



Viti i VII-të i Botimit, Nr.2,
Dhjetor 2016

NJË VËSHTRIM I NIVELEVE TË PAH DHE BTEX NË MOSTRA UJI NË ZONAT E PATOSIT, BALLSHIT DHE KUÇOVËS

Valbona Hoxha*, Aurel Nuro**, Oljana Pine**, Bledar Murtaaj**, Aida Dama***

* Departamenti i Kimisë, Fakulteti i Inxhinierisë Matematike dhe Inxhinierisë Fizike, Universiteti Politeknik i Tiranës

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

*** Departamenti i Farmacisë, Fakulteti i Shkencave Mjekësore, Albanian University

Adresë kontakti: bonahoxha@gmail.com

Përmbledhje

Objektivat: Ky studim prezanton të dhëna për përqendrimet e BTEX (benzen, toluen, etilbenzen dhe o-, m-, p-ksilen), n-alkanet dhe PAH (Hidrokarbonet aromatike) në mostra uji të pijshëm të marra në zonat e Patosit, Ballshit dhe Kuçovës. Këto zona janë të njohura për prodhimin dhe industrinë e naftës në Shqipëri. Pesëmbëdhjetë mostra uji të pijshëm janë marrë në stacione të ndryshme të këtyre zonave në shkurt 2015 (1; 2; 3).

Metodat: Për gjetjen e BTEX në mostrat e ujit është përdorur teknika (HS-SPME). Për izolimin e n-alkaneve dhe PAH është përdorur ekstraktimi lëng-lëng me diklormetan si solvent ekstraktimi. 1 litër mostër uji i pijshëm është marrë nga çdo stacion. Analiza e BTEX dhe PAH në mostrat e ujit u realizua me teknikën gazkromatografike, duke përdorur detektor me flakë të jonizuar (GC/FID). Injektimet për BTEX janë bërë në injektor PTV direkt, duke përdorur mënyrën Head-Space me fibër polidimetilsiloksan. 1 µl ekstrakt i diklormetantani u injektua për analizën e n-alkaneve dhe PAH njëkohësisht. Kolona kapilare VF-1ms (30 m x 0.33 mm x 0.25 µm) u përdor për ndarjen e BTEX, n-alkaneve dhe PAH (4; 5).

Konkluzione: Në mostrat e ujit në Patos, Ballsh dhe Kuçovë u gjetën përqendrime të larta për BTEX dhe për PAH volatile. Prania e ndotësve organikë mund të jetë më së shumti prej transportit automobilistik dhe industrisë së naftës në afërsi të zonave të studiuara, nga rrymat e ujit dhe shkarkimi i mbeturinave industriale në këto zona. Të gjitha nivelet e përqendrimeve të gjetura janë më të ulëta sesa limiti i ndotësve organikë në ujin e pijshëm sipas normave shqiptare dhe normave të BE (6; 7).

Fjalë çelës: BTEX, HS-SPME, PAH, n-alkane, LLE, GC/FID, mostra uji.

*A SURVEY OF PAH AND BTEX LEVELS IN DRINK WATER SAMPLES OF PATOS, BALLSH AND KUCOVA AREAS***Abstract**

Objective: This study presented data about concentrations of BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and o-, m-, p-xylenes) n-alkanes and PAH (poly aromatic hydrocarbons) in drinking water samples of Patos, Ballsh and Kucova areas. These areas are known for the production and industry of petroleum in Albania. Fifteenth drinking water samples were taken in different stations of these areas in February 2015. (1; 2; 3).

Methods: Headspace solid phase micro extraction (HS-SPME) technique was used to trace BTEX in water samples. For isolation of n-alkanes and PAH liquid-liquid extraction assisted with Dichloromethane as extraction solvent were used. 1 L water samples were taken for each station. The analysis of BTEX and PAH in water samples was performed by gas chromatography technique using flame ionization detector (GC/FID). Injections of BTEX were done in injector PTV directly by using Head-Space mode of Polydimethyl Siloxane fiber. 1 µl extract in Dichloromethane (extracting solvent) were injected for n-alkane and PAH analyses. VF-1ms capillary column (30 m x 0.33 mm x 0.25 µm) was used for separation of BTEX, n-alkanes and PAH compounds (4; 5).

