q1	Median	Q3	Kurtosis	Skewness	Maximum
Hg(mg/kg)	0.2	2.5	14.5	16.56	3.98	450.7

Pas analizës statistikore treguesit konfirmojnë se:

- Mesatarja e vlerave të përqendrimit të Hg në mostrat e analizuar është 34.7 mg/kg , afërsisht 100 herë më e lartë se norma e lejuar nga UNEP.
- Gjithashtu vërejmë se 25% e mostrave (Q_3) kanë një vlerë më të lartë se 14.5 mg/kg .
- Koeficienti i variacionit shfaqet tepër i lartë (293.44), gjë që tregon se nuk kemi një shpërndarje uniforme të përqendrimit të Hg në dherat e analizuar në zonën II.

Në Boxplot grafit të figurës 7.15 rreth 50% e vlerave ndodhen në intervalin (0.2 mg/kg ; 14.5 mg/kg). Vihet re një shmangie të lartë të vlerave nga ajo mesatare 2.5 mg/kg (Median). Devijimi standard shfaqet relativisht i lartë 101.9 mg/kg . Shmangia është e dukshme në një stacion mostrimi të caktuar (W_9), e cila ka ndikim të madh edhe në parametrat e tjerë statistikorë të analizës deskriptive. Grafiku i paraqitur në figurën 7.16 tregon se shpërndarja e vlerave të përqendrimit të Hg në zonën II nuk është shpërndarje normale.

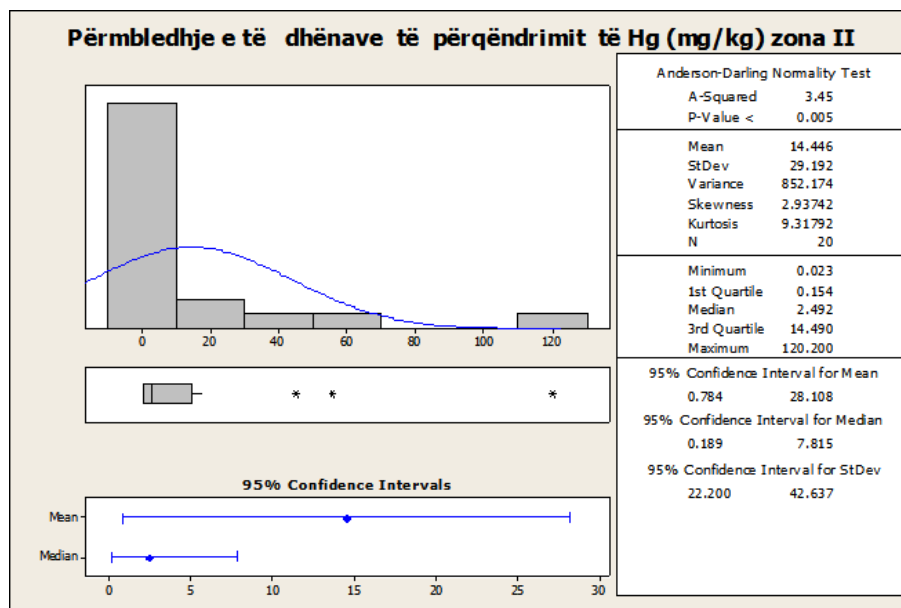


Figura 7.15: Boxplot grafit për përqëndrimin e Hg në zonën II

Duke njehsuar probabilitetin e marrjes së vlerave të caktuara nën supozimin e shpërndarjes stacionare, gjejmë se shumica e vlerave devijojnë nga normaliteti. Edhe në këtë rast një statistikë më e plotë do të kërkonte raportim të diferencuar, duke përfshirë edhe parametrat e tjerë si: mediana dhe moda.

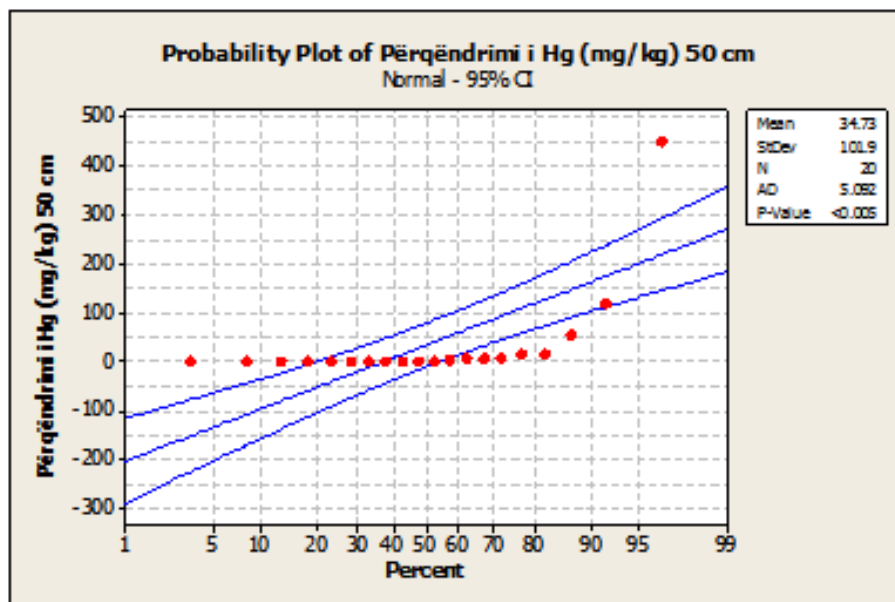


Figura 7.16: Probabiliteti i përqëndrimit të Hg, në zonën II

Në mënyrë analoge, duke hequr hotspotet e identifikuar në ndarjet paraardhëse përftuam tabelën 7.11.

Tabela 7.11: Disa tregues shtesë për zonën II

Seria	Vlera e mesme	Vlera Mesatare	Moda	Devijimi Standart	Koeficienti Variacionit
Zona II origjinale	2.492	34.730	0.023	101.915	2.934
Me një hot spot të larguar	2.44	12.837	0.023	29.068	2.264
Me dy hot spote të larguar	1.859	6.873	0.023	13.376	1.946
Me tre hot spote të larguar	1.279	4.007	0.023	5.742	1.433
Me katër hot spote të larguar	0.872	3.132	0.023	4.615	1.473

Kështu, zona në shqyrtim përbëhet nga disa hotspote me përqëndrim shumë të lartë të Hg në pjesën karakteristike ose të homogjenizuar. Kjo shtresë pa hotspote mund të karakterizohet nga një nivel përqëndrimi mesatar rreth 3.13 mg/kg dhe me një nivel përqëndrimi të mesëm 0.8715 mg/kg, por të dy vlerat janë mbi normën e ndotjes. Vlera më e dendur (moda 0.023) është krejtësisht e parëndësishme dhe larg dy parametrave përfaqësues. Gjithashtu, konstatuam se devijimi standart mbetet më i madh se mesatarja edhe pasi larguam disa hotspote. Në këtë mënyrë konkludojmë se kjo zonë dominohet nga "xhepa" ndotjeje me Hg dhe vendndodhje të çfardoshme (pa iu bindur ndonjë rregullsie).

7.5.3 Zona III: Stacionet e mostrimit K_i (thellësia $h = 30$ cm)

Për të vlerësuar se cili është niveli i ndotjes në këtë rast, u morën dhera edhe në perimetrin e landfillit, që përfaqëson zonën III të studimit. Rezultatet e matjeve në dhera janë paraqitur në tabelën 7.12. Të dhënat analitike të zonës III tregojnë se:

- Vlerat e përqëndrimit të Hg në mostrat e marra variojnë nga vlera minimale (1.024 mg/kg), në vlerën maksimale (100 mg/kg).
- Të gjitha mostrat e analizuar në zonën III (ose 100%), kanë një përqëndrim të mërkurit më të lartë se norma e lejuar.

Në figurën 7.17 është paraqitur me anën e histogramave përqëndrimi i Hg (mg/kg) në varësi të stacioneve të mostrimit në këtë zonë. Në këtë paraqitje, drejtëza me ngjyrë të kuqe paraqet normën e lejuar nga UNEP (0.3 mg/kg), ndërsa drejtëza me ngjyrë të gjelbërt paraqet një vlerë të përqëndrimit të mërkurit prej 10 mg/kg [185]. Nga grafiku i figurës 7.17 vërejmë se në gjashtë stacionet e mostrimit ($K_1, K_4, K_5, K_8, K_{11}, K_{12}$) përqëndrimi i mërkurit është më i lartë se 10 mg/kg.

Tabela 7.12: Përqëndrimi i mërkurit në mostrat e marra në zonën III

Stacionet e mostrimit Zona III	Përqëndrimi i Hg (mg/kg)	Koordinatat	
		Veri	Lindje
K_1	100	40°28'39.1"	19°27'05.8"
K_2	3.495	40°28'38.7"	19°27'05.3"
K_3	1.194	40°28'38.4"	19°27'04.7"
K_4	13.092	40°28'38.0"	19°27'04.0"
K_5	46.384	40°28'37.5"	19°27'03.1"
K_6	4.471	40°28'37.1"	19°27'02.4"
K_7	1.327	40°28'36.7"	19°27'01.7"
K_8	87	40°28'36.3"	19°27'00.9"
K_9	3.1	40°28'35.9"	19°27'00.2"
K_{10}	1.024	40°28'35.5"	19°26'59.4"
K_{11}	12.98	40°28'36.8"	19°27'03.3"
K_{12}	43.54	40°28'36.4"	19°27'02.5"
K_{13}	4.76	40°28'36.1"	19°27'01.8"
K_{14}	1.323	40°28'35.7"	19°27'01.0"
K_{15}	1.289	40°28'35.1"	19°26'59.9"

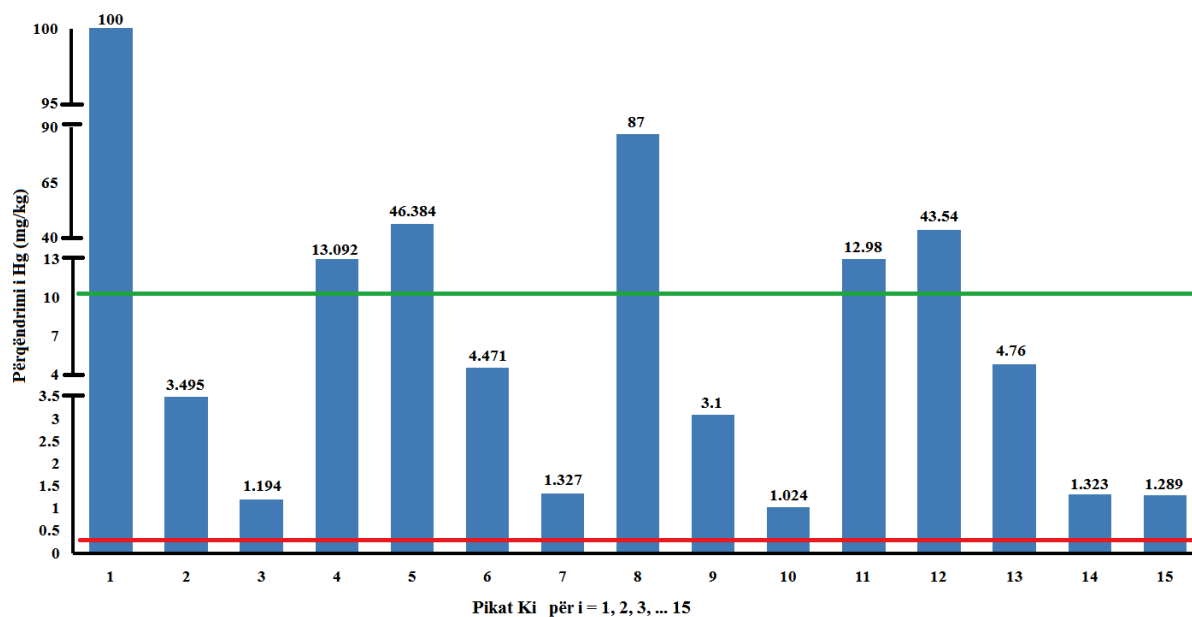


Figura 7.17: Grafiku i përqëndrimit të Hg në zonën III

Edhe për zonën III është kryer analiza deskriptive e të dhënave dhe treguesit statistikorë janë paraqitur në tabelën 7.13. Nga treguesit e përshkrimit statistikor për zonën III, vërejmë se:

- Mesatarja e përqëndrimit të Hg në mostrat e analizuara është 21.67 mg/kg , afërsisht 70 herë më e lartë se norma e përcaktuar nga UNEP.

- 75% e mostrave kanë një përqëndrim të Hg më të lartë se 1.32 mg/kg (Q_1), ndërsa 25% e mostrave kanë një përqëndrim të Hg më të lartë se 43.54 mg/kg (Q_3).
- Kemi një luhatje të lartë të vlerave të përqëndrimit të Hg në pika të ndryshme, e cila konfirmohet nga koeficienti i variacionit tepër i lartë (151.02).

Tabela 7.13: Treguesit statistikor për zonën III

Statistical Variable	Total Count	Mean	StDev	Variance	CoefVar	Minimum
Hg(mg/kg)	15	21.67	32.72	1070.53	1.510	1.02
Statistical Variable	Q1	Median	Q3	Kurtosis	Skewness	Maximum
Hg(mg/kg)	1.32	4.47	43.54	1.77	1.69	100.00

Nga Boxplot grafi i *figurës* 7.18 vëmë re se, me nivel besueshmërie 95%, vlerat e mesatares së përqëndrimit të Hg janë në intervalin (3.556 mg/kg ; $39,784 \text{ mg/kg}$). Përsa i përket devijimit standard, (për $\alpha = 0.05$), me 95% besueshmëri, vlerat e përqëndrimit të Hg ndodhen në intervalin e besimit ($23,954 \text{ mg/kg}$; $51,601 \text{ mg/kg}$). Nga kjo vërejmë se intervali i besimit për devijimin standard është më i lartë se intervali i besimit për mesataren.

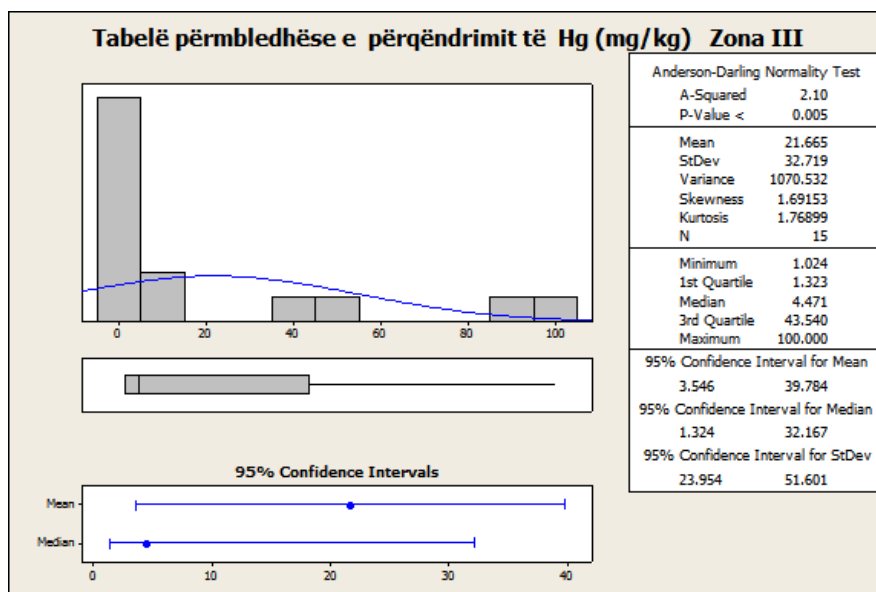


Figura 7.18: Boxplot grafit për përqëndrimin e Hg, në zonën III

Në *figurën* 7.19 paraqitet histograma e vlerave të përqëndrimit të Hg për zonën III. Konstatohet se denduritë e vlerave të përqëndrimit të Hg përafrojnë me një kuazi-shpërndarje normale me parametër (21.67, 32.72).

Edhe për këtë zonë vërejmë se vlera e mesme dhe mesatarja ndryshojnë shumë, si dhe konstatojmë se devijimi standart është shumë më i madh se vet vlera e madhësisë së matur. Duke larguar hotspotet, mbërrijmë në pikën ku mesatarja dhe e mesmja janë me vlera të përafërta (tab. 7.14).

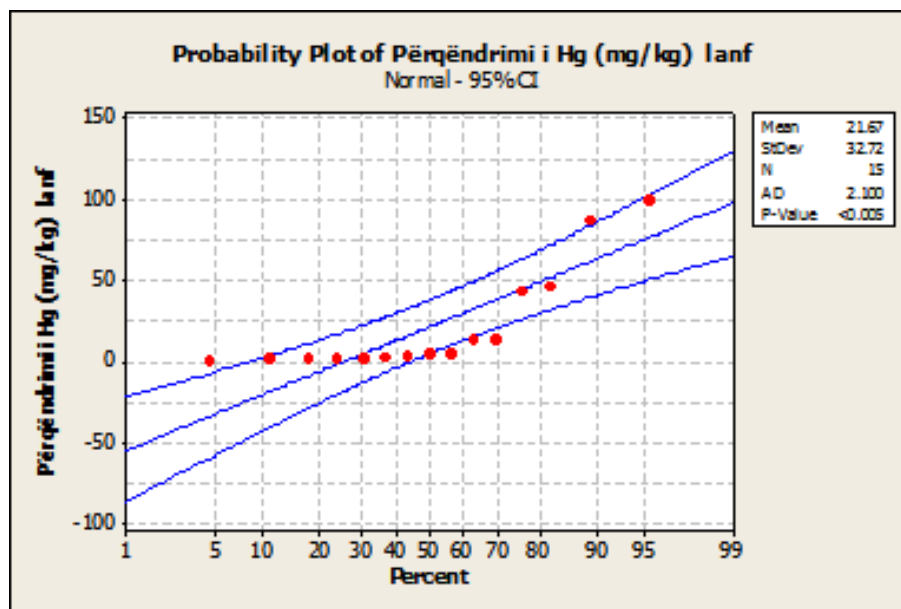


Figura 7.19: Probabiliteti i përqëndrimit të Hg në zonën III

Tabela 7.14: Disa tregues shtesë për zonën III

Seria	Vlera e mesme	Vlera mesatare	Moda	Devijimi Standart	Koeficienti Variacionit
Zona III origjinale	4.471	21.665	1.024	32.719	1.510
Me një hot spot të larguar	3.983	16.069	1.024	25.439	1.583
Me dy hot spot të larguar	3.495	10.614	1.024	15.798	1.488
Me tre hot spot të larguar	3.298	7.633	1.024	12.093	1.584
Me katër hot spot të larguar	3.1	4.3686	1.024	4.495	1.029

Duke ndjekur kohën e relaksacionit të parametrave statistikore në zonën III, vërejmë një lëvizje homogjene. Kështu kjo zonë, mund të konsiderohet si heterogjene, me stabilitet më të lart, kështu vlerat mesatare dhe devijimi standart nuk duhet të përdoren si vlera përfaqësuese.