Conclusion: The higher concentrations were found for BTEX and more volatile PAH compounds in water samples of Patos, Ballsh and Kucova areas. The presence of volatile organic pollutants could be mostly of petroleum industry automobilist transport near the lagoon, water currents and discharge of industrial wastes in these areas. All levels were lower than limit of chlorinated pollutants in drinking water according Albanian and EU norms (6; 7).

Key words: *BTEX, HS-SPME, PAH, n-alkanes, LLE, GC/FID, Water samples.*

Hyrje

Patosi, Ballshi dhe Kuçova janë zona të banuar të rëndësishme në Ultësirën Perëndimore të Shqipërisë. Ajo është një nga zonat më të prekura nga industria e nxjerrjes dhe e përpunimit të naftës në vendin tonë. Patos-Marinza është zona kryesore e naftës në Shqipëri. Kjo fushë prej 44 mijë hektarë është burimi më i madh natyror i naftës në të gjithë Evropën, me një kapacitet prodhimi prej 7.7 milionë fuçi naftë në vit.

Ultësira Perëndimore e Shqipërisë është rajoni i cili zë pjesën perëndimore të Shqipërisë përgjatë Detit Adriatik, nga Hanit të Hotit në veri e deri në Vlorë në jug me gjatësi 205 km dhe gjerësi 10-60 km. Sipërfaqja e ultësirës së bashku me zonat kodrinore përbën 25% të territorit të Shqipërisë. Për shkak të depozimit të materialit të lumenjve në grykëderdhje të tyre, kufijtë e Ultësirës zgjerohen vazhdimisht në drejtim të detit. Llogaritet se gjatë 50 viteve të fundit Ultësira është rritur në drejtim të detit për 35 km². Kjo zonë ka klimë mesdhetare. Ultësira Perëndimore ka rezerva të mëdha ujore nga rrjedhat e poshtme të lumenjve (Drini, Matit, Erzenit, Ishmit, Shkumbinit, Semanit, Vjosës, Sushicës), uji i të cilëve shfrytëzohet për ujitje, për furnizimin e popullsisë me ujë të pijshëm dhe

për industrinë. Pas vitit 1960 u bë tharja e tyre dhe u përfituan toka të reja. Nga tharja e kënetave të Hoxharës, Tërbufit, Durrësit, Kakariçit, Bregut të Matit e të Zadrimës u përfituan më se 50.000 ha tokë, e cila përbën dhe fushat më të mëdha në vendit tonë. Këto zona toke të fituara janë përdorur për qëllime bujqësore, sidomos zona e Myzeqesë (e quajtur si hambari i Shqipërisë), e cila shtrihet në Jug të Ultësirës Perëndimore. Kjo zonë gjithashtu është e njohur edhe për industrinë e nxjerrjes dhe përpunimit të naftës, sidomos në shtrirjen e saj Patos-Marinzë.

PAH dhe BTEX janë ndotës organikë, të cilët janë të përhapur në shumë ekosisteme në mbarë botën. Arsyt kryesore janë industrinë e ndryshme, transporti urban, etj. PAH dhe BTEX janë ndotës organikë, të cilët janë të ndikuar mjaft nga industria e nxjerrjes dhe e përpunimit të naftës. Kjo zonë është mjaft e ndikuar nga kjo industri për shkak të mosmenaxhimeve, sidomos të mbetjeve të kësaj industrie, të cilat përgjithësisht shkarkohen pa trajtime paraprake. Karakteristikë e këtyre ndotësve është qëndrueshmëria dhe toksiciteti i tyre, prandaj është e rëndësishme vlerësimi i niveleve të tyre në ujin e pijshëm në zonën e Ultësirës Jugperëndimore, ku prania e tyre është e pritshme (3).

Metodologjia

Marrja e mostrave të ujit në zonë

Mostrat e ujit të pijshëm janë marrë në 15 stacione të ndryshme në zonat e Patosit, Ballshit dhe Kuçovës në muajin shkurt 2015. Mostrat e ujit janë marrë në enë tefloni në sasi 1 litër. Mostrat janë zgjedhur nga burimet e rrjetit dhe të puseve që banorët e këtyre zonave përdorin si ujë të pijshëm. Ato u zgjodhën të jenë sa më përfaqësuese. Mostrat e ujit u ruajtën dhe u transportuan në temperaturën +4°C deri në analizën e mëtejshme të tyre.