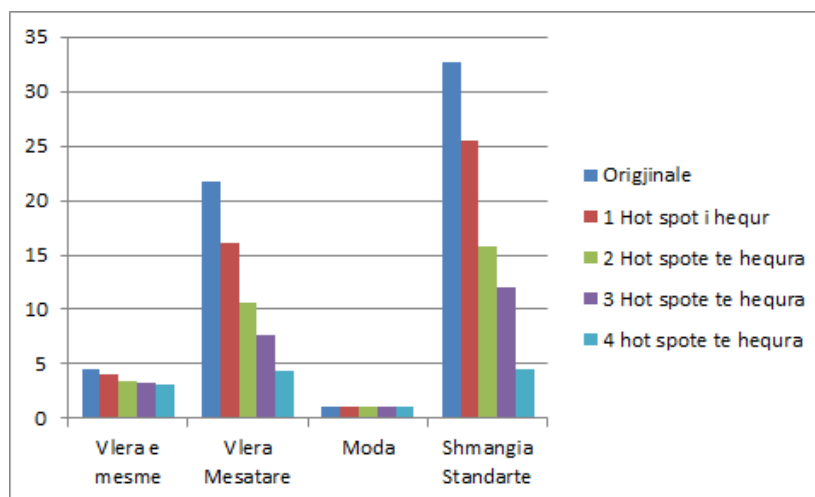


Figura 7.20: Koha e relaksacionit të parametrave stastikorë në zonën III

7.5.4 Zona IV: Stacionet e mostrimit L_i (thellësia $h = 30$ cm)

Për të parë shtrirjen e përqëndrimit të Hg në drejtim të vijës bregdetare, u kryen analiza në rërën e detit, në thellësinë 30 cm. Gjeografia e pikave të mostrimit u zgjodh sipas një rrjeti kuadratik me përmasa $10\text{ m} \times 10\text{ m}$, paralelisht me vijën bregdetare. Duhet të theksohet fakti se në këtë zonë janë kryer punime për ndërtimin e Petroliferës, që kanë çuar në lëvizje të sedimenteve. Vlerat përkatëse të përqëndrimit të Hg për zonën IV i kemi paraqitur në tabelën 7.15 dhe në grafikun e figurës 7.21. Konstatohet se të gjitha vlerat (100%) e përqëndrimit të mërkurit në zonën IV janë më të ulëta se norma e lejuar nga UNEP Chemicals (0.3 mg/kg). Kjo tregon se dherat e kësaj zone nuk shfaqin ndotje.

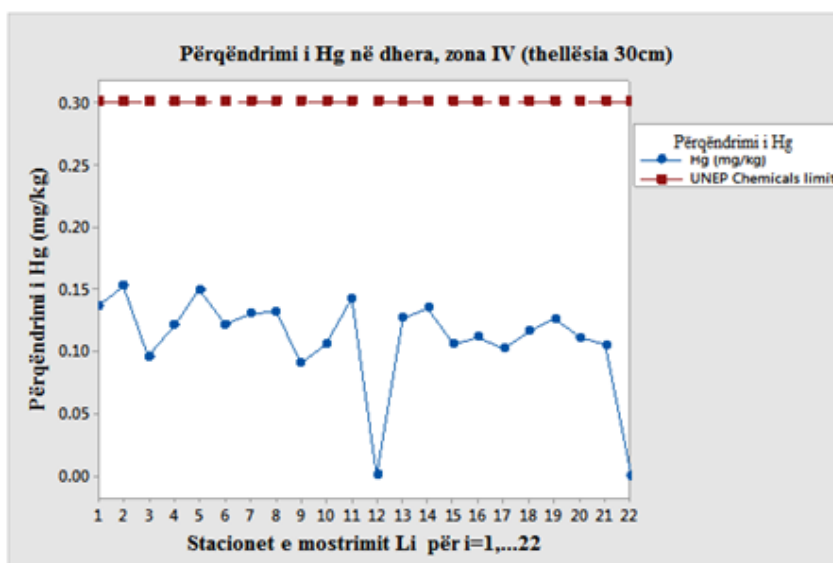


Figura 7.21: Grafiku i përqëndrimit të Hg në zonën IV

Tabela 7.15: Përqëndrimi i mërkurit në mostrat e marra në zonën IV

Stacionet e mostrimit Zona IV	Përqëndrimi i Hg (mg/kg)	Koordinatat	
		Veri	Lindje
L_1	0.1364	40°28'35.7"	19°26'36.9"
L_2	0.1523	40°28'36.6"	19°26'36.3"
L_3	0.0959	40°28'37.5"	19°26'35.6"
L_4	0.1204	40°28'38.1"	19°26'35.3"
L_5	0.1491	40°28'38.8"	19°26'34.8"
L_6	0.1215	40°28'39.6"	19°26'34.4"
L_7	0.1298	40°28'35.3"	19°26'36.2"
L_8	0.1316	40°28'36.1"	19°26'35.5"
L_9	0.0902	40°28'37.2"	19°26'34.8"
L_{10}	0.1057	40°28'37.9"	19°26'34.4"
L_{11}	0.1421	40°28'38.6"	19°26'33.8"
L_{12}	0.0008	40°28'39.3"	19°26'33.4"
L_{13}	0.1264	40°28'34.6"	19°26'35.0"
L_{14}	0.1347	40°28'35.6"	19°26'34.1"
L_{15}	0.1057	40°28'36.6"	19°26'33.5"
L_{16}	0.1114	40°28'37.7"	19°26'32.8"
L_{17}	0.1019	40°28'38.6"	19°26'32.2"
L_{18}	0.1161	40°28'39.3"	19°26'31.7"
L_{19}	0.1259	40°28'34.2"	19°26'34.1"
L_{20}	0.111	40°28'35.7"	19°26'33.0"
L_{21}	0.1048	40°28'36.5"	19°26'32.3"
L_{22}	0.0003	40°28'37.5"	19°26'31.7"

7.6 Krahasimi i përqëndrimit të Hg në zonat e studimit

Qëllimi i analizës statistikore nuk është të analizojë vetëm këto parametra në zonat përkatëse nga ana deskriptive, por të bëjë edhe krahasime të nevojshme midis këtyre zonave, lidhur me mesataren e përqëndrimit të Hg apo dispersionin e tij. Këto analiza tregojnë nëse ka ndryshueshmëri të përqëndrimit të Hg në nivelin horizontal dhe atë vertikal.

7.6.1 Krahasimi i përqëndrimit të mërkurit midis zonave I dhe II

Për të vlerësuar ndryshueshmërinë e përqëndrimit të Hg në nivelin vertikal krahasuam përqëndrimet e Hg midis zonave I dhe II, duke qenë se mostrat në këto zona janë marrë në të njëjtat pika, por në thellësi të ndryshme (30 cm dhe 50 cm). Ky krahasim nuk bazohet në supozimin (e gabuar) se shpërndarjet janë normale, por shqyrton dy seri matjesh me supozimin se mund të jenë nga shpërndarje të njëjta, por me parametra të ndryshëm.

Nëse rezulton se parametrat nuk janë të njëjtë, natyrisht që nuk ka kuptim të vijojmë më tej, ndërsa nëse variancat dalin të njëjta, atëherë do të testojmë shpërndarjet.

Grafiku në *figurën 7.22* paraqet në të njëjtin sistem boshtesh shkallën e përqendrimit të Hg në të dy thellësitë, përkatësisht 30 cm dhe 50 cm. Nga grafiku shohim se shkalla e përqendrimit në shumë pika është afërsisht e njëjtë. Vlen të theksohet se, në disa pika të zonës, shkalla e përqendrimit të Hg është shumë më e lartë në thellësinë 50 cm (zona II, ngjyra e gjelbërt), sesa në thellësinë 30 cm (zona I, ngjyra kafe).

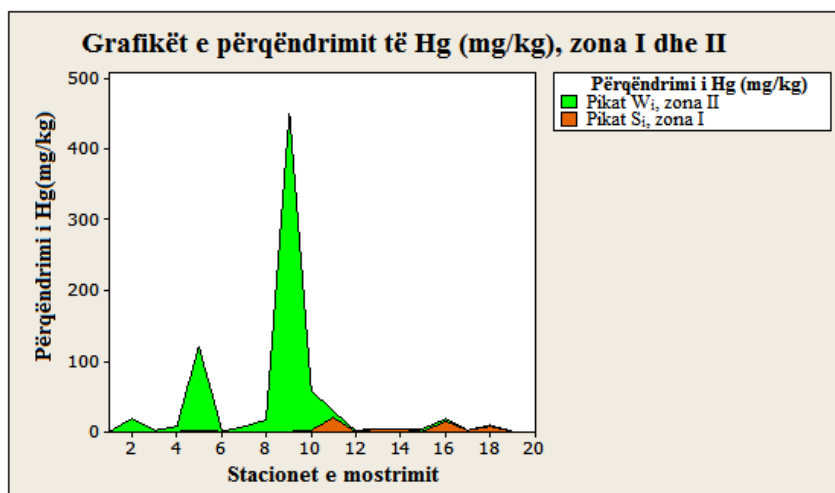


Figura 7.22: Grafikët e përqendrimit të Hg në zonat I dhe II

Në *figurën 7.23* paraqiten intervalet e besimit për përqendrimin e mërkurit në të dy zonat. Grafikisht shfaqet qartë shkalla e ndryshueshmërisë së këtyre vlerave.

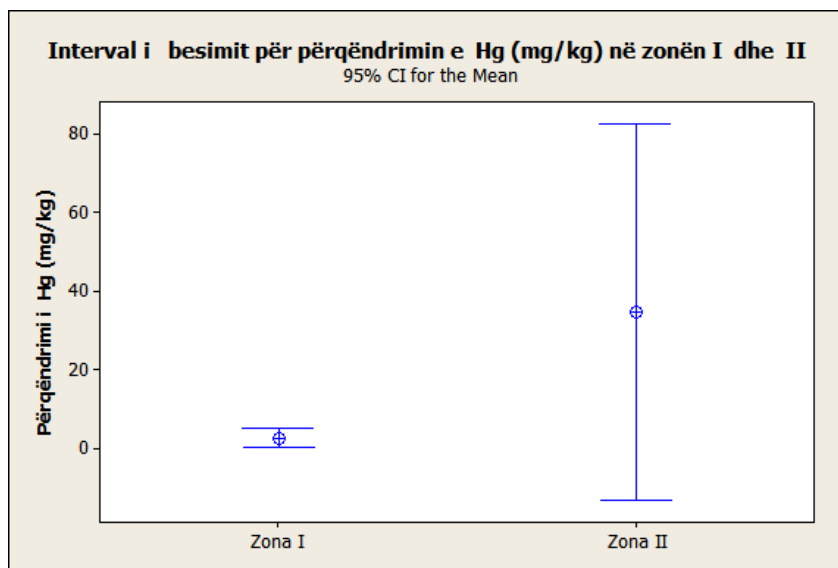


Figura 7.23: Intervallet e besimit për përqendrimin e Hg në zonat (I dhe II)

Në vijim, po realizojmë një vlerësim të variancave të dy zonave (popullimeve), të cilat përfaqësojnë vlerat e përqëndrimit të mërkurit në zonën I ($h = 30 \text{ cm}$) dhe në zonën II ($h = 50 \text{ cm}$).

Për të studiuar raportin e variancave ndërtojmë dy hipoteza H_0 dhe H_a :

Hipoteza bazë H_0 : Raporti i variancave = 1, d.m.th, nuk ka ndryshueshmëri të përqëndrimit të Hg ndërmjet zonave I dhe II, nëse shpërndarja është e njëjtë.

Hipoteza alternative H_a : Raporti i variancave $\neq 1$, d.m.th, ka dallim statistikor të përqëndrimit të Hg ndërmjet zonave I dhe II.

Nga analiza e kryer me programin statistikor *Minitab*, për $\alpha = 0.05$ me besueshmëri 95%, kemi të dhënat e mëposhtme:

Test and CI for Two Variances: Përqëndrimi i Hg në zonën I, Përqëndrimi i Hg në zonën II.

Method	
<i>Null hypothesis</i>	Sigma (Zona I, h = 30 cm) / Sigma (Zona II, h = 50 cm) = 1
<i>Alternative hypothesis</i>	Sigma (Zona I, h = 30 cm) / Sigma (Zona II, h = 50 cm) not = 1
<i>Significance level</i>	Alpha = 0.05

Statistics			
<i>Variable</i>	<i>N</i>	<i>StDev</i>	<i>Variance</i>
<i>Zona I, h = 30 cm</i>	20	5.312	28.215
<i>Zona II, h = 50 cm</i>	20	101.915	10386.621
<i>Ratio of standard deviations</i> = 0.052			
<i>Ratio of variances</i> = 0.003			

95% Confidence Intervals		
<i>Distribution of Data</i>	<i>CI for StDev</i>	<i>CI for Variance</i>
	<i>Ratio</i>	<i>Ratio</i>
<i>Normal</i>	(0.033, 0.083)	(0.001, 0.007)
<i>Continuos</i>	(0.006, *)	(0.000, *)

Tests				
<i>Method</i>	<i>Test</i>			
	<i>DF1</i>	<i>DF2</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
<i>F Test (normal)</i>	19	19	0	0
<i>Levene's Test (any continuous)</i>	1	38	1.95	0.17

Duke analizuar *Levene's Test*, shohim se P -vlera është më e madhe se koeficienti i besueshmërisë (P -vlera = 0.17 > 0.05). Kjo tregon se hipoteza bazë (H_0) nuk qëndron, sepse raporti i variancave nuk është 1. Si rrjedhim mund të themi se ka dallim statistikor të përqëndrimit të Hg midis zonave.

Për këto dy thellësi, realizojmë edhe një vlerësim statistikor të mesatareve të përqëndrimit të mërkurit. Për këtë, i jemi referuar P -vlerës për mesataret. Për analizë, ndërtojmë dy hipoteza:

Hipoteza bazë H_0 : P -vlera $\leq \alpha$, d.m.th., nuk ka ndryshueshmëri të përqëndrimit të Hg ndërmjet zonave I dhe II.

Hipoteza alternative H_a : P -vlera $> \alpha$, d.m.th., ka dallim statistikor të përqëndrimit të Hg ndërmjet zonave I dhe II.

Two-Sample T-Test and CI dhe One-way ANOVA: Përqëndrimi i Hg (mg/kg), zona I dhe Përqëndrimi i Hg (mg/kg), zona II.

Two-sample T for Zona I, h = 30 cm vs Zona II, h = 50cm					
	<i>N</i>	<i>Mean</i>	<i>StDev</i>	<i>SE Mean</i>	
Zona I, h = 30	20	2.72	5.31	1.2	
Zona II, h = 50cm	20	35	102	23	
Difference = mu (Zona I, h = 30 cm) - mu (Zona II, h = 50cm)					
Estimate for difference:		-32			
95% CI for difference:		(-79.8, 15.8)			
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -1.40 P-Value = 0.177 DF = 19					
Source	<i>DF</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Factor	1	10245	10245	1.97	0.169
Error	38	197882	5207		
Total	39	208127			
<i>S</i> = 72.16	R-Sq = 4.92%	R-Sq(adj) = 2.42%			
Level	<i>N</i>	<i>Mean</i>	<i>StDev</i>		
Zona I, h = 30	20	2.72	5.31		
Zona II, h = 50cm	20	34.73	101.91		
Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev					
Level	--+-----+-----+-----+-----				
Zona I, h = 30	(-----*-----)				
Zona II, h = 50cm	(-----*-----)				
	-25	0	25	50	
Pooled StDev = 72.16					

Nga analiza e T -testit vëmë re se: P -Vlera është më e madhe se koeficienti i besueshmërisë (P -vlera = 0.177) $>$ ($0.05 = \alpha$). Kjo tregon se hipoteza H_0 bie, pra kemi një dallim të dukshëm statistikor midis përqëndrimit të mërkurit në të dy zonat sipas thellësisë.

7.6.2 Krahasimi i përqëndrimit të mërkurit midis zonave I dhe III

Për të vlerësuar ndryshueshmërinë e përqëndrimit të mërkurit në nivelin horizontal, krahasojmë zonat I dhe III, sepse mostrat në këto zona janë marrë në të njëjtën thellësi (30 cm). Studiojmë raportin e variancave dhe mesataren për këto dy zona.

Ndërtojmë dy hipoteza H_0 dhe H_a :

Hipoteza bazë H_0 : Raporti i variancave = 1, d.m.th., nuk ka ndryshueshmëri të përqëndrimit të Hg ndërmjet zonave I dhe III.

Hipoteza alternative H_a : Raporti i variancave $\neq 1$, d.m.th., ka dallim statistikor të përqëndrimit të Hg ndërmjet zonave I dhe III.

Nga analiza e kryer me programin statistikor *Minitab*, për $\alpha = 0.05$, me besueshmëri 95%, kemi marrë të dhënat e mëposhtme:

Test and CI for Two Variances: Përqëndrimi i Hg në zonën I, Përqëndrimi i Hg në zonën III.

Method			
<i>Null hypothesis</i>	Sigma (Zona I, h = 30 cm) / Sigma (Zona III, h = 30 cm) = 1		
<i>Alternative hypothesis</i>	Sigma (Zona I, h = 30 cm) / Sigma (Zona III, h = 30 cm) not = 1		
<i>Significance level</i>	Alpha = 0.05		

Statistics			
<i>Variable</i>	<i>N</i>	<i>StDev</i>	<i>Variance</i>
<i>Zona I, h = 30 cm</i>	20	5.312	28.215
<i>Zona III, h = 30 cm</i>	15	32.719	1070.532
<i>Ratio of standard deviations</i> = 0.162			
<i>Ratio of variances</i> = 0.026			

95% Confidence Intervals		
<i>Distribution of Data</i>	<i>CI for StDev</i>	<i>CI for Variance</i>
	<i>Ratio</i>	<i>Ratio</i>
<i>Normal</i>	(0.096, 0.264)	(0.009, 0.070)
<i>Continuos</i>	(*, 0.546)	(*, 0.298)

Tests				
<i>Method</i>	<i>Test</i>			
	<i>DF1</i>	<i>DF2</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
<i>F Test (normal)</i>	19	14	0.03	0.000
<i>Levene's Test (any continuous)</i>	1	33	5.86	0.021

Duke analizuar *Levene's Test*, vëmë re se *P*-Vlera është më e vogël se koeficienti i besueshmërisë (*P*-Vlera = 0.021 < 0.05 = α). Pra, në këtë rast qëndron hipoteza H_0 . Si rrjedhojë, mund të themi se statistikisht nuk ka dallim të rëndësishëm statistikor të shkallës së përqëndrimit të merkurit në të njëjtin nivel thellësie.

Megjithatë më lart kemi gjetur se klasat e dendurive nuk janë të vazhduara, që është një tregues se shpërndarjet janë të paqëndrueshme dhe në këtë kuptim mund të pohojmë së cilësisht dy zonat janë shumë të ndotura, pra nuk ka ndonjë dallim të rëndësishëm apo të identifikueshëm në këtë aspekt mes dy zonave.

Gjithashtu po bëjmë një vlerësim statistikor të mesatareve të këtyre dy zonave, duke llogaritur P -vlerën për mesataret. Për të analizuar këtë, ndërtojmë dy hipoteza me $\alpha = 0.05$:

Hipoteza bazë H_0 : P -vlera $\leq \alpha$, d.m.th., nuk ka ndryshueshmëri midis zonave I e III.

Hipoteza alternative H_a : P -vlera $> \alpha$, d.m.th., ka dallim statistikor midis zonave I e III.

Two-Sample T-Test and CI: Përqëndrimi i Hg (mg/kg) në zonën I, Përqëndrimi i Hg (mg/kg) në zonën III.

Two-sample T for Zona I, h = 30 cm vs Zona III, h = 30cm				
	<i>N</i>	<i>Mean</i>	<i>StDev</i>	<i>SE Mean</i>
<i>Zona I, h = 30</i>	20	2.72	5.31	1.2
<i>Zona III, h = 30cm</i>	15	21.7	32.7	8.4
<i>Difference = mu (Zona I, h = 30 cm) - mu (Zona III, h = 30cm)</i>				
<i>Estimate for difference:</i>	-18.94			
<i>95% CI for difference:</i>	(-37.24, -0.65)			
<i>T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -2.22 P-Value = 0.043 DF = 14</i>				

Nga analiza e diferencës së mesatareve midis përqëndrimit të mërkurit në dy zonat shohim se P -Vlera është më e vogël se koeficienti i besueshmërisë ($P - vlera = 0.043 < 0.05 = \alpha$). Kjo tregon se, me komentin e mësipërm, nuk kemi një dallim të rëndësishëm statistikor midis shkallës së përqëndrimit të mërkurit në nivel 30 cm (zona I dhe III).

7.7 Evidentimi i stacioneve me dhera të ndotura

Sipas treguesve sasiore të analizave mbi përqëndrimin e mërkurit, u përcaktuan stacionet e mostrimit me *dhera të ndotura* për secilën zonë studimi. Stacione mostrimi me *dhera të ndotura* konsideruam ato stacione, të cilat përqëndrimi i mërkurit gjendet mbi vlerën maksimale të lejuar nga UNEP Chemicals (0.3 mg/kg). Ne analizuam dherat e ndotura të mostrave sipas zonave të studimit.

7.7.1 Evidentimi i stacioneve me dhera të ndotura në zonën I

Stacionet e mostrimit me dhera të ndotura për zonën I jepen në tabelën 7.16. Këto stacione mostrimi përbëjnë një pjesë të stacioneve të zonës I, 13 stacione mostrimi nga 20 gjithsej.

Renditja e stacioneve të ndotura, sipas shkallës së ndotjes në zonën I paraqitet grafikisht në figurën 7.24, ku stacioni më i ndotur me mërkur konstatohet stacioni S_{11} .

Tabela 7.16: Stacionet e mostrimit me dhera të ndotura nga zona I

Stacionet e mostrimit Zona I	Norma e lejuar (ppm) (UNEP Chemicals)	Përqëndrimi i Hg (mg/kg)
S_5	0.3	1.689
S_{10}	0.3	1.181
S_{11}	0.3	20.055
S_{12}	0.3	0.625
S_{13}	0.3	2.92
S_{14}	0.3	3.1
S_{15}	0.3	0.52
S_{16}	0.3	14.32
S_{17}	0.3	1.23
S_{18}	0.3	7.21
S_{19}	0.3	0.34
S_{20}	0.3	0.45

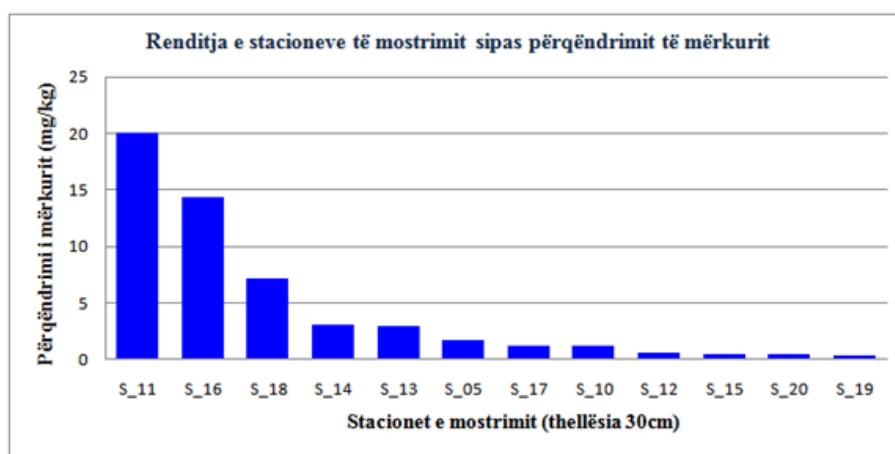


Figura 7.24: Stacionet e ndotura të renditura sipas shkallës së ndotjes, zona I

7.7.2 Evidentimi i stacioneve me dhera të ndotura në zonën II

Në tabelën 7.17 jepen stacionet e mostrimit me dhera të ndotura, që i takojnë zonës II të studimit (10 stacione mostrimi nga 20 gjithsej). Edhe për këtë zonë, është paraqitur grafikisht renditja e stacioneve të mostrimit, sipas përqëndrimit të ndotjes me mërkur (fig 7.25). Shihet qartë se stacioni i mostrimit më i ndotur është W_9 , në të cilin vlera e përqëndrimit të mërkurit është afërsisht 1500 herë më e lartë se norma e lejuar nga UNEP Chemicals.

Tabela 7.17: Stacionet e mostrimit me dhera të ndotura nga zona II

Stacionet e mostrimit Zona II	Norma e lejuar (ppm) (UNEP Chemicals)	Përqëndrimi i Hg (mg/kg)
W_2	0.3	18
W_3	0.3	1.279
W_4	0.3	7.667
W_5	0.3	120.2
W_7	0.3	7.286
W_8	0.3	16.7
W_9	0.3	450.7
W_{10}	0.3	55.6
W_{11}	0.3	7.86
W_{12}	0.3	0.464
W_{15}	0.3	2.44
W_{16}	0.3	3.1
W_{18}	0.3	2.543

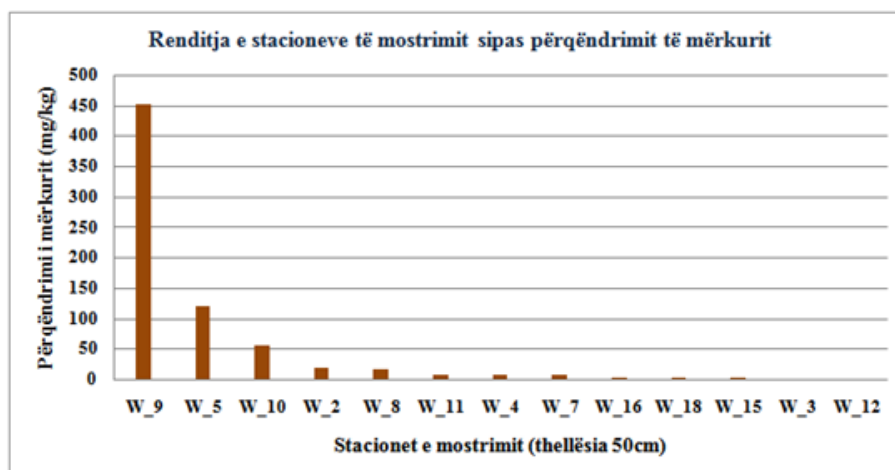


Figura 7.25: Stacionet e ndotura të renditura sipas shkallës së ndotjes, zona II

7.7.3 Evidentimi i stacioneve me dhera të ndotura në zonën III

Në tabelën 7.18 jepen stacionet e mostrimit me dhera të ndotura, në zonën III (15/15). Vërejmë se në këtë zonë, të gjitha stacionet e mostrimit kanë përqëndrim të Hg më të lartë se norma. Në figurën 7.26 është treguar grafikisht renditja e stacioneve sipas shkallës së tyre të ndotjes. Në këtë zonë, vlera maksimale e përqëndrimit të Hg gjendet në stacionin K_1 dhe në tre stacionet K_8 , K_5 , K_{12} , vlerat e përqëndrimit të Hg janë qindra herë më të larta se norma.

Tabela 7.18: Stacionet e mostrimit me dhera të ndotura nga zona III

Stacionet e mostrimit Zona III	Norma e lejuar (ppm) (UNEP Chemicals)	Përqëndrimi i Hg (mg/kg)
K_1	0.3	100
K_2	0.3	3.495
K_3	0.3	1.194
K_4	0.3	13.092
K_5	0.3	46.384
K_6	0.3	4.471
K_7	0.3	1.327
K_8	0.3	87
K_9	0.3	3.1
K_{10}	0.3	1.024
K_{11}	0.3	12.98
K_{12}	0.3	43.54
K_{13}	0.3	4.76
K_{14}	0.3	1.323
K_{15}	0.3	1.289

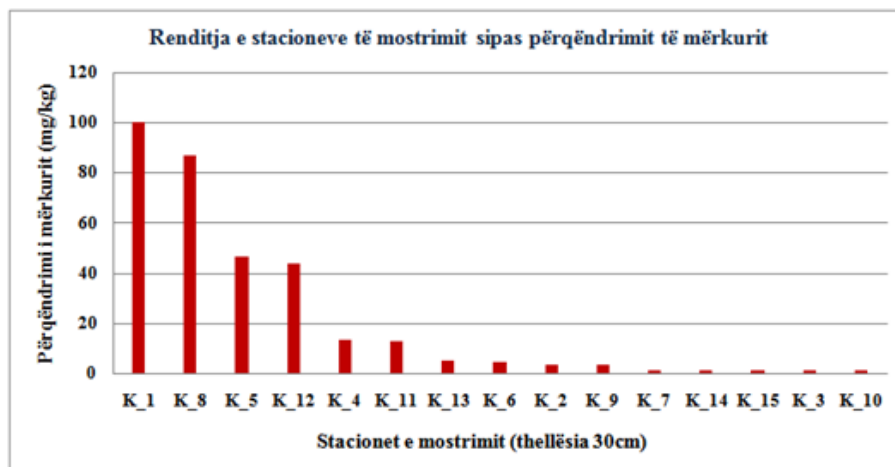


Figura 7.26: Stacionet e ndotura të renditura sipas shkallës së ndotjes, zona III

7.7.4 Grupimi i stacioneve të ndotura, për zonat I dhe III (h = 30 cm)

Për të parë se cili është niveli i përqëndrimit për të tre zonat, i grupuam sipas shkallës së ndotjes.

Për një grupim të stacioneve të mostrimit sipas shkallës së ndotjes, i referohemi grafikut të figurës 7.27. Në këtë figurë janë paraqitur të gjitha stacionet e mostrimit për të dy zonat, në thellësinë 30 cm: 20 (zona I) + 15 (zona III) → 35 stacione.

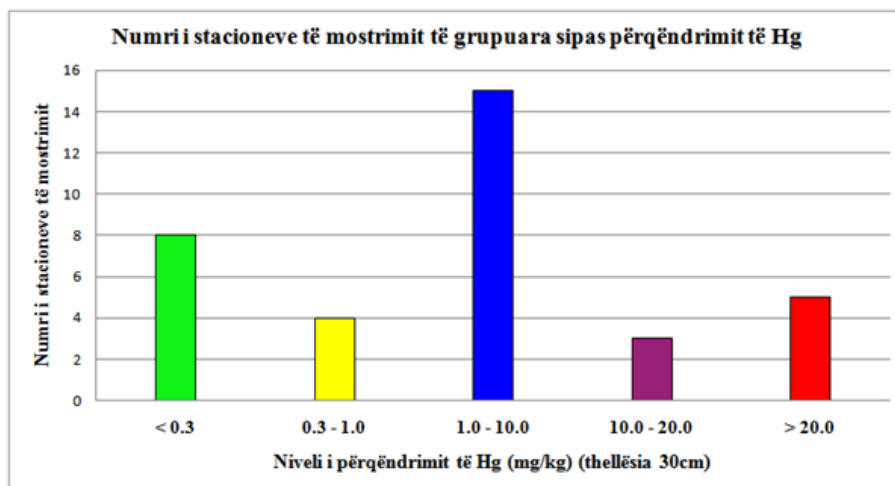


Figura 7.27: Grupimi i stacioneve të mostrimit, në zonat I dhe III

Në thellësinë 30 cm (zonat I dhe III), konstatuam se vetëm 8 stacione mostrimi (afërsisht 23%) kanë përqendrim të Hg në dhera, nën normën e lejuar nga UNEP Chemicals. Ndërsa 27 stacionet e tjera (afërsisht 77%) shfaqin vlera të përqendrimit të mërkurit në dhera, më të larta se kjo normë, ku 5 prej këtyre stacioneve (ose 14%) tregojnë vlera të përqendrimit të mërkurit më të larta se 20 mg/kg.

7.7.5 Grupimi i stacioneve të mostrimit, në zonën II (h = 50 cm)

Një grupim i shkallës së ndotjes sipas mostrave është kryer dhe në zonën II dhe është paraqitur në figurën 7.28. Në këtë thellësi, 7 stacione mostrimi nga 20 të analizuar (ose 35%) kanë një përqendrim të Hg në dhera më të ulët se norma e lejuar. Ndërsa 13 stacionet e tjera (ose 65%) shfaqin një përqendrim të Hg në dhera, më të lartë se norma. Theksojmë se 3 nga këto stacione (ose 15%) i kanë vlerat e përqendrimit të Hg më të larta se 20 mg/kg.

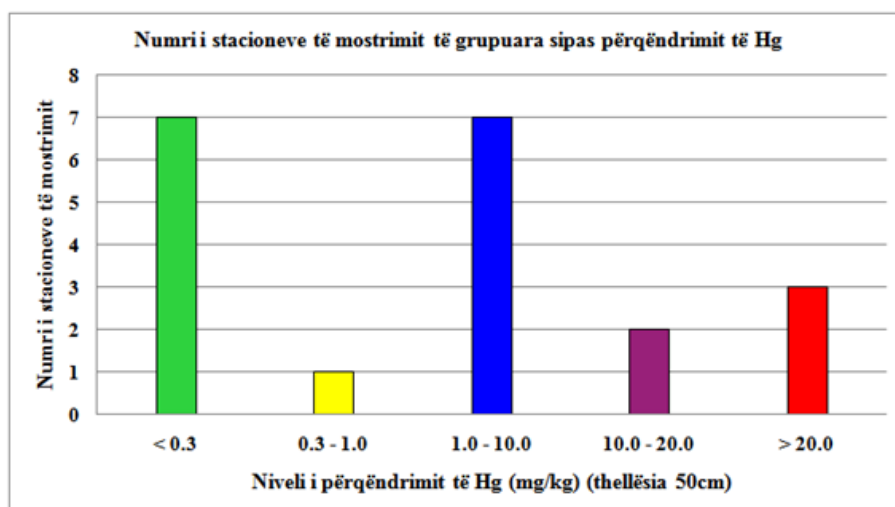


Figura 7.28: Grupimi i stacioneve të mostrimit, në zonën II

7.8 Këndvështrimi i shpërndarjeve jostacionare

Në matjet reale, nuk mund të pranohet apriori se cila vlerë është më përfaqësuese, në kuptimin e informacionit që ajo siguron, edhe pse përgjithësisht pranohet vlera mesatare. Në prani të vlerave ekstreme dhe të ngjarjeve të rralla, vlera mesatare duhet të shoqërohet me të mesmen (medianën) apo edhe modën, me qëllim për të kuptuar më mirë setin e të dhënave në studim. Ndërkohë, në raportimet numerike duhen konsideruar edhe vlerat statistikore që janë pritja matematike dhe shmangiet standarte të njehsuara në varësi të shpërndarjes konkrete të variablit të rastit në shqyrtim, duke qenë se paraqesin ndryshim në lidhje me vlerat mesatare dhe devijimin standart, të llogaritur sipas formulave të thjeshta aritmetike. Gjithashtu edhe parametrat e tjerë karakteristikë, si: asimetria, pjerrësia, si edhe momentet e larta siç quhen në gjuhën statistikore, do të duhet të llogariten sipas një shpërndarjeje konkrete, e cila nuk mund të kryehet nga programet e destinuara statistikore që e pranojnë (d.m.th e kanë të paracaktuar dhe nuk e vënë në dyshim) si shpërndarje normale (gaussiane). Këtu një efekt tjetër shumë i rëndësishëm është kufizueshmëria e fushës së përcaktimit. Duke qenë se nuk kemi shpërndarje të mirëfillta statistikore, atëherë madhësitë duhen njehsuar sipas:

$$x_q = \int_0^{kufi} (x - \mu)^q \rho(x) dx \quad ku \quad \mu = \int_0^{kufi} x \rho(x) dx \quad (7.4)$$

Vërejmë se nëse kufiri i përcaktimit (rasti matematik) është infinit, *relacionet* (7.4) janë të vlefshme, në këtë mënyrë funksioni i marrë nga frekuencat e ngjarjeve ka vetitë e një shpërndarjeje, duke u paraqitur nga integrali i fundëm. Në rastin e shpërndarjeve të vlerave reale të matura, plotësohet kushti i limitit të fundëm (kufizueshmërisë), por vet shpërndarja mund të mos jetë e qëndrueshme dhe gjendjet e sistemit të jenë gjithashtu jostacionare.