Figura 1. Stacionet e marrjes të mostrave të ujit në zonat e Patosit, Ballshit dhe Kuçovës

Analiza GC/FID e PAH dhe alkaneve normale në mostra uji

Për përcaktimin e PAH dhe alkaneve normale u morën 1 L mostër uji në një hinkë ndarëse, ku u shtuan 40 ml diklormetan si solvent ekstraktues pas ndarjes të fazës organike nga faza ujore, duke përdorur hinkën ndarëse. Diklormetanit iu shtuan 5 g sulfat natriumi anhidër për largimin e gjurmëve të ujit. Solventi u avullua duke përdorur Kuderna-Danish deri në 2 ml dhe u injektua në aparatën e gaz kromatografit Varian 450 të pajisur me dedektor FID. Ndarja e PAH u realizua

në kolonën VF-1ms me përmasa 30m x 0.33 mm x 0.25 um. Injektori PTV i aparatit u vendos në 280°C ndërsa detektori FID në 300°C. Furra e aparatit ishte fillimisht në 50°C për 2 minuta, me 5°C/min temperatura rritet në 250°C, ku lihet 5 min, dhe në fund me 10°C/min në 300°C, ku mbahet për 5 minuta. Analiza gazkromatografike e PAH u realizua duke përdorur përzierjen standarde EPA 525 (5; 6) dhe përzierjen e alkaneve normale të dhuruar nga IAEA/MEL, Monako.

Analiza GC/FID e BTEX në ujin e pijshëm

Për përcaktimin e BTEX u morën 5 ml mostër uji në një shishe SPME me vëllim 10 ml. Shishet janë të pajisura me tapë tefloni të përshtatshme për analizën e tyre me anë të teknikës Head-space (HS). Shiringa manuale e ekstraktimit në fazë të ngurtë (solid phase microextraction – ang - SPME) e pajisur me fibër 100 um PDMS (Polydimethyl siloxane - ang), e cila futet nëpërmjet tapës të teflonit në pjesën e sipërme të mostrës. Shishja vendoset në një Banjo Mari në temperaturë 50°C për 90 minuta. Pas procesit të absorbimit, shiringa transferohet në aparatin e gazkromatografit Varian 450 të pajisur me detektor FID, ku realizohet injektimi direkt i tyre. Procesi i desorbimit u bë në 280°C për 10 sekonda. Ndarja e BTEX u realizua në kolonën VF-1ms me përmasa 30m x 0.33 mm x 0.25 um. Detektori FID u vendos në 280°C. Furra e aparatit ishte fillimisht në 60°C për 2 minuta, me 5°C/min temperatura rritet në 150°C dhe në fund me 10°C/min në 250°C, ku mbahet për 2 minuta. Analiza gazkromatografike e BTEX u realizua duke përdorur përzierjen standarde të individëve të Benzen, Toluen, Etilbenzen dhe o-, p- dhe m-Ksilene të tretur në metanol (5; 6; 7).

Rezultatet

Përcaktimi i BTEX, PAH dhe n-alkaneve në mostrat e ujit të pijshëm në zonat e Patosit, Ballshit dhe Kuçovës, u realizua me anë të teknikës GC/FID. Kjo teknikë është e rekomanduar në literaturë sepse nivelet e detektimit arrijnë në nivelet ppm (mg/L), që e bëjnë të përshtatshme për analizën e këtyre ndotësve në mostrat e ujit të pijshëm. Në Figurën 2 jepet totali i PAH në mostrat e ujit të pijshëm në zonat e Patosit, Ballshit dhe Kuçovës. Për të gjitha mostrat u detektua prania e PAH. Niveli më i lartë me PAH u detektua në mostrat Patos (1.76 mg/L) dhe Kuçovë (1.42 mg/L). Niveli më i ulët ishte për mostrën Ballsh (0.54 mg/L). Shpërndarja e PAH në mostrat e ujit në zonat e Patosit, Ballshit dhe Kuçovës është dhënë në Figura 3. Vihet re një shpërndarje e njëjtë e këtyre ndotësve, për shkak të origjinës të njëjtë të këtyre ndotësve. Profili i individëve të PAH (Figura 4) në mostrat e ujit të pijshëm ishte: Acenaftaleni > Antraceni > Pireni > Fenantreni > Benzo (k) Fluorantreni. Në pjesën më të madhe të mostrave PAH e tjera thuhet nuk u detektuan.