Në këtë rast, nëse do të shtohen vlera të tjera të matura, do të ndryshojë mesatarja, dhe në këtë mënyrë edhe devijimi standart aritmetik, gjë që dëmton informacionin e marrë, pra edhe studimin në tërësi. Për këtë arsye, studimin e shpërndarjeve, që përputhen me denduritë e vlerave të gjetura, e konsideruam si pjesë të rëndësishme të analizës së rezultateve të përqendrimit të Hg në terren.

7.8.1 Stacionariteti i shpërndarjeve

Si rregull shpërndarjeje për gjendjet e paqëndrueshme, që tentojnë në një gjendje normale, shqyrtohet shpërndarja e t-Studentit. Trajta matematikore e shpërndarjes së t-Studentit është e komplikuar për t'u përdorur në rastin tonë të studimit.

Në fizikën e proceseve të paqëndruara propozohet një klasë interesante shpërndarjesh [192,193], të njohura si shpërndarjet q-gausiane të cilat shprehen në trajtën:

$$p(x) = \frac{1}{Z} [(1 + \beta(1 - q)(x - \mu)^2)^{\frac{1}{1-q}}] \quad (7.5)$$

ku varianca shprehet:

$$\sigma = \frac{1}{(5 - 3q)\beta}; \quad \beta > 0 \quad (7.6)$$

$$\{1 \leq q < \frac{5}{3}\} \leftrightarrow (\sigma > 0) \wedge (\sigma < \infty)$$

Avantazh i kësaj klase shpërndarjeje është se mund të përcaktohet stacionariteti në formë të plotë nëpërmjet variancës (σ) të dhënë nga ekuacioni (7.6). Kështu, për $q > 5/3$ shpërndarjet nuk janë më të qëndrueshme [192], ndërsa për $q > 3$ nuk kemi të bëjmë me shpërndarje. Teknikat numerike tregojnë se përputhja e ekuacionit (7.5) me një shpërndarje empirike është më e lehtë se rastet e shpërndarjeve të tjera (si p.sh. t-Student) dhe mund të kryhet lehtësisht me metodën jolineare të katrorëve më të vegjël (non-linear least square). Në fakt shpërndarja (7.5) është shpërndarje e t-Studentit me m gradë lirie (ku $q = \frac{m+3}{m+1}$) ose shpërndarje α -Levy stabël, që për $1 \leq q < 3$ jep $\alpha_{Levy} = \frac{3-q}{q-1}$.

Në analizën tonë të stabilitetit të përqëndrimit të Hg përdorëm funksionet q-gausiane. Kështu, mund të vlerësojmë stabilitetin e shpërndarjes së Hg, nëpërmjet matjes së parametrave që përputhen më mirë me shpërndarjet empirike. Procedura fikse e gjetjes së shpërndarjeve bazohet në identifikimin e frekuencave të ngjarjeve të tipit: $x_i \leq X < x_{i+1}$, ose ndryshe ndërtimi i histogramës, ku gjerësia e brezit h (hapit) jepet nga relacioni:

$$h \equiv x_{i+1} - x_i = \frac{x_{max} - x_{min}}{n} \quad (7.7)$$

ku: numri n është numri i ndarjeve në histogramë.

Optimizimi i histogramës është një çështje parimore dhe me rëndësi substanciale shkencore, pasi zgjedhja e optimizuar e numrit n kompromenton rezultatet dhe çon në përfundime subjektive. Në raste të ngjashme për studimin e ndotjeve në tokë, një procedurë e tillë trajtohet me rigorizitet të lartë shkencor [193]. Për të gjetur shpërndarjet më të mira, fillimisht kemi optimizuar histogramën, duke synuar pavarësinë nga zgjedhja e gjerësisë h në treguesit statistikorë kryesor, siç janë vlera mesatare dhe varianca [194].

$$h = (3.49 \div 3.73)\sigma N^{-\frac{1}{3}} \quad (7.8)$$

Duke përcaktuar ndarjet me gjerësi optimale h sipas (7.8), funksioni i gjetur nga regresioni (fitting) është më pranë shpërndarjes së vërtetë dhe kjo gjetje është e pavarur nga ndarjet–binning–e

boshtit të abshisave. Në vijim, bëhet krahasimi me shpërndarjet kryesore (Normale, T-student, lognormal, Weibull, Cauchy etj). Nëse testet konfirmojnë njëri nga shpërndarjet standarte (stabël), atëherë fiksohet kjo shpërndarje. Në të kundërt propozohet përputhja me q-gaussianet. Nga q-gaussiani i gjetur merret parametri q për të njohur shkallën e jostacionaritetit. Nëse shpërndarja konfirmohet jostacionare, atëherë nuk ka kuptim të vlerësojmë (të kërkojmë) $C \in [\bar{C} - k\sigma\bar{C}, \bar{C} + k\sigma\bar{C}]$, ku $k = 1$ i përkon besueshmërisë 68%, $k = 2$ përkon me 95%, $k = 3$ përkon me 98% e kështu me radhë. Në këto raste, nuk kemi vlerë përfaqësuese të gjetur, pasi nëse shtojmë numrin e matjeve, vlerat me siguri do të ndryshojnë.

Në këtë mënyrë, këtë ndarje do ta konsiderojmë si masë paraprake, për të mbrojtur konkluzionet nga pasaktësitë në rastet kur nuk është identifikuar një shpërndarje e qëndrueshme, nuk e raportojmë vlerën mesatare si përfaqësuese, por vetëm si cilësisht përfaqësuese. Kështu, nëse është identifikuar për një shpërndarje stabël atëherë është bërë diskutimi i plotë statistikor, mbi të cilin është raportuar rezultati përfundimtar.

7.8.2 Vlerësimi i stacionaritetit

Në fizikën statistike, gjendja e sistemit identifikohet me shpërndarjen e vlerave të variablove karakteristike. Në këtë kuptim do të përdorim termin e gjendjes, pavarësisht se nuk flitet për gjendje fizike të mirëfilltë. Është e qartë se analogu matematik i stabilitetit Levy është më përgjithësues dhe teorik, por teknikisht rezulton më i komplikuar se nocioni fizik i stacionaritetit, ndaj ne i jemi referuar këtij të fundit. Duke qenë se numri i pikave është i vogël, diskutimi vijues është cilësor, prandaj nuk kemi paraqitur testin e përputhjes (χ^2 -test, Lilefor apo Kolgomorv-Smirnov 2) por vetëm R_2 si tregues të përputhshmërisë. Me të dhënat ndërtojmë densitetin e ngjarjeve: "Përqëndrimi i Hg është në intervalin [...]", aplikojmë metodën jolineare të katrorëve me të vegjël dhe identifikojmë funksionet që i afrohen më shumë shpërndarjes empirike. Megjithatë, trajtimi në tërësi konsiderohet më tepër si përshkruar nga pikëpamja cilësore se sasiore, pasi varianca shumë e lartë imponon gjerësi të madhe të hapit sipas (7.8) [194]. Kjo kërkon një numër klasash $n_{klasa} = \frac{C_{max} - C_{min}}{h}$ shumë të vogël d.m.th numër të vogël pikash për regresion. Për të analizuar stacionaritetin e gjendjes është realizuar përputhja (fit) me trajtën (7.5) dhe është bërë analiza që përshkruam në fillim të paragrafit.

Në zonën I merret një kurbë q-gausiane me përputhje të mirë me këto parametra $R_2 \sim 0.99$, dhe $q \sim 2.9$. Vlera e gjetur është shumë pranë pragut të mosekzistencës së shpërndarjes dhe ne e klasifikojmë si të tillë, pasi, duke ndryshuar copëzimin, vlera q bëhet më e madhe se 3. Në këto kushte, për zonën I nuk kemi vlera përfaqësuese, pra matjet vlejné vetëm si matje pikësore.

Në zonën II gjejmë $q = 2.906$ për optimizimin e hapit h dhe $q = 1.553$ në një vlerë tjetër, që i përkon optimumit të R_2 .

Atëherë shpërndarja është tërësisht *jostabël* dhe në kufijtë e papërcaktueshmërisë për këtë zonë.

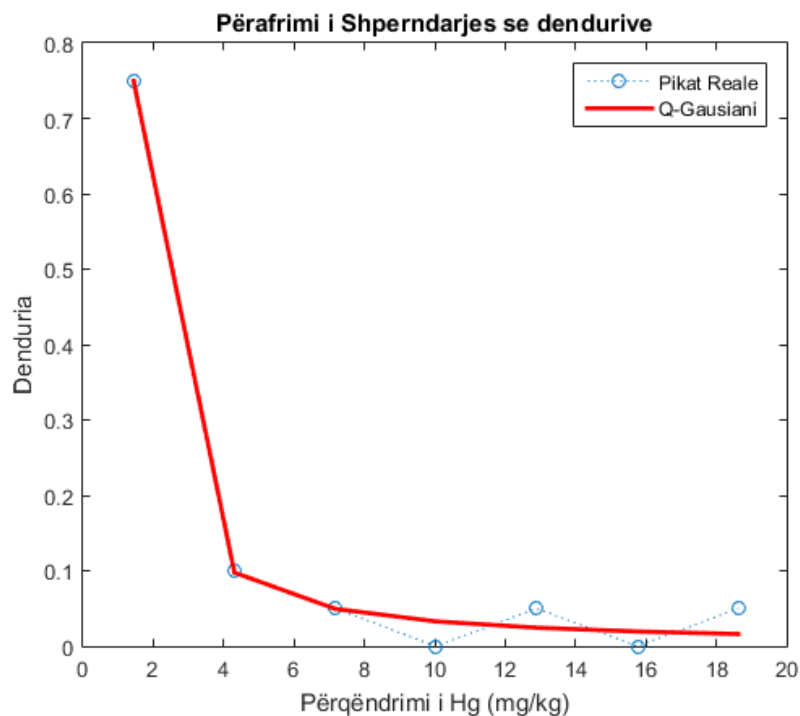


Figura 7.29: Shpërndarja e dendurive në zonën I

Për të fiksuar vizualisht përputhjen, kemi përdorur edhe varësinë logaritmike, pasi dallimet midis funksioneve bëhen edhe më të dukshme [194]. Në zonën I, meqenëse $q > 5/3$, jemi në kushtet e variancës së papërcaktuar dhe nuk mund të përcaktojmë vlerën përfaqësuese si mesatare:

$$C = \bar{C} \pm \sigma(C) \quad (7.9)$$

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n}; \quad \sigma(C) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n(n-1)}}$$

Në këtë rast, nuk bëhet fjalë për vlerësim statistikor. Duke konsideruar gjithë territorin e përfshirë në zonën I dhe II, si një qelizë të vetme, gjejmë se shpërndarja është e paqëndrueshme me $q > 1.667$ në rastin e R_2 më të mirë, por jo optimal për h dhe mbi 3 për zgjidhjen optimale të h . Duke u nisur nga fakti që, bashkimi i zonave ka heterogjenitet të lartë, konkludojmë se në këtë përafrim, do të vlejnjë matjet pikësore dhe nuk identifikohet ndonjë vlerë përfaqësuese me një interval të njohur të besueshmërisë.

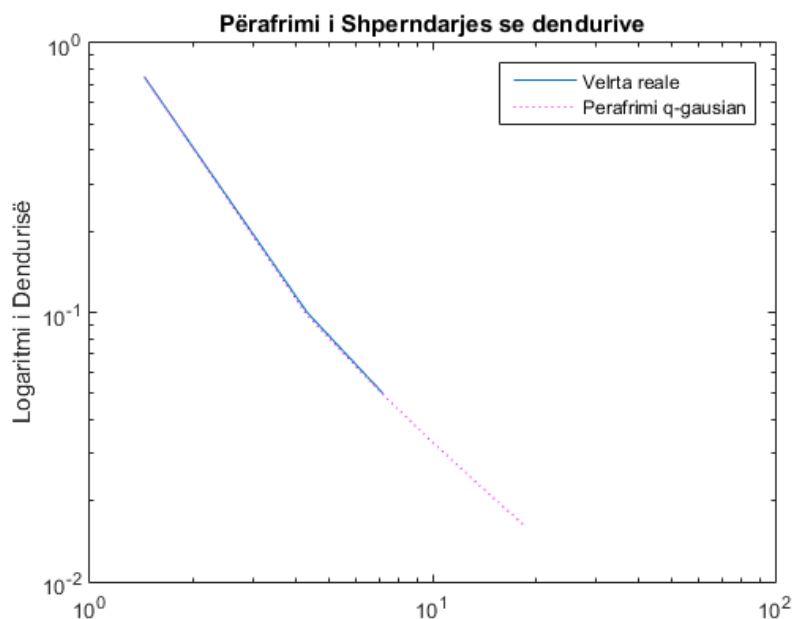


Figura 7.30: Varësia logaritmike e shpërndarjes së dendurive

Zona III, gjithashtu, rezulton shumë e paqëndrueshme ($q = 3.990$), prandaj nuk kemi shpërndarje në kuptimin fizik ($q > 3$). Në këtë rast i referohemi kuptimit vetëm për matjet pikë për pikë.

Si konkluzion pohojmë se:

- Përqëndrimi i gjetur në stacionet e zonës I dhe III, paraqet heterogjenitet të lartë dhe në kuptimin e shpërndarjeve fizike, ato janë të paqëndrueshme dhe me variancë të pacaktuar. Një informacion i plotë për matjet e kryera mund të merret nga seria e vlerave të gjetura, pasi nuk ka vlerë përfaqësuese. Vlera mesatare aritmetike nuk shërben si mesatare statistikore. Në këtë rast rekomandohet plotësimi i raporteve me parametra të tjerë statistikorë.
- Përqëndrimi i Hg i gjetur në stacionet e zonës II, nuk karakterizohet nga një shpërndarje në kuptimin fizik; ai i përket një rasti kur dherat janë hedhur nga mjedise të ndryshme dhe në pika të ndryshme, të cilat mund të mos kenë lidhje me njëra tjetrën. Vlerat e matura të Hg në këtë zonë, i përkasin shpërndarjeve pothuajse stacionare dhe raportimi i tyre lidhet me sisteme me heterogjenitet të lartë si dhe në prani të ngjarjeve të veçanta.
- Seria e vlerave të marra nga stacionet e zonës I dhe II duke i konsideruar si një qelizë e vetme, ka tiparet e shpërndarjes, në kuptimin që funksioni ka parametrat e shpërndarjes së qëndrueshme. Kjo tregon se, mund të ndodhë që marrëdhëniet midis mostrave në të dy dimensionet (sipas thellësisë dhe shtrirjes sipërfaqësore) të jenë më të afërta përsa i përket origjinës se marrëdhëniet e secilës shtresë më vete.

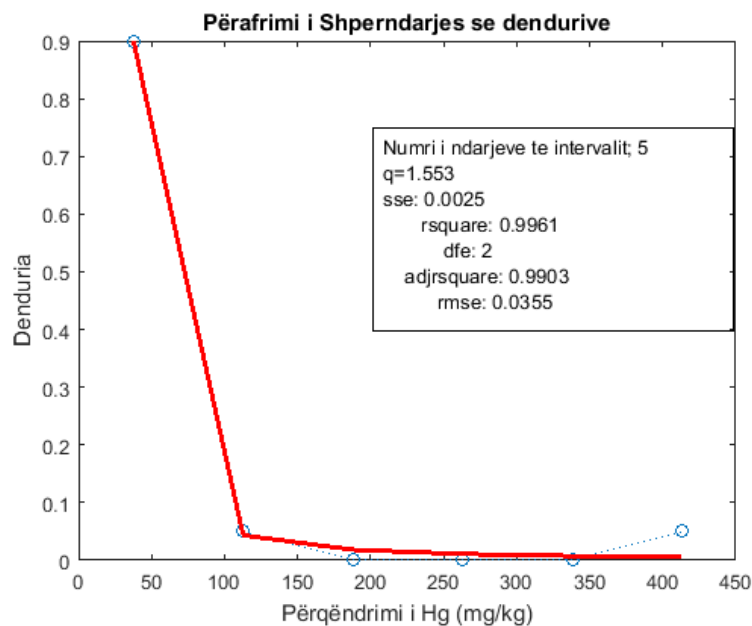


Figura 7.31: Shpërndarja e dendurive në zonën II

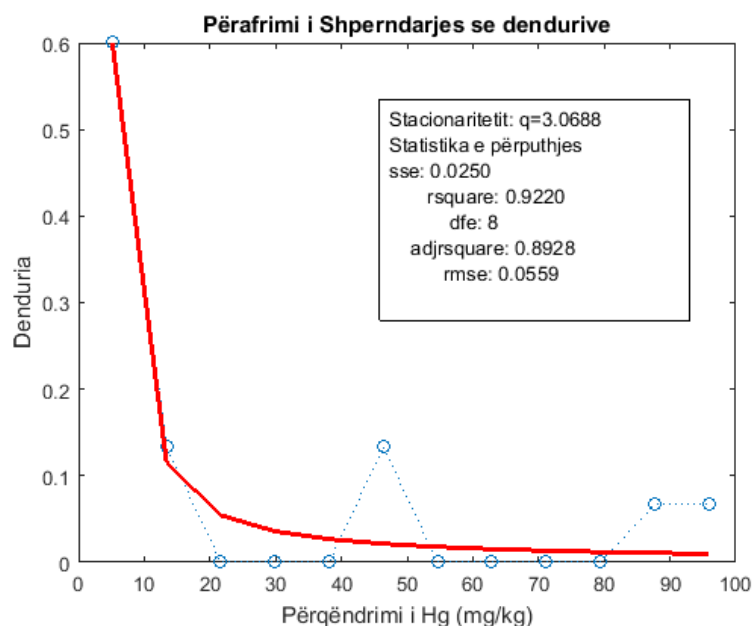


Figura 7.32: Shpërndarja e dendurive në zonën III

7.8.3 Diskutimi për zonën IV

Në zonën IV gjejmë një shpërndarje të qëndrueshme në të gjitha aspektet, përkatësisht duke ndaluar aty ku merret R_2 optimale (maksimale së bashku me R_2 e rregulluar), si dhe duke marrë copëzimin -binning- h optimal sipas formulës (7.8). Vërejmë se, në rastet kur varianca është e papërcaktuar në mënyrë analitike formalisht, vlerat e saj për optimizimin (7.8) mund të merren nga formula (7.9). Në sisteme të ngjashme propozohen teknika më të avancuara [193].