Në Figurën 5 jepet totali i alkaneve normale për mostrat e ujit në zonat e Patosit, Ballshit dhe Kuçovës. Alkanet normale u detektuan në rreth 60% të mostrave të analizuar. Niveli më i lartë me alkaneve normale u detektua në mostrën Kuçovë me 0.085 mg/L, kurse në pjesën më të madhe të mostrave të marra në Patos dhe Ballsh, nivelet ishin në kufirin e detektimit të aparatit. Në Figurën 6 jepet shpërndarja e alkaneve në mostrat e ujit të pijshëm. Vihet re se profili i tyre i gjetur për mostrat e ujit Kuçovë, është i ndryshëm nga ai që gjendet për mostrat e ujit në Patos dhe Ballsh. Profili i alkaneve normale në mostrat e ujit të pijshëm është dhënë në Figurën 7. Profili i tyre ishte: C 10>C 26>C 12>C 22 > C 16. Alkanet me më shumë se 28 atome karbon thuhet nuk u detektuan.

Në Figurën 8 jepet totali i BTEX për mostrat e ujit në zonat e Patosit, Ballshit dhe Kuçovës. BTEX u detektuan në rreth 75% të mostrave të analizuar. Niveli më i lartë me BTEX u detektua në mostrën Kuçovë me 1.55 mg/L. Shpërndarja e BTEX ishte e njëjtë për të gjitha mostrat e analizuar (Figura 9). Profili i BTEX në mostrat e ujit të pijshëm është dhënë në Figurën 10. Profili

Ujë vështim i niveleve të PAH dhe BTEX në mostra uji në zonat e Patosit, Ballshit dhe Kuçovës

9). Profili i BTEX në mostrat e ujit të pijshëm është dhënë në Figurën 10. Profili i tyre ishte: Benzen >Etilbenzen >Toluen > p-Ksilen. Në pjesën më të madhe të mostrave meta dhe orto ksileni thuajse nuk u detektuan.

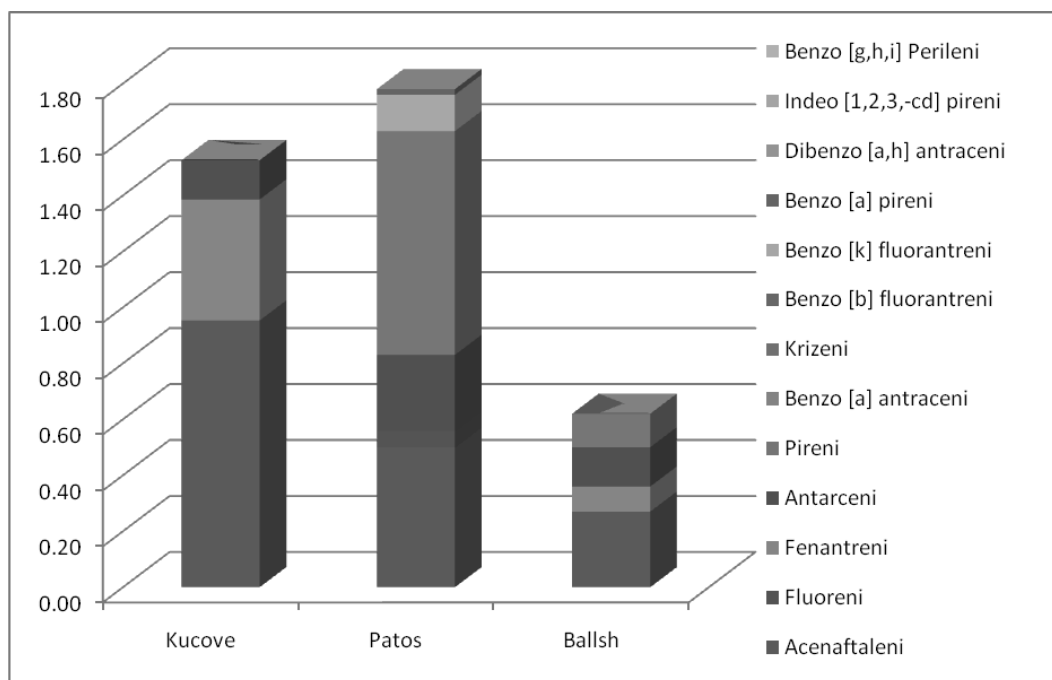


Figura 2. Totali i PAH (mg/L) në mostrat e ujit të pijshëm, Patos, Ballsh, Kuçovë, shkurt 2015

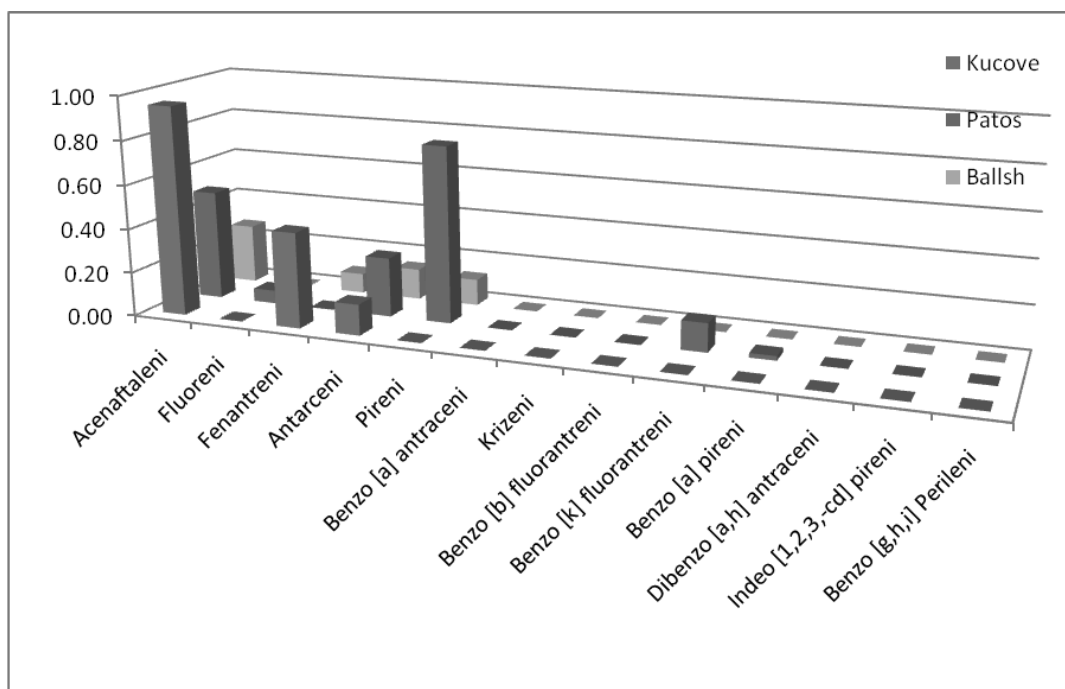


Figura 3. Shpërndarja e PAH (mg/L) në mostrat e ujit të pijshëm, Patos, Ballsh, Kuçovë