Në fakt, gjejmë vlera shumë pranë stabilitetit $q = 1$, por për shkak të numrit të vogël të pikave (dendurisë), vlerësimi sasior nuk është i vlefshëm, pavarësisht faktit që shpërndarja tenton drejt një shpërndarjeje normale.

Në përfundim të analizës, për zonën IV, rezulton se kemi një situatë statistikisht të përputhshme në të gjitha versionet, edhe pse numri i matjeve nuk është i madh. Fakti që kjo zonë i reziston testeve cilësore në të gjitha këndvështrimet, lejon aplikimin e testeve sasimore të hipotezave me rigorozitet të plotë. Në rastet e tjera, testet sasimore i kemi komentuar dhe paraqitur në përafrimin e papërcaktimit rigoroz, pavarësisht llogaritjes së saj me procedura standarte. Kështu, nga analiza e mësipërme rezulton se përpunimi sasior në ngritjen e disa hipotezave është i kufizuar, madje praktikisht i pamundur. Për të zgjidhur këtë problem ulim nivelin e besueshmërisë, duke arsyetuar në mënyrë empirike.

Për një diskutim përmbledhës, bëjmë këtë supozim: terrenin në tërësi e konsiderojmë të përbërë nga nënsisteme, që nisen nga vatra e vjetër e ndotjes (zona I) dhe përfundojnë në zonën e largët kufizuese (zona IV).

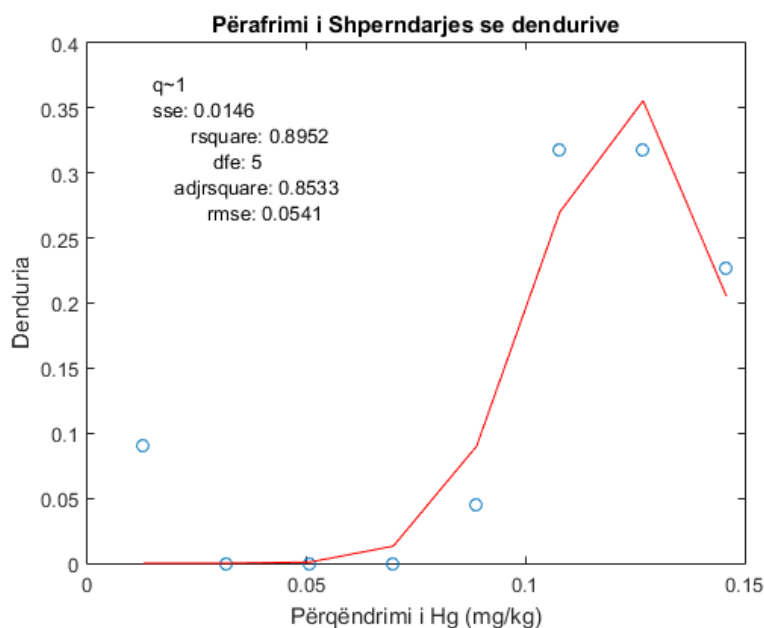


Figura 7.33: Shpërndarja e dendurive në zonën IV

Atëherë, në mënyrë të thjeshtuar i gjithë ekosistemi në tërësi do të përfaqësohej nga një zonë mikse, pasi vatra është inaktive dhe e izoluar. Natyrshëm nuk mund të bashkojmë mekanikisht apo të modelojmë efektet e migracioneve dhe transporteve jomekanike, por kemi tentuar të bëjmë një homogjenizim me supozimin se gjetjet në sedimentet detare paraqesin vlera zero të kontaminimit. Në përfundim të analizës së zonës mikse konkludojmë se, kemi shpërndarje dhe mund të diskutojmë për mundësi përfaqësimi sipas (7.5), por, meqë $q = 1.88$, përsëri nuk mund

të vlerësojmë besueshmërinë statistike, megjithatë na jep mundësinë e një diskutimi dhe të një analize të mirëfilltë sasiore për zonën e territorit në studim.

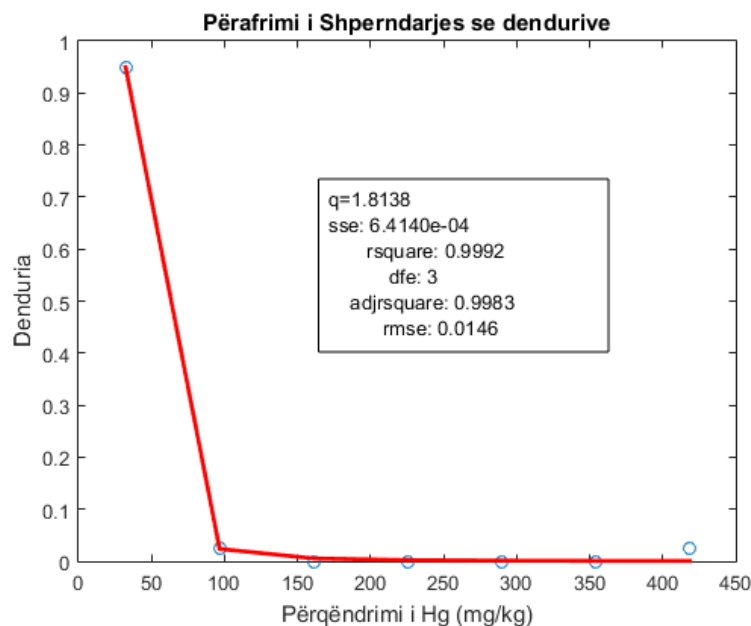


Figura 7.34: Shpërndarja e dendurive në zonën e superpozuar

7.9 Përcaktimi i faktorëve dhe diskutimi i efektit të rehabilitimit

Nga diskutimi i gjendjes së terrenit në studim dhe mostrave të marra, rezulton se gjatë procesit të rehabilitimit të terrenit, ka patur johomogjenitet në aspektin e përpunimit. Për këtë, ka kuptim të diskutojmë për faktorë dhe shkallën e ndikimit të tyre në përqëndrimin e Hg, etj, d.m.th të ndërtojmë një modelim empirik për përshkrimin e lidhjeve. Është e qartë se kjo nuk do të thotë *dinamikë*, por një përafrim përshkrues *probabilitar*. Këtu supozojmë se trajtimi është heterogjen sipas kategorive të kontaminimit, pra, variabli përgjigje është niveli i ndotjes. Shkallën e kontaminimit e klasifikojmë sipas 5 niveleve (tab. 7.19).

Tabela 7.19: Klasifikimi i ndotjes sipas shkallëve

Nivelet e kontaminimit	Vlera	Rangu
Niveli i parë : <i>Zonë e pastër</i>	1	< 0.3 mg/kg
Niveli i dytë : <i>Zonë e ndotur</i>	2	0.3-10 mg/kg
Niveli i tretë : <i>Shumë e ndotur</i>	3	10-100 mg/kg
Niveli i katër : <i>Shumë e ndotur, e rrezikshme</i>	4	100-500 mg/kg
Niveli i pestë : <i>Ekstremisht e ndotur, tepër e rrezikshme</i>	5	> 500 mg/kg

Variablat ndikues i kemi zgjedhur si në vijim:

X1: thellësia; X2: largësia nga vatra; X3: largësia nga landfilli; X4: trajtimi

Thellësia	1 për 0.0 cm 2 për 30 cm 3 për 50 cm 4 për 100 cm 5 për 150 cm	Trajtimi varet nga thellësia e dherave Sipërfaqja dhe thellësitë e mëdha pritet të kenë më pak.
Largësia nga vatra	1 për në vatër 2 për distanca të shkurtra 3 për distanca të mëdha 4 për distanca shumë të mëdha	Nëse trajtimi ka qenë i paplotësuar, ndotja duhet të varet nga distanca në mënyrë invers proporcionale
Largësia nga vatra	1 për në perimetër 2 për distanca të shkurtra 3 për distanca të mëdha	Nëse trajtimi ka qenë i paplotësuar, ndotja duhet të varet nga distanca në mënyrë invers proporcionale
Trajtimi rehabilitues	1 për rastet kur është bërë trajtim 0 për raste që nuk kanë bërë trajtim	Trajtimi duhet të ketë zvogëluar nivelet e ndotjes
Variabli X	1 nëse ka të tjera, 0 nëse nuk ka	Variablat latente veprojnë në mënyrë komplekse

Në këtë mënyrë propozuam një modelim të thjeshtë, për të gjykuar mbi efektet dhe efikasitetin e përpunimit në çdo rast apo situatë. Kjo mund të realizohet në dy mënyra.

Analizohet lidhja funksionale e drejtëpërdrejtë shkak-pasojë. Faktorët që paraqesin shkaqe i shënojmë me X_i (për $i = 1, \dots, 4$), ndërsa faktori që paraqet pasojën është përqëndrimi i Hg, i matur në vlera reale. Në konsideratën më të thjeshtë që përdoret për identifikimin e gjurmëve të lidhjeve mund të aplikohet regresioni linear vijues.

$$C(\text{stacioni}) = F(\text{kushteve})$$

$$C = \alpha_0 + \sum_{i=1}^n \alpha_i \cdot X_i \quad (7.10)$$

$$\log(C) = \alpha_0 + \sum_{i=1}^n \alpha_i \cdot \log(X_i)$$

Kjo taktikë zbatohet si modelim empirik pilot dhe synon të vlerësojë praninë e lidhjeve .

7.9.1 Regresioni optimal funksional

Nëse proceset kanë zhvillim dinamik të natyrshëm (pa ndërhyrje) ose me ndërhyrje nga jashtë, por sipas një ligjësie të njohur, mund të propozohet një lidhje funksionale midis tyre. Në këtë rast, sistemi duhet të plotësojë një numër kushtesh si homogjeniteti, simetria etj. Në raste të tjera, gjetja e ekuacioneve të dinamikës është pa kuptim.

Për më tepër, gjetja e ekuacioneve në rastin tonë është me efikas në rastin me një variabël. Për të arritur konkluzionet jemi mbështetur në regresionin logjistik -probabilitar. Në disa raste, është më e përshtatshme që lidhjet shkak-pasojë t'i konsiderojmë probabilitare në kuptimin që, mund të njohim vetëm një efekt të mundshëm me kontribut probabilitar në sjelljen përfundimtare. Kështu që do të konsiderojmë probabilitetin në rezultatin final, d.m.th vlerat e variablit përgjigje, të përcaktuar më lart, në mënyrë analoge me situatat komplekse në sistemet ekonometrike, sociologjike etj.

- Sukses (vlera 1), nëse është arritur synimi p.sh $c < 0.3mg/kg$
- Dështim (vlera 0), nëse kjo nuk është arritur p.sh $c > 0.3mg/kg$

Veprimi i faktorëve në këtë rast përafrohet me analizën logjistike, e cila bazohet në vlerësimin e probabilitetit të ndodhjes së një ngjarjeje me faktorë (X).

$$f \sim \frac{1}{1 + \exp(-\sum_{l=0}^n x_{il}\alpha_l)} \quad (7.11)$$

Nga regresioni i shpërndarjes binomiale ($p(y = 1, 0)$) identifikojmë funksionin logjistik të quajtur ndryshe logit.

$$L(f(Z)) = \log\left(\frac{f(Z)}{1 - f(Z)}\right) = \sum_{l=0}^n x_{il}\alpha_l \quad (7.12)$$

i cili përbën edhe "utilitetin e aktivitetit në konsideratë", pra mundësojmë vlerësimin e efektit të secilit faktor, nëpërmjet regresionit të bazuar në Maximum Likelihood Estimation (MLE). Për shkak se, shpesh MLE e refuzon.

7.9.2 Regresioni jo i drejtpërdrejtë ose teknika e variablit latent

Sipas kësaj metode, kryhet regresioni i funksionit të pritsëm i probabilitetit. Por, në këtë rast efekti shfaqet me ndërmjetësinë e një variabli të quajtur latent, i cili shprehet në trajtën:

$$P(Y = y_i | X) = P(a_{i-1} \preceq u \preceq a_i X) \quad (7.13)$$

dhe njehsimi i referohet funksionit probabilitar komutativ CDF (cumulative probability function). Variabli i pavrojtueshëm merr vlera të çfarëdoshme dhe në thelb konsiston në efektin e menjëhershëm të kombinimit të faktorëve me specifikat e vet sistemit. Në këtë mënyrë, modeli identifikon drejtpërsëdrejti këtë efekt, pa patur nevojë për trajtë funksionale.

7.9.3 Modelimi dhe identifikimi i variablave

Në rastin tonë të studimit bëjmë këto përafrime në lidhje me matjet që nuk disponohen:

- Për matjet me kuota zero, në zonën përpara rehabilitimit, i jemi drejtuar referencës [188].

- Vlerat e Hg në zonën IV i kemi konsideruar të njëjta si përpara, ashtu edhe pas rehabilitimit. Argumenti është se, në këto sisteme ka shumë faktorë dhe lëvizje migratore nëpërmjet rrugëve kimike, fizike dhe biologjike, që e mbajnë sistemin thuajse në vlerat infinite.

Këto përafrime dhe huazime nuk e çenojnë analizën tonë, por duke qenë se disponohen pak matje dhe në referencën [188] nuk e kemi të qartë metodologjinë e matjes, këto do të ndikojnë edhe në diskutimet e përfundimeve. Pavarësisht kësaj, vlerësimi i dhënë në material është më rigoroz se gjykimet e përgjithshme, të pabazuara në llogaritje, duke krijuar mundësinë e vlerësimit të çdo elementi të marrë veçmas.

Përafrimi logjistik ka dhënë një statistikë të dobët dhe praktikisht varianti i lidhjes funksionale të drejtpërdrejtë të tipit (7.14) rrëzohet. Megjithatë, në mënyrë cilësore është përfutur edhe argumenti, sipas të cilit, shkallët e eksperimentit janë të tilla, ku parametri i lirë (që mund të lidhet edhe me faktorë të tjerë) është shumë më ndikues (tab. 7.20).

$$\text{Logit} = 75.65 + 12.4 \cdot k \text{ e ndotjes} + 27.18 \cdot h(\text{cm}) + 8.69 \cdot d + \varepsilon \quad (7.14)$$

ku: k -kategoria e ndotjes, h -thellësia, d -largësia.

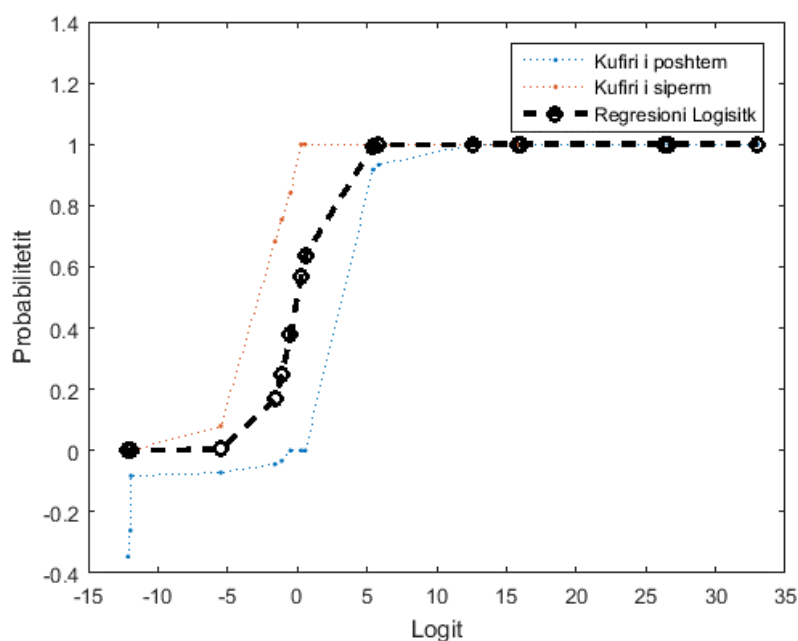


Figura 7.35: Përafrimi logjistik me përfshirjen e vetë kuotave të përqëndrimeve

Me përfshirjen e kuotave të përqëndrimeve vërejmë se përafrimi me sigmoidën e funksionit logjistik është më i plotë, siç paraqitet edhe në figurën 7.35, por ndërkohë statistika nuk ka pësuar asnjë përmirësim në raport me figurën 7.34. Kështu, konkludojmë se, në modelin tonë mungojnë variabla të tjerë, duke qenë se shtimi i tyre e plotëson fushën e përcaktimit.

Tabela 7.20: Përafrimi logjistik

Variabli	Pikat 1:20		Pikat 1:20		Të gjitha	
	Pvalue	Koef.	Pvalue	Koef.	Pvalue	Koef.
	0.344	75.6536	0.4303	0.0429	0.1738	52.7714
Kategoria e ndotjes para rehabilitimit	0.3878	12.3983	0.4514	13.236	0.2746	8.8056
Thellësia	0.3091	27.1833	0.3227	28.6465	0.1653	19.3752
Rankimi i largësisë nga vatrat ndotëse	0.5116	8.6917	0.4736	9.3721	0.2594	6.0797
Vlera e përqëndrimit të Hg	NA	NA	0.3609	80.6619	0.4246	0.0427

Në rastin e dytë "pValue" për largësitë, janë më të mira. Ndërkohë me përfshirjen e të gjitha pikave, kemi një statistikë disi të pranueshme, pasi vlera p është ulur në kufijtë $p \sim 0.2$ për disa nga variablat, megjithatë përsëri të papranueshme. Duke vërejtur se në serinë e të gjitha pikave kemi bërë dhe një plotësim të serisë së munguar, konkludojmë se modeli jep indikacionet e një veprimi kompleks, të pidentifikueshëm, për shkak të mungesës së matjeve në disa kategori (thellësitë 1m ; 1.5m) (tab. 7.21). Në këtë mënyrë, një variant tjetër që mund të japë indikacione më të qarta është ai probit (fig. 7.36).

Tabela 7.21: Përafrimi logjistik i efikasitetit të rehabilitimit

Variabli	Pvalue	Koeficientët	Koment
	0.0338	9.5555	Pranohet
Kategoria e ndotjes para rehabilitimit	0.0635	1.5926	Pranohet
Thellësia	0.0199	3.3754	Pranohet
Rankimi i largësisë nga vatrat ndotëse	0.2252	1.374	Diskutueshëm

Në trajtimin tonë, sikurse shihet, sukcesi i verifikuar pas rehabilitimit është më i plotë në trajtimin sipas kategorive të ndotjes dhe thellësisë. Në lidhje me koeficientin e lirë, shihet se ai ka vlerë të lartë d.m.th ndikimi i variablave është i krahasueshëm me tre parametra.

$$Probit = 9.5555 + 1.5926 \cdot k + 3.3754 \cdot h + 1.374 \cdot d + \varepsilon \quad (7.15)$$

ku: k -kategoria e ndotjes, h -thellësia, d -largësia.

Tre parametrat e parë janë gjetur me statistikë shumë të mirë ($P < 0.05$), ndërsa i fundit me statistikë jo të mirë ($P = 0.2252$). Përsëri si në përafrimin logjistik rezulton se variabli i largësisë ka një ndikim të heterogjenizuar duke çuar në rehabilitim të pasuksesshëm. Trajta (7.15) jep funksionin e argumentit në përafrimin probit d.m.th. përcakton variablin u në lidhjen 7.13. Kjo na lejon të bëjmë diskutim sasior në këtë pjesë të reduktuar të matjeve.

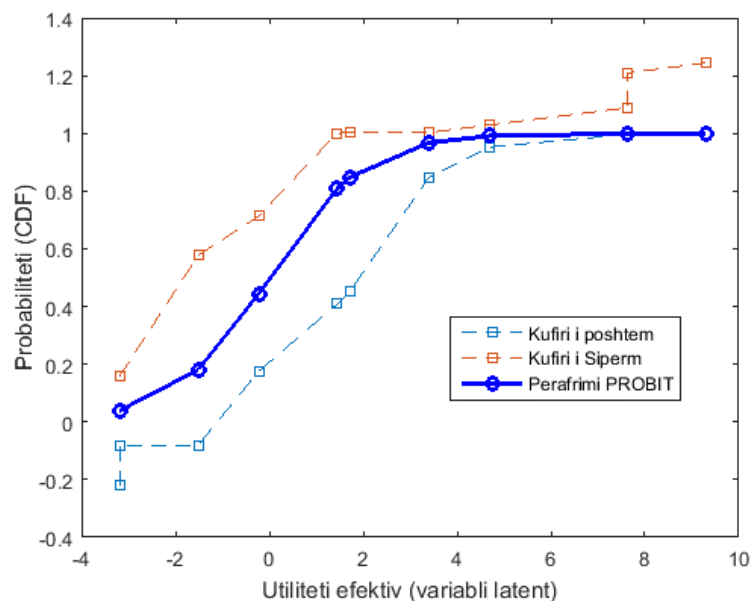


Figura 7.36: Përafrimi probit

Në përafrimin e regresionit logjistik, gjejmë se përshkrimi funksional i probabilitetit të suksesit nuk është gjetur me statistikë të mirë. Megjithatë, duke ulur nivelet e besueshmërisë në 70% (që i përkon vlerës $\max(pValue = 0.3)$), mund të flitet në terma konkrete.

Një konkluzion paraprak është se, me seritë e disponuara mund të bëhet një vlerësim sasior, por duhet theksuar se ky vlerësim është i kufizuar dhe rezultatet mund të konsiderohen vetëm si orientuese nëse bëhet fjalë për pohime të përgjithshme (verifikime hipotezash).

7.10 Kufijtë e vlerësimit sasior

Me përjashtim të zonës IV, matjet e zonave të tjera të studimit i kemi përqëndruar kryesisht në cilësinë e vlerës më të mirë të njohur dhe jo vlera përfaqësuese përfundimtare. Kështu, vlerat mesatare dhe variancat e tyre rezultojnë se nuk janë saktësisht pritje matematike të vlerës së përqëndrimit apo varianca analitike, sepse siç u trajtua më lart, shpërndarjet e vlerave të matura nuk janë stacionare. Megjithatë duke larguar disa pika të veçanta, është provuar se pjesa tjetër e mbetur buron nga një shpërndarje normale. Për këto shkaqe, i referohemi mjedisit që studiojmë si të përbërë nga hotspotet dhe zona të ndotura. Në këtë rast zonat e ndotura kanë këto karakteristika:

- *Zona I* : Thellësia 30 cm rezulton e ndotur dhe me prani hotspotesh, mesatarja e përqëndrimit në pjesën e ndotur pa hotspotet është 1.098 mg/kg dhe me variancë të lartë (1.763 mg/kg), përkatësisht më të lartë se mesatarja. Kjo zonë karakterizohet nga prania e ndotjes, nën nivelin kritik të fiksuar prej 10mg/kg.

Hotspotet kanë përqëndrim të Hg shumë më të lartë, përkatësisht me vlera mbi 10 mg/kg. Në këto kushte zona duhet ritrajtuar për kufizimin dhe eliminimin e ndotjes.

- *Zona II* përbën një nënshtresë të zonës I. Zona përmban nga 3-4 hotspotet, dy nga të cilat me vlera shumë të larta. Vlera mesatare e llogaritur nuk është përfaqësuese për këtë zonë edhe në këtë rast nuk rezulton ndonjë vlerë përfaqësuese, d.m.th., nuk u identifikuan vlerat që përftohen nga ndonjë shpërndarje. Megjithatë, nëse largojmë disa stacione rezulton se zona ka ndotje të lartë me vlerë përfaqësuese 3.132 mg/kg dhe me devijim standart 4.616 mg/kg. Në këtë rast, edhe një matje sado e imët do të vlente nëse diskutohet për anën studimore, por në praktikë kjo është e panevojshme, pasi zona e ndotur i korrespondon zonës së pragut të ndotjes prej 10 mg/kg, duke qenë se kufiri i sipërm i afrohet këtij limiti. Hotspotet kanë vlera shumë të larta të përqëndrimit dhe kërkohet një ndërhyrje, pasi nuk njihet saktë shtrirja e tyre
- *Zona III* karakterizohet gjithashtu nga prania e hotspotëve. Nivelimi i qëndrueshëm rezulton nga largimi i dy stacioneve hotspot dhe për pasojë mesatarja do të jetë 10.614 mg/kg me një devijim standart prej 15.8 mg/kg. Dy hotspotet kanë nivele shumë të larta të ndotjes. Kjo tregon se është e domosdoshme ndërhyrja në pjesën periferike të landfillit.
- *Zona IV*. Rezultatet e arritura më sipër për zonën IV janë të vlefshme dhe brenda supozimeve me bazë statistikore.

7.11 Vlerësimi i potencialit të rrezikut

Vlerësimi i potencialit të rrezikut është një procedurë me disa hapa, ku përfshihen: (i.) grumbullimi dhe analizimi i të dhënave; (ii.) vlerësimi i ekspozimit maksimal të njeriut; (iii.) vlerësimi i toksicitetit; (iv.) karakterizimi i rrezikut sipas niveleve [186].

Në këtë punim është përcaktuar potenciali i rrezikut në dhëra, duke u bazuar në mënyrën e llogaritjes së përcaktuar nga US EPA [186]. Vlerësimi i potencialit të rrezikut për mjedisin vlerësohet numerikisht duke përdorur koeficientin e rrezikut (Hazard Quotient), HQ [186]. Ky koeficient tregon efektet e dëmshme, që kanë ndodhur, si rezultat i ndotjes në një mjedis të caktuar. Koeficienti i rrezikut (HQ) në dhëra, për një element të vetëm, llogaritet:

$$HQ = \frac{C_M}{RfD} \quad (7.16)$$

ku: C_M - vlera maksimale e përqëndrimit të ndotjes në tokë, për një element të caktuar.
 RfD - (Reference Dose Factor) është vlera maksimale e lejuar e një elementi të caktuar, pra, norma e lejuar për një element. Në studimin tonë, norma e lejuar për përqëndrimin e merkurit në tokë është përcaktuar nga UNEP Chemicals, pra vlera $RfD = 0.3\text{mg/kg}$.

Në bazë të vlerave që mund të marrë koeficienti i rrezikut (nga 7.16) pohojmë se:

-Në qoftë se $HQ > 1.0$, atëherë zona ka *ndotje* e cila shoqërohet me efekte të dëmshme ekologjike dhe njerëzore.

-Në qoftë se $HQ = 1.0$, atëherë zona ka *ndotje*, por jo me efekte negative në mjedis.

-Në qoftë se $HQ < 1.0$, atëherë zona është e pastër dhe efektet e ndotjes janë të papërfillshme në mjedis.

Duke u bazuar tek ekuacioni 7.16, përcaktuam koeficientin e rrezikut (HQ) për secilën zonë të studimit.

7.11.1 Vlerësimi i potencialit të rrezikut për zonat I dhe II

Llogaritja e vlerave të koeficientit të rrezikut (HQ) për zonat I dhe II janë paraqitur në *tabelën 7.22*, kurse renditjet e stacioneve të mostrimit sipas koeficientit, për secilën zonë, janë paraqitur në *figurën 7.37* dhe në *figurën 7.38*.

Tabela 7.22: Potenciali i rrezikut për stacionet e zonave I dhe II

Koeficienti HQ për zonën I		Koeficienti HQ për zonën II	
Stacionet	HQ	Stacionet	HQ
S1	0.99	W1	0.1
S2	0.04	W2	60
S3	0.07	W3	4.26
S4	0.7	W4	25.56
S5	5.63	W5	400.67
S6	0.02	W6	0.08
S7	0.08	W7	24.29
S8	0.02	W8	55.67
S9	0.77	W9	1502.33
S10	3.94	W10	185.33
S11	66.85	W11	26.2
S12	2.08	W12	1.55
S13	9.73	W13	0.57
S14	10.33	W14	0.83
S15	1.73	W15	8.13
S16	47.73	W16	10.33
S17	4.1	W17	0.49
S18	24.03	W18	8.48
S19	1.13	W19	0.42
S20	1.5	W20	0.11

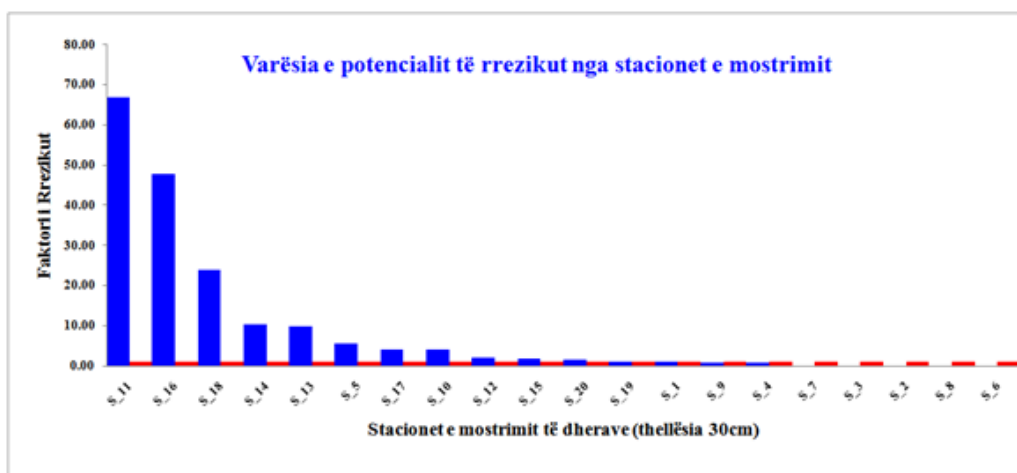


Figura 7.37: Renditja e stacioneve të mostrimit sipas HQ, zona I

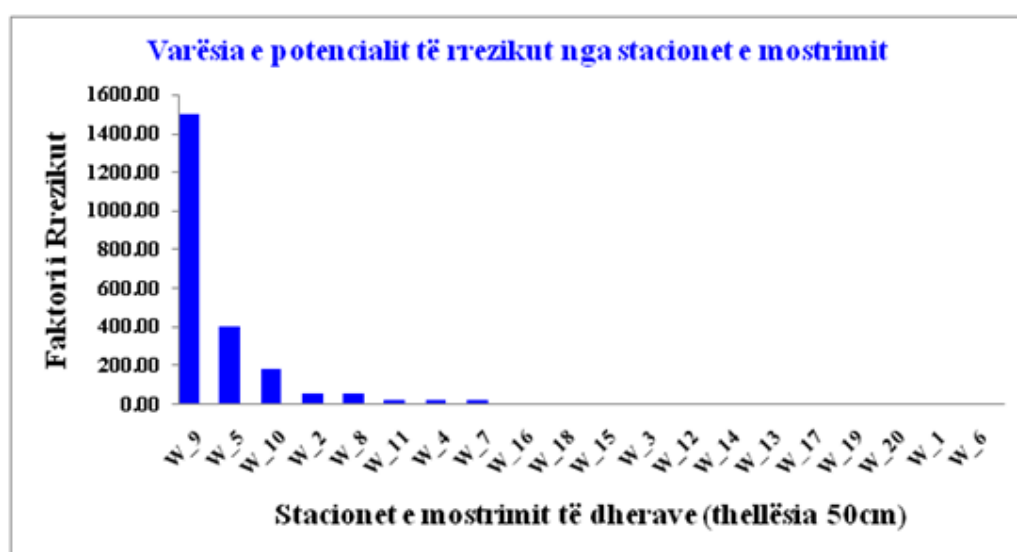


Figura 7.38: Renditja e stacioneve të mostrimit sipas HQ, zona II

Në zonën I, nga tabela 7.22 vërejmë se 12 stacione mostrimi (60%) kanë një koeficient të rrezikut (HQ) më të madh se 1. Kjo tregon se në këto stacione mostrimi, zona ka papastërti, d.m.th ndotje, e cila shoqërohet me efekte të dëmshme ekologjike dhe njerëzore. Koeficienti i rrezikut merr vlerë maksimale në stacionin e mostrimit S_{11} . Gjithashtu vërejmë se vlera tepër të larta vrojtohen në stacionet e mostrimit S_{16} , S_{18} , S_{14} , S_{13} .

Në zonën II, në tabelën 7.22 është vlerësuar potenciali i rrezikut në zonën II, kurse në figurën 7.38 është paraqitur grafiksht renditja e stacioneve të mostrimit sipas koeficientit të rrezikut. Në këtë zonë konstatuam se 13 stacione kanë një koeficient të rrezikut (HQ), më të madh se 1. Kjo tregon se në këto stacione, zona ka papastërti, e cila shoqërohet me efekte të dëmshme ekologjike dhe njerëzore. Ndryshe nga stacionet e përzgjedhura në zonën I, vërejmë se në zonën II potenciali i rrezikut maksimal vrojtohet në stacionin W_9 , ku vlera e koeficientit të rrezikut është shumë më e lartë. Vlera tepër të larta vrojtohen gjithashtu edhe në stacionet W_5 dhe W_{10} .

7.11.2 Vlerësimi i potencialit të rrezikut në zonën III

Vlerësimi i potencialit të rrezikut, për zonën III paraqitet në tabelën 7.23, nga ku vërejmë se 15 stacionet ose 100% e tyre kanë një koeficient të rrezikut më të madh se 1. Ky fakt tregon se zona përreth landfillit ka papastërti, ndotje e cila shoqërohet me efekte të dëmshme ekologjike dhe njerëzore. Edhe pse në këtë zonë, të gjitha stacionet e mostrimit shfaqin një koeficient të rrezikut më të madh se 1, është e rëndësishme të bëjmë një renditje të potencialit të rrezikut sipas këtyre stacioneve. Ky fakt paraqitet skematikisht në figurën 7.39, ku siç shihet, në stacionin K_1 koeficienti i rrezikut arrin vlerën maksimale afërsisht $HQ = 333.3$.

Tabela 7.23: Potenciali i rrezikut për stacionet e zonës III

Stacionet e mostrimit Zona III	Koeficienti i rrezikut HQ
K_1	333.33
K_2	11.65
K_3	3.98
K_4	43.64
K_5	154.61
K_6	14.90
K_7	4.42
K_8	290.00
K_9	10.33
K_{10}	3.41
K_{11}	43.27
K_{12}	145.13
K_{13}	15.87
K_{14}	4.41
K_{15}	4.30

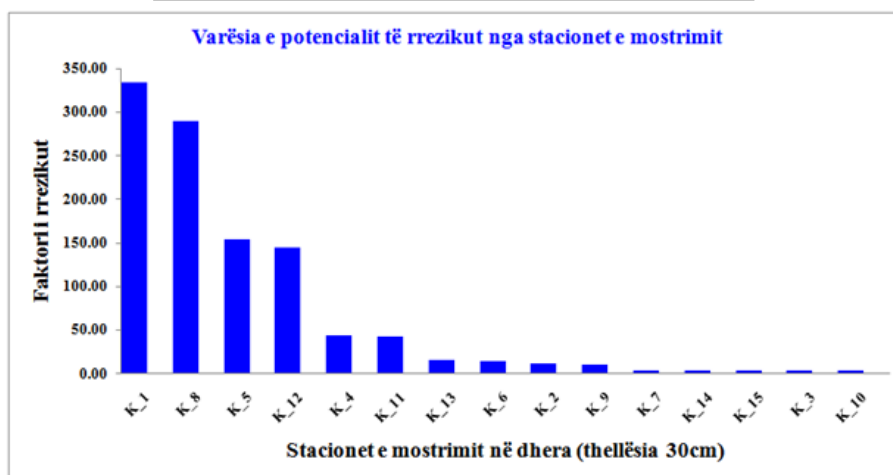


Figura 7.39: Renditja e stacioneve të mostrimit sipas HQ, zona III

Kapitulli 8

Përfundime dhe rekomandime

8.1 Përmbledhje të treguesve statistikorë të zonave

Në vijim po përmbledhim në formë të shkurtuar, të dhënat kryesore të analizës sasiore dhe deskriptive mbi përqëndrimin e Hg në të katër zonat e studimit. Gjithashtu, po japim edhe komentet përkatëse, duke krahasuar treguesit e përpunimit statistikor të analizave me normat e lejuara.

Për zonën I: Stacionet e mostrimit S_i ($h = 30$ cm)

- Vlerat e përqëndrimit të Hg luhaten nga vlera minimale 0.006 mg/kg , në vlerën maksimale 20.055 mg/kg .
- Në dy stacionet e mostrimit (S_{11} dhe S_{16}) përqëndrimi i Hg është më i lartë se 10 mg/kg .
- Mesatarja e vlerave të përqëndrimit të Hg (2.72 mg/kg) është më e lartë se norma e lejuar (0.3 mg/kg).
- Vërejmë se 75% e mostrave kanë një përqëndrim të Hg më të lartë se 0.703 mg/kg ($Q1$). Ndërsa 25% e mostrave kanë një përqëndrim më të lartë se 2.61 mg/kg ($Q3$).
- Koeficienti i variacionit është tepër i lartë (195.12), gjë që tregon se nuk kemi një shpërndarje uniforme të përqëndrimit të Hg në zonën I.

Me largimin e dy hotspotëve rezulton se:

- Vlera e mesme e përqëndrimit është 0.395 mg/kg , ndërsa mesatarja 1.1151 mg/kg .
- Në mjedis ka stacione që shfaqen me denduri më të lartë se të tjerat, me përqëndrime të ulëta të Hg, me modë me vlerë 0.006 .
- Devijimi standart në këtë rast ka rënë në vlerën 1.7932 , por përsëri është më i lartë se vet mesatarja dhe raporti midis tyre është 1.608 .
- Rezultatet tregojnë se edhe me largimin e disa hotspotëve, zona përsëri karakterizohet me devijim të madh nga shpërndarja normale, ndaj e klasifikojmë atë me heterogjenitet të lartë.

Për zonën II: Stacionet e mostrimit W_i ($h = 50$ cm)

- Vlerat e përqëndrimit të Hg variojnë nga vlera minimale 0.023 mg/kg , në vlerën maksimale 450.7 mg/kg .
- Rreth 25% të stacioneve të mostrimit kanë një përqëndrim të Hg mbi vlerën 10 mg/kg .

- Mesatarja e vlerave të përqëndrimit të Hg në mostrat e analizuarra (34.7 mg/kg) është më e lartë se norma e lejuar.
- Koeficienti i variacionit është tepër i lartë (293.44) që tregon se nuk kemi një shpërndarje uniforme të përqëndrimit të Hg në këtë zonë.
- Rreth 50% e vlerave ndodhen në intervalin (0.2 mg/kg ; 14.5 mg/kg).
- Vihet re një shmangie e lartë e vlerave nga vlera mesatare 2.492 mg/kg .
- Devijimi standard shfaqet relativisht i lartë 101.9 mg/kg për shkak të këtyre shmangieve të mëdha.
- Për $\alpha = 0.05$, intervali i besimit për mesataren është ($-12,967 \text{ mg/kg}$; $82,428 \text{ mg/kg}$).
- Me besueshmëri 95% ($\alpha = 0.05$), intervali i besimit për devijimin standart, është ($77,505 \text{ mg/kg}$; 148.854 mg/kg).

Me largimin e dy hot spotëve rezulton se:

- Vlera e mesme e përqëndrimit është 1.8595 mg/kg ndërsa mesatarja 6.8732 mg/kg .
- E mesmja dhe mesatarja ndryshojnë shumë edhe me largimin e pikave hotspot.
- Edhe në këtë thellësi, ka stacione me denduri më të lartë se të tjerat, me përqëndrime të ulëta të Hg, me modë me vlerë 0.023.
- Devijimi standart në këtë rast është në vlerën 13.376 , më i lartë se mesatarja, por edhe më i lartë se pragu i dytë i ndotjes. Raporti me mesataren është 1.946. Edhe kjo zonë klasifikohet me heterogjenitet të lartë në përqëndrimin e Hg.

Për zonën III: Stacionet e mostrimit K_i ($h = 30 \text{ cm}$)

- Vlerat e përqëndrimit të Hg variojnë nga vlera minimale 1.024 mg/kg , në vlerën maksimale 100 mg/kg .
- Të gjitha mostrat e analizuarra, kanë një përqëndrim të Hg më të lartë se norma e lejuar.
- Mesatarja e përqëndrimit të mërkurit është 21.67 mg/kg , afërsisht 70 herë më e lartë se norma e përcaktuar UNEP.
- 75% e mostrave të përzgjedhura kanë një përqëndrim të Hg më të lartë se 1.32 mg/kg ($Q1$), ndërsa 25% e mostrave kanë një përqëndrim të Hg më të lartë se 43.54 mg/kg ($Q3$).
- Në pika të ndryshme kemi një luhajtje të lartë të vlerave të përqëndrimit të HG, që konfirmohet nga vlera e lartë e koeficientit të variacionit ($CoefVar = 151.02$).
- Për nivel besueshmërie 95% vlerat e mesatares së përqëndrimit të mërkurit janë në intervalin (3.556 mg/kg ; $39,784 \text{ mg/kg}$).
- Për devijimin standart, për $\alpha = 0.05$, vlerat e përqëndrimit të mërkurit ndodhen në intervalin e besimit ($23,954 \text{ mg/kg}$; $51,601 \text{ mg/kg}$).

Komentet lidhur me ecurinë e parametrave statistikore, me largimin e hotspotëve janë të ngjashme me më sipër, por vihet re se ndryshimi i të gjitha vlerave është më i ngadaltë.

- Përkatësisht mesatarja zvogëlohet nga 21.66 mg/kg, në 4.3 mg/kg në grupin e stacioneve, ku janë larguar 4 pika hotspot.
- Ndërsa devijimi standart zvogëlohet me ritëm më të shpejtë dhe përputhet me vlerën e mesatares pas largimit të 4 pikave hotspot.
- Përafrimi më i përshtatshëm në këtë rast është për një zonë shumë të ndotur me mesatare dhe mediane të rendit të 10 mg/kg, të përcaktuara si pragje të ndotjeve të larta.
- Kjo zonë paraqet heterogjenitet, me një tendencë stabilizimi, siç shihet nga niveli i përqëndrimit të dhënë nga moda me vlerë 1.024 mg/kg.

Për zonën IV: Stacionet e mostrimit L_i ($h = 30$ cm)

- Vërehet se në të gjitha stacionet e mostrimit, vlerat e përqëndrimit të Hg janë më të vogla se norma e lejuar (0.3 mg/kg). Vlerat e Hg në këtë zonë nuk paraqesin rrezik mjedisor.
- Zona paraqet një homogjenitet me kufij ekstremal, që nuk e kalojnë pragun e ndotjes, pasi e mesmja dhe mesatarja janë shumë të afërta, përkatësisht 0.1183 mg/kg dhe 0.1097 mg/kg .
- Kjo zonë studimi rezulton me shpërndarje normale të përqëndrimit, gjë që karakterizohet nga një mungesë vatrash apo pikash të tjera që e nxjerrin sistemin nga ekuilibri.

8.2 Përfundime

- Treguesit e analizës statistikore tregojnë se në tre zonat e studimit (I, II, III) ka përqëndrim të Hg në dhera në vlera më të larta se norma.
- Nga vlerësimi i potencialit të rrezikut për mërkurin, konkludojmë se territori, ku përfshihen këto tri zona, ka ndotje me efekte të dëmshme ekologjike dhe njerëzore.
- Nga rivlerësimi i përqëndrimit të mërkurit arrijmë në përfundimin se vlera e tij është më e ulët se vlerat përpara rehabilitimit. Por këto janë ende të larta krahasuar me normat e lejuara nga UNEP Chemicals.
- Niveli më i lartë i përqëndrimit të Hg në dhera, edhe pas rehabilitimit, u konstatua në zonën e ish-repartit të Elektrolizës dhe në zonën përreth landfillit. Kjo tregon për mosefikasitet të procesit të rehabilitimit.
- Ky nivel ndotjeje me mërkur, përbën një problem shqetësues për mjedisin dhe sidomos për banorët që jetojnë në këtë territor.
- Duke qenë se Vlora është një qytet bregdetar dhe prioritet ka turizmin, niveli dhe specifikat e kësaj ndotjeje ndikojnë negativisht në zhvillimin e turizmit në këtë qytet.

8.3 Rekomandime

Ky punim, krahas punimeve të tjerë të realizuar më parë, mendoj se do të shërbejë si një material orientues për organet e qeverisjes vendore, sidomos për masat që duhen ndërmarrë.

- * Punimi konkludon në vlerësimin e rrezikut nga kontaminimi me metale të rënda në zonat post-industriale dhe turistike.
- * Nxirret në pah nevoja për studime të thelluara ndërdisiplinare për rastet me dinamika të komplikuar, sikurse janë proceset hidroteknike, lëvizjet migratore biologjike. Po kështu, do të ishte me rëndësi vlerësimi i kontaminimit për peshqit apo gjallesat endemike me Hg.
- * Institucionet përkatëse duhet të sinkronizojnë aktivitetet monitoruese të tyre me ato kërkimore të institucioneve të arsimit të lartë, si dhe institucionet e tjera të agjensive publike dhe private, për të njohur saktë gjendjen e sistemit.
- * Zona të tilla të ndotura duhet të etiketohen në përputhje me realitetin e tyre dhe të cilësohen si zona me rrezikshmëri e ndotje të lartë, edhe pasi kanë përfunduar proceset e rehabilitimit.
- * Institucionet duhet të informojnë dhe ndërgjegjësojnë në mënyrë të vazhdueshme banorët, se zona të tilla janë vështirë për t'u dekontaminuar, si dhe të edukojnë distancimin ndaj tyre.
- * Duhet të krijohen databazë të rregullt me matje që përditësohen, ku të kenë akses studentët, kërkuesit etj. Kjo do të përmirësojë jo vetëm metodologjitë e studimit, por do të krijojë predispozitën e duhur për mirëmbajtje të mjedisit dhe reduktim të ndotjes.
- * Duhet sponsorizuar dhe nxitur kërkimi shkencor në këto fusha, i cili do të mundësojë plotësimin me të dhëna që rrisin cilësinë e kërkimeve dhe rigorozitetin e rezultateve.
- * Kërkimet duhet të shtrihen në gjithë sistemin hapësinor dhe kohor. Kjo do të realizojë njohjen e dinamikës së realitetit, në lidhje me përqëndrimin e ndotësve, sidomos të metaleve të rënda në zonat post-industriale.

Referenca

- [1] C. Guminski, *J. Phase Equilib.*, 1992, 13, 339.
- [2] G. V. Samsonov (ed.), *Properties of Elements*, Metallurgiya, Moscow, 1976.
- [3] Yu. M. Buleev, N. P. Grudinkina and H. G. Pevzner, *Studies in Physico-Chemical Measurements*, Proceedings of the Metrological Institutes of the USSR, 1968, 96, fq. 176, 180.
- [4] H. L. Roberts, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1968, fq. 11, 309.
- [5] V. K. Vainshtein, V. M. Fridkin and V. L. Indenbom, *Modern Crystallography*, Nauka, Moscow, 1979, vol. 2.
- [6] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 3rd edn, 1960, fq. 93.
- [7] A. Allred and E. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1958, fq. 5, 264.
- [8] A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1961, fq. 17, 215.
- [9] R. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 1955, fq. 46, 497.
- [10] R. T. Sanderson, *Chemical Periodicity*, Reinhold, New York, 1960, fq. 34.
- [11] S. S. Batsanov, *Zh. Strukt. Khim.*, 1964, fq. 5, 293.
- [12] O. Schulte and W. B. Holzapfel, *Phys. Rev. B*, 1993, fq. 48, 14009.
- [13] M. I. McMahon and R. J. Nelmes, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, fq. 35, 943.
- [14] M. Atoji, J. E. Schirber and C. A. Swenson, *J. Chem. Phys.*, 1959, fq. 31, 1628.
- [15] C. A. Swenson, *Phys. Rev.*, 1958, fq. 111, 81.
- [16] C. Guminski, *J. Phase Equilib.*, 1992, fq. 13, 657.
- [17] K. Takemura, H. Fujihisa, Y. Nakamoto, S. Nakano and Y. Ohishi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2007, fq. 76, 601.
- [18] K. Takemura, S. Nakano and Y. Ohisi, presented at the Joint 20th AIRART–43rd EHPRG, Karlsruhe, 2005.
- [19] J. Yan, B. Chen, S. Raju, J. Knight and B. K. Godwal, *High Pressure Res.*, 2011, fq. 31, 555.

- [20] J. S. Abell and H. W. King, *Cryogenics*, 1970, fq. 10, 119.
- [21] J. G. Rider and F. Heckscher, *Philos. Mag.*, 1966, fq. 13, 687.
- [22] V. V. Pustovalov, V. V. Vershinina, S. V. Tsivinsky and B. N. Aleksandrov, *Phys. Met. Metallogr.*, 1970, fq. 30, 95.
- [23] J. S. Abell, *Acta Metall.*, 1976, fq. 24, 11.
- [24] L. F. Kozin, *Physicochemistry and Metallurgy of High-Purity Mercury and Its Alloys*, Naukova Dumka, Kiev, 1992.
- [25] F. Pollitzer, *Z. Elektrochem.*, 1911, fq. 17, 5.
- [26] R. H. Busey and W. F. Giaque, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, fq. 75, 806.
- [27] J. E. Callanan, K. M. McDermott and E. F. Westrum Jr, *J. Chem. Thermodyn.*, 1990, fq. 22, 225.
- [28] A. Ya. Mitus and A. Z. Patashinskiy, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 1981, fq. 80, 1554.
- [29] E. Mendez-Lango and J. Ancsin, *Thermochim. Acta*, 1996, fq. 287, 183.
- [30] E. B. Amitin, E. G. Lebedeva and I. E. Paukov, *Zh. Fiz. Khim.*, 1979, fq. 53, 2666.
- [31] P. W. Bridgman, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 1911, fq. 47, 347.
- [32] L. van der Putten, J. A. Schouten and N. J. Trappeniers, *High Temp. High Press.*, 1984, fq. 16, 281.
- [33] V. P. Glushko (ed.), *Thermal Constants of Substances*, VINITI, Moscow, 1972.
- [34] National Bureau of Standards, *Standard Reference Material Certificate, SRM 743, Mercury*, NBS, Gaithersburg, MD, 1976.
- [35] O. Kubaschewski, *Z. Elektrochem.*, 1950, fq. 54, 275.
- [36] A. R. Regel and V. M. Glazov, *Physical Properties of Electronic Melts*, Nauka, Moscow, 1980.
- [37] E. B. Amitin, Yu. F. Minenkov, O. A. Nabutovskaya and I. E. Paukov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 1985, fq. 89, 2092.
- [38] J. E. Schirber and C. A. Swenson, *Phys. Rev.*, 1961, fq. 123, 1115.

- [39] D. K. Finnemore and T. Mapother, *Phys. Rev.*, 1965, fq. 140, A507.
- [40] B. J. C. van der Hoeven Jr and P. H. Keesom, *Phys. Rev.*, 1964, fq. 135, A631.
- [41] P. L. Smith and N. M. Wolcott, *Philos. Mag.*, 1956, 1, 854.
- [42] F. Simon, *Z. Phys. Chem.*, 1923, fq. 107, 279.
- [43] F. Simon, *Ann. Phys.*, 1922, fq. 68, 241.
- [44] V. E. Zinoviev, *Thermophysical Properties of Metals at High Temperatures*, Metallurgiya, Moscow, 1989.
- [45] M. P. Vukalovich, A. I. Ivanov, L. R. Fokin and T. A. Yakovlev, *Thermophysical Properties of Liquids*, Nauka, Moscow, 1970.
- [46] H. Fukuyama, T. Yoshimura, H. Yasuda and H. Ohta, *Int. J. Thermophys.*, 2006, fq. 27, 1760.
- [47] S. Nakamura, T. Hibiya, T. Yokota and F. Yamamoto, *Int. J. HeatMass Transfer*, 1990, fq. 33, 2609.
- [48] S. Nakamura, T. Hibiya and F. Yamamoto, *J. Appl. Phys.*, 1990, fq. 68, 5125.
- [49] S. Nakamura and T. Hibiya, *Rev. Sci. Instrum.*, 1988, fq. 59, 2600.
- [50] M. V. Peralta, M. Dix, M. Lesemann and W. A. Wakeham, *High Temp. High Press.*, 2002, fq. 34, 35.
- [51] E. Yamasue, M. Susa, H. Fukuyama and K. Nagata, *Metall. Mater. Trans. A*, 1999, fq. 30, 1971.
- [52] R. F. Brooks, B. J. Monaghan, A. J. Barnicoat, A. McCabe, K. C. Mills and P. N. Queded, *Int. J. Thermophys.*, 1996, fq. 19, 1151.
- [53] J. T. Schriempf, *High Temp. High Press.*, 1972, fq. 4, 411.
- [54] M. J. Duggin, in *Proceedings of the 8th Thermal Conductivity Conference*, Purdue University, Plenum Press, New York, 1969, fq. 727.
- [55] B. Sundqvist, *High Temp. High Press.*, 1986, fq. 18, 655.
- [56] R. W. Powell and R. P. Tye, *ASME*, 1961, fq. 103, 856.

- [57] M. J. Duggin, *Phys. Lett.*, 1968, fq. 27, 257.
- [58] D. Ambrose and C. H. S. Sprake, *J. Chem. Thermodyn.*, 1972, fq. 4, 603.
- [59] J. A. Beattie, B. E. Blaisdell and J. Kaminsky, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, 1937, fq. 71, 375.
- [60] K. N. Marsh (ed.), *Recommended Reference Materials for the Realization of Physico-chemical Properties*, Blackwell Scientific, Oxford, 1987.
- [61] C. G. De Kruif, C. H. D. van Ginkel and A. Langenberg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1973, fq. 92, 599.
- [62] J. D. Burlingame, PhD thesis, University of Pennsylvania, 1968.
- [63] W. H. Rodebush and A. L. Dixon, *Phys. Rev.*, 1925, fq. 26, 851.
- [64] H. Mayer, *Z. Phys.*, 1931, fq. 67, 240.
- [65] UNEP Chemicals: "Global Mercury Assessment" IOMC, Geneva, Switzerland, December 2002, fq. 20-30.
- [66] I. Filosofo, M. Merlin and A. Rostagni, *Nuovo Cimento*, 1950, fq. 7, 69.
- [67] F. E. Poindexter, *Phys. Rev.*, 1925, fq. 26, 859.
- [68] R. R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley and D. D. Wagman, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metal and Alloys*, Wiley, New York, 1963.
- [69] M. L. Huber, A. Laesecke and D. G. Friend, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, fq. 45, 7351.
- [70] M. L. Huber, A. Laesecke and D. G. Friend, *The Vapor Pressure of Mercury*, NISTIR 6643, NIST, Boulder, CO, 2006 and references therein.
- [71] K. D. Carlson and K. R. Kuschnir, *J. Phys. Chem.*, 1964, fq. 68, 1566.
- [72] V. N. Kondratev (ed.), *Chemical Bonds Rupture Energy, Ionization Potentials and Electron Affinities*, Nauka, Moscow, 1974.
- [73] R. E. Honig and D. A. Kramer, *RCA Rev.*, 1969, fq. 30, 103.
- [74] K. Hilpert, *J. Chem. Phys.*, 1982, fq. 77, 1425.
- [75] S. Dushman, *Scientific Foundations of Vacuum Technology*, Wiley, New York, 1962.

- [76] A. N. Nesmeyanov, Vapor Pressure of Chemical Elements, USSR Academy of Sciences Publishing House, Moscow, 1961.
- [77] T. M. Dauphinee, *J. Chem. Phys.*, 1951, fq. 19, 389.
- [78] F. H. Spedding and J. L. Dye, *J. Phys. Chem.*, 1955, fq. 59, 581.
- [79] H. Preston-Thomas, *Metrologia*, 1990, fq. 27, 3.
- [80] S. R. Hubbard and R. G. Ross, *Nature*, 1982, fq. 295, 6683.
- [81] G. F. Strouse and J. Lippiatt, in *TEMPMEKO 2001: 8th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science* (Berlin, Germany, 19–21 June, 2001), ed. B Fellmuth et al., VDE Verlag, Berlin, 2002, fq. 453.
- [82] K. D. Hill, *Metrologia*, 1994, fq. 31, 39.
- [83] G. T. Furukawa and W. R. Bigge, Bureau International des Poids et Mesures, Paris, 1976, 11, Annexe T14, fq. 138–144.
- [84] M. V. Chattle and J. Butler, *Cells for the Realisation of the Triple Point of Mercury*, NPL Report QU 79, National Physical Laboratory, Teddington, 1988.
- [85] S. L. Knina, A. A. Nechai, A. A. Semenov and V. A. Petrushina, *Izmer. Tekh.*, 1989, no. 8, fq. 41.
- [86] S. R. Hubbard and R. G. Ross, *J. Phys. C*, 1983, fq. 16, 6921.
- [87] W. Gotzloff, G. Schonherr and F. Hensel, *Z. Phys. Chem.*, NF, 1988, fq. 156, 219.
- [88] U. Brusius, J. Popielawski and H. Uchtmann, *Z. Phys. Chem.*, 1994, fq. 184, 107.
- [89] I. K. Kikoin and A. P. Senchenkov, *Phys. Met. Metallogr.*, 1967, fq. 24, 74.
- [90] F. Hensel and E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1966, fq. 70, 1154.
- [91] E. U. Franck and F. Hensel, *Phys. Rev.*, 1966, fq. 147, 109.
- [92] V. Kozhevnikov, D. Arnold, E. Grodzinski and S. Naurzakov, *Fluid Phase Equilib.*, 1996, fq. 125, 149.
- [93] F. E. Neal and N. E. Cusack, *J. Phys. F*, 1979, fq. 9, 85.
- [94] F. Hensel, *Angew. Chem.*, 1974, fq. 86, 459.

- [95] D. R. Postill, R. G. Ross and N. E. Cusack, *Adv. Phys.*, 1967, fq. 16, 493.
- [96] J. W. Mallett, *Proc. R. Soc. London*, 1877, fq. 26, 71.
- [97] A. Sapper and W. Biltz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1931, fq. 198, 184.
- [98] E. Gruneisen and O. Sckell, *Ann. Phys.*, 1934, fq. 411, 387.
- [99] W. E. Ayerton and J. Perry, *Philos. Mag.*, 1886, fq. 22, 325.
- [100] D. R. Postill, R. G. Ross and N. E. Cusack, *Philos. Mag.*, 1968, fq. 18, 519.
- [101] A. H. Cook and N. W. B. Stone, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A*, 1957, fq. 250, 35.
- [102] A. H. Cook, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A*, 1961, fq. 254, 125.
- [103] T. Grindley and J. E. Lind, *J. Chem. Phys.*, 1971, fq. 54, 3983.
- [104] Kh. Ibragimov and V. S. Savvin, *Inorg. Mater.*, 1996, fq. 32, 963.
- [105] M. Furtig, *Exp. Techn. Phys.*, 1973, fq. 21, 521.
- [106] H. Bettin and H. Fehlauer, *Metrologia*, 2004, fq. 41, S16.
- [107] H. Adametz and M. Wloka, *Metrologia*, 1991, fq. 28, 333.
- [108] P. H. Bigg, *Br. J. Appl. Phys.*, 1964, fq. 15, 111.
- [109] J. B. Patterson and D. B. Prowse, *Metrologia*, 1985, fq. 21, 107.
- [110] A. H. Cook, *Br. J. Appl. Phys.*, 1956, fq. 7, 285.
- [111] L. N. Kusmenkov, *Trudy Inst. VNIIM*, 1968, fq. 96, 92.
- [112] H. L. Callendar and H. Moss, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A*, 1912, fq. 211, 1.
- [113] F. J. Harlow, *Proc. Phys. Soc. London*, 1913, fq. 26, 85.
- [114] A. Eucken, *Angew. Chem.*, 1942, fq. 55, 163.
- [115] C. Duval, *Le Mercure*, Presses Universitaires de France, Paris, 1968.
- [116] G. Schonherr and F. Hensel, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 1981, 85(5), fq. 361–367.
- [117] H. V. Tippelskirch, E. V. Franck, F. Hensel and J. Kestin, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1975, fq. 79, 889.

- [118] S. Hosokawa, T. Matsuoka and K. Tamura, *J. Phys. Condens. Matter*, 1991, fq. 3, 4443.
- [119] K. Tamura and S. Hosokawa, *Phys. Rev. B*, 1998, fq. 58, 9030.
- [120] M. Inui, X. Hong and K. Tamura, *Phys. Rev. B*, 2003, fq. 68, 108.
- [121] F. Hensel and E. U. Franck, *Rev. Mod. Phys.*, 1968, fq. 40, 697.
- [122] J. Bender, *Phys. Z.*, 1918, fq. 19, 410.
- [123] F. Hensel and E. U. Franck, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, 1966, fq. 70, 1154.
- [124] F. E. Neale, N. E. Cusack and R. D. Johnson, *J. Phys. F*, 1979, fq. 9, 113.
- [125] V. I. Nizhenko and L. I. Floka, *Surface Tension in Liquid Metals and Alloys, Metallurgiya, Moscow*, 1981.
- [126] M. C. Wilkinson, *Chem. Rev.*, 1972, fq. 72, 575.
- [127] C. J. Smithells, *Metals Reference Handbook*, 2nd edn, Butterworths, London, 1955, vol. 1.
- [128] V. K. Semenchenko, *Surface Phenomena in Metals and Alloys, Metallurgiya, Moscow*, 1963.
- [129] S. N. Zadumkin, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 1953, fq. 24, 615.
- [130] Physikalisch-Technische Bundesanstalt, *PTB-Stoffdatenblätter, Quecksilber, Mercury, PTB, Braunschweig*, 1995.
- [131] L. F. Kozin, R. Sh., V. F. Nigmatova, Kiselev and I. I. Churkin, *Proc. Inst. Org. Catal. Electrochem. Acad. Sci. Kazakh. SSR*, 1976, fq. 12, 20.
- [132] T. Iida, A. Kasama, Z. Morita, I. Okamoto and S. Tokumoto, *J. Jpn. Inst. Met.*, 1973, fq. 37, 841.
- [133] C. Khalilov, *Zh. Tekhn. Fiz.*, 1938, fq. 8, 1249.
- [134] V. R. Suhrmann and E. O. Winter, *Z. Naturforsch.*, 1955, fq. 10, 985.
- [135] S. Koch, *Wied. Ann*, 1881, fq. 14, 1.
- [136] W. Menz and F. Sauerwald, *Acta Metall.*, 1966, fq. 14, 1617.

- [137] J. M. Grouvel, J. Kestin, H. Khalifa, E. U. Franck and F. Hensel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1977, fq. 81, 339.
- [138] G. J. F. Holman and C. A. ten Seldam, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1994, fq. 23, 807.
- [139] J. A. Beattie, B. E. Blaisdell, J. Kaye, H. T. Gerry and C. A. Johnson, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, 1941, fq. 71, 371.
- [140] D. Ambrose, *Metrologia*, 1990, fq. 27, 245.
- [141] E. F. Broome and H. A. Walls, *Trans. Met. Soc. AIME*, 1968, fq. 242, 2177.
- [142] R. E. Meyer, *J. Phys. Chem.*, 1961, fq. 65, 567.
- [143] R. E. Hoffman, *J. Chem. Phys.*, 1952, fq. 20, 1567.
- [144] R. E. Norman, N. H. Nachtrieb and J. Petit, *J. Chem. Phys.*, 1956, fq. 24, 746.
- [145] R. P. Chhabra, *Met. Trans.*, 1986, fq. 17, 355.
- [146] Z. Galus, *Pure Appl. Chem.*, 1984, fq. 56, 635.
- [147] V. M. M. Lobo and R. Mills, *Electrochim. Acta*, 1982, fq. 27, 969.
- [148] J. R. Wilson, *Metall. Rev.*, 1965, fq. 10, 381.
- [149] B. S. Bakshtein, *Diffusion in Metals*, Metallurgiya, Moscow, 1978.
- [150] D. K. Belashchenko, *Transport Phenomena in Liquid Metals and Semiconductors*, Atomizdat, Moscow, 1970.
- [151] V. Zayt, *Diffusion in Metals*, Foreign Literature Publishing, Moscow, 1958.
- [152] I. B. Borovsky, K. P. Gurov, I. D. Marchuk and Yu. E. Uchaste, *Interdiffusion Processes in Alloys*, Nauka, Moscow, 1973.
- [153] A. G. Stromberg and D. P. Semenchenko, *Physical Chemistry*, Vysshaya Shkola, Moscow, 1988.
- [154] H. A. Walls and W. R. Upthegrove, *Acta Met.*, 1964, fq. 42, 461.
- [155] B. Ottar, *Acta Chem. Scand.*, 1955, fq. 9, 344.
- [156] G. M. Panchenkov, N. N. Borisenko and V. V. Erienvov, *Zh. Fiz. Khim.*, 1971, fq. 45, 2338.

- [157] V. N. Korshunov, Amalgam Systems, Structure and Electrochemical Properties, Moscow University Publishing, Moscow, 1990.
- [158] D. Stull and G. Sinke, Thermodynamic Properties of the Elements, American Chemical Society, Washington, DC, 1956.
- [159] C. Guminski, in LiquidMetal Systems, ed. H. U. Borgstedt, Plenum Press, New York, 1995.
- [160] M. E. Drits (ed.), Properties of Elements, Metallurgiya, Moscow, 1985.
- [161] N. W. Ashcroft and J. Lekner, Phys. Rev., 1966, fq. 145, 83.
- [162] R. Evans, D. A. Greenwood, P. Lloyd and J.M. Ziman, Phys. Lett., 1969, fq. 30, 313.
- [163] O. Sckell, Ann. Phys. Leipzig, 1930, fq. 6, 932.
- [164] W. Jaeger and H. Steinwehr, Ann. Phys. Leipzig, 1914, fq. 45, 1089.
- [165] E. F. Broome and H. A. Walls, Trans. Met. Soc. AIME, 1968, fq. 242, 2177.
- [166] A. J. Greenfield, Phys. Rev., 1964, fq. 135, A1589.
- [167] N. Cusack and P. Kendall, Philos. Mag., 1960, fq. 5, 100.
- [168] N. Cusack and P. Kendall, Philos. Mag., 1961, fq. 6, 419.
- [169] Y. Tie'che, Helv. Phys. Acta, 1960, fq. 33, 963.
- [170] E. G. Wilson, Philos. Mag., 1962, fq. 7, 989.
- [171] J. Enderby, Proc. Phys. Soc. (London), 1963, fq. 81, 772.
- [172] I. E. Maxwell and O. S. Lutes, Phys. Rev., 1954, fq. 95, 333.
- [173] D. Spahiu & J. Kokaj "Fizika e Lazerave", Tiranë 2003, fq. 130, 252
- [174] D. K. Finnemore, T. Mapother and R. W. Shaw, Phys. Rev., 1960, fq. 118, 127.
- [175] S. J. C. van der Hoeven Jr and P. H. Keesom, Phys. Rev., 1964, fq. 135, A631.
- [176] R. G. Chambers and J. G. Park, in Proceedings of the Seventh International Conference on Low Temperature Physics, Toronto, 1960, ed. M. Graham and A. C. Hollis, University of Toronto Press, Toronto, 1960.

- [177] Lazo P, Bushati S, 2008 Tirana, Environmental situation of Vlora Bay after mercury pollution, Tirana 2008, Albania, ISBN 978-99956-10-12-8, fq. 7-8, 16
- [178] P. van de Weijer and R. M. M. Cremers, J. Appl. Phys., 1983, fq. 54, 2835.
- [179] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, Solid State Physics, Holt, Reinhart and Wilson, New York, 1976.
- [180] F. Bernhardt, Phys. Z., 1925, fq. 26, 265.
- [181] U.S. EPA, Toxicity and Exposure Assessment for Children's Health, 2006, fq. 13-14
- [182] L. Cailletet, E. Colardeau and C. Riviere, C. R. Acad. Sci., 1900, fq. 130, 1585.
- [183] H. L. Callendar and E. H. Griffiths, Philos. Trans. R. Soc. London A, 1891, fq. 182, 119.
- [184] K. D. Carlson, P. W. Gilles and R. J. Thorn, J. Chem. Phys., 1963, fq. 38, 2725.
- [185] Kotorri P, Çomo A, Covering of the soils with mercury content is a choice or a solution of the problem of pollution in the former Sodë PVC, Vlora, fq. 2
- [186] T. B. Douglas, A. F. Ball and D. C. Ginnings, J. Res. Natl. Bur. Stand., 1951, fq. 46, 334.
- [187] Charles E. Barker¹, Mark J. Pawlewicz. An empirical determination of the minimum number of measurements needed to estimate the mean random vitrinite reflectance of disseminated organic matter. Organic Geochemistry. Volume 20, Issue 6, August 1993, Pages 643-651. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(93\)90050-L](https://doi.org/10.1016/0146-6380(93)90050-L)
- [188] High-contaminated soil with mercury in bay of Vlora (Albania) and its possible remediation. Article in Carpathian journal of earth and environmental sciences • January 2008
- [189] Guidance on the Identification, Management and Remediation of Mercury Contaminated Sites. IPEN, March 2016
- [190] Guidelines for the Risk Assessment of Contaminated Sites TA-1691/1999. Norwegian Pollution Control Authority. "Forurensning" www.sft.no
- [191] S.P Theocharopoulou^a G.Wagner^b J. Sprengart^b M.-Mohr^b A. Desaulès^c H. Muntaud M. Christou^a P. Quevauvillere^d. European soil sampling guidelines for soil pollution studies Science of The Total Environment. Volume 264, Issues 1–2, 8 January 2001, Pages 51-62

-
- [192] G.P. Pavlos, M.N. Xenakis, L.P. Karakatsanis, A.C. Iliopoulos, A.E.G. Pavlos D.V. Sarafopoulos Universality of Tsallis Non-Extensive Statistics and Fractal Dynamics for Complex Systems. *Chaotic Modeling and Simulation (CMSIM) 2*: 395-447, 2012.
- [193] S. Umarov, C. Tsallis and S. Steinberg, On a q-central limit theorem consistent with nonextensive statistical mechanics, *Milan J. Math.* 76, 307 (2008).
- [194] Dode Prenga. *Dinamika dhe vetorganizmi në disa sisteme komplekse*. Monografi. Pegi, 2012
- [195] Scott, David W. *Multivariate Density Estimation and Visualization Papers* Humboldt-Universität Berlin, Center for Applied Statistics and Economics (CASE), no. 2004,16

Lista e publikimeve

Artikuj të botuar në Konferenca Shkencore

1. **Astrit Denaj**, Dritan Spahiu, Flora Qarri, Petrit Kotorri, (2016) “*The evaluation of the pollution status of ex-Vlora Hg Hot Spot area after the remediation*”. 18th DKMT Euroregional Conference on Environment and Health”. Novi Sad Serbia, 02-04 June 2016. Abstract Book: ISBN 978-86-6253-059-2, page 119, Conference Proceeding: ISBN 978-86-6253-060-8, page 135-140
2. **Astrit Denaj**, Petrit Kotorri, Flora Qarri, (2016). “*Environmental conditions of former Soda PCV plant in Vlora (Albania) after the remediation*”. Takimi i Njëmbëdhjetë Vjetor Ndërkombëtar i Institutit Alb-Shkenca”. Tirana, Albania 01 - 03 September 2016, Abstract Book: page 145
3. **Astrit Denaj**, Dritan Spahiu, Flora Qarri, (2016). “*The Determination of Mercury (Hg) in the Soils Collected in the Bay of Vlora*”. 1-st International Scientific Conference on Professional Sciences (ISCPS 2016). Durrës, Albania, 25-26 November 2016, Conference Proceeding: ISBN 978-9928-4381-5-7, page 235
4. **Astrit Denaj**, Dritan Spahiu, Fatjon Musli, (2017). “*Determination, specification and distribution of mercury in soil, in the vicinity of a former chlorine-alkaline plant: re-estimation of soil contamination*” International Conference “Science and Society”. Hamilton, Canada, 17 November 2017. Conference Proceeding: ISN 978-1-77192-360-6, page 108-116
5. **Astrit Denaj**, Dritan Spahiu, Fatjon Musli, (2017). “*Përcaktimi i përqëndrimit të mërkurit në dhera me anë të metodës së Spektrometrisë së Absorbimit Atomik me Avuj të Ftohtë (CVAAS)*”. Fourth International Conference on: “Education and Social Sciences Challenges Towards the Future” (ICES IV -2017). Tirana, Albania 16 December 2017. Conference proceeding: ISBN 978-9928214-97-3 page 44-49

Artikuj të botuar në Revista Shkencore

1. **Astrit Denaj**, Dritan Spahiu, (2018). “*Enviromental conditions of former Soda PVC plant in Vlora (Albania) after the remediation*”. European Journal of Technical and Natural Sciences, ISSN 2414-2352, page 89-92.
2. **Astrit Denaj**, Dritan Spahiu, Flora Qarri, (2016). “*The determination of mercury (Hg) in the soils collected in the bay of Vlora*”. The Online International Interdisciplinary Research Journal (OIIRJ), ISSN 2249-9598, Impact Factor 3.816, page 118-124
3. **Astrit Denaj**, Dritan Spahiu, Miftar Ramosaço, (2016) “*Revaluation of soils in the area around the landfill, in the territory of former Soda PVC plant Vlora, after its rehabilitation*”. European Sciences review Scientific journal, ISSN 2310-557, page 84-87
4. **Astrit Denaj**, Dritan Spahiu, Fatjon Musli, (2017). “*Vlerësimi i gjendjes mjedisore të dherave, në tokë dhe në det në afërsi të ish impiantit Sodë PVC Vlorë (Shqipëri)*”. The Heritage, revistë periodike Universiteti Ndërkombëtar i Strugës, ISSN 1857-7482., page 171-178.