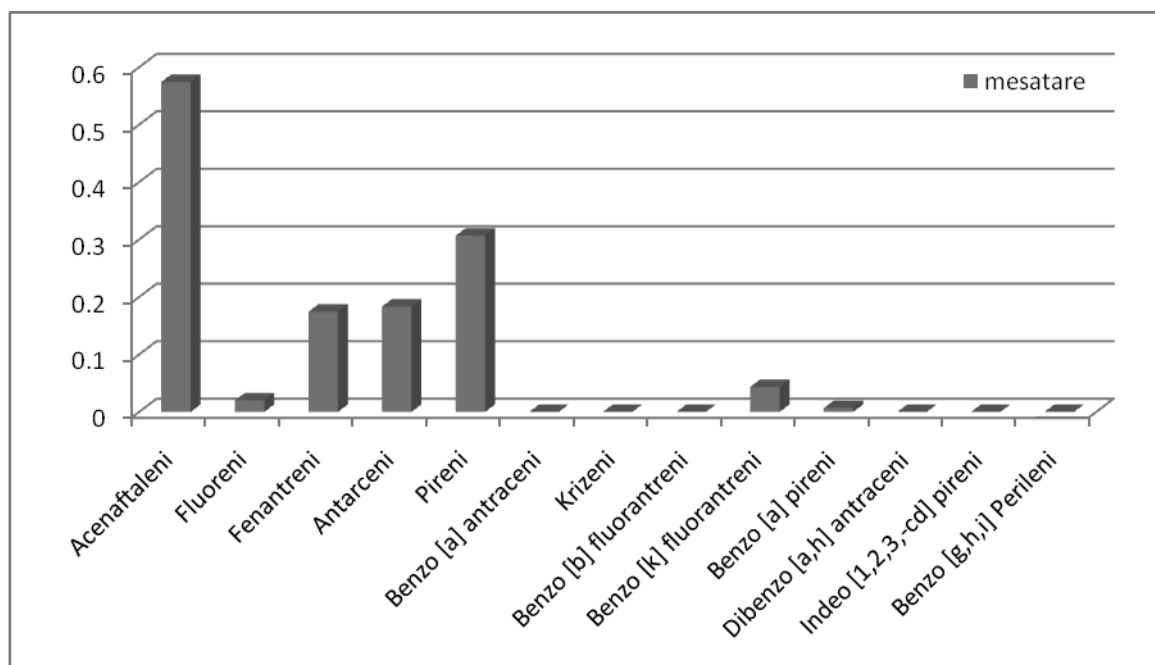


Figura 4. Profili i PAH (mg/L) për mostrat e ujit të pijshëm, Patos, Ballsh, Kuçovë

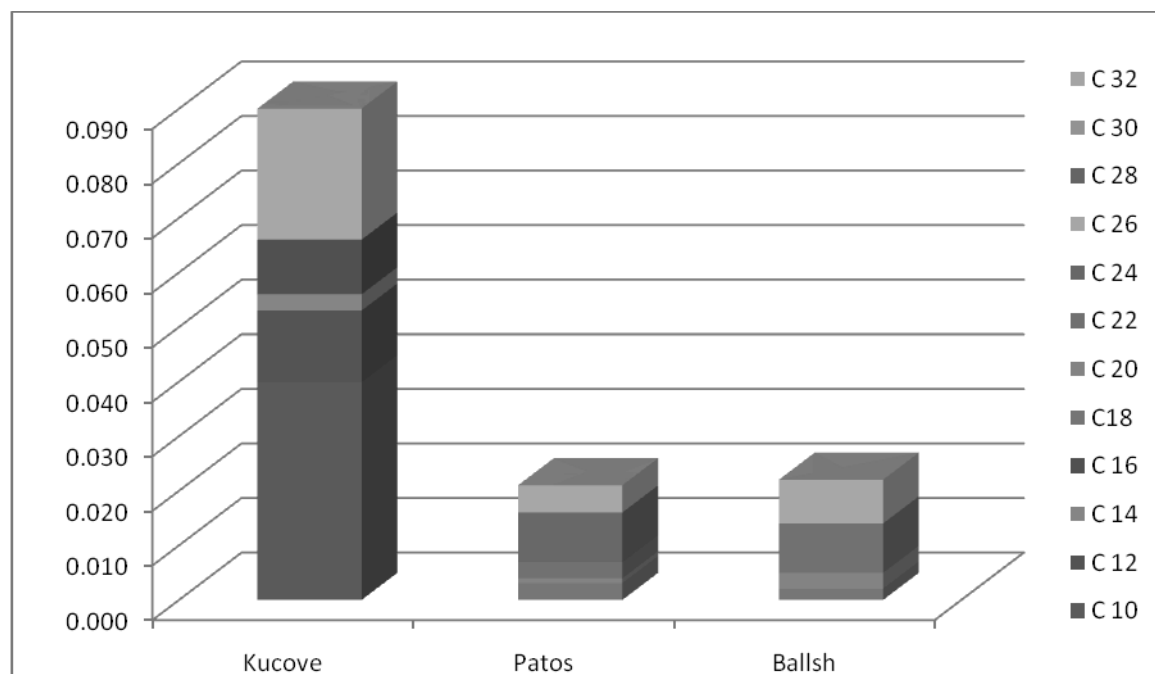


Figura 5. Totali i n-alkaneve (mg/L) në mostrat e ujit të pijshëm në Patos, Ballsh, Kuçovë

Ujë vështrim i niveleve të PAH dhe BTEX në mostra uji në zonat e Patosit, Ballshit dhe Kuçovës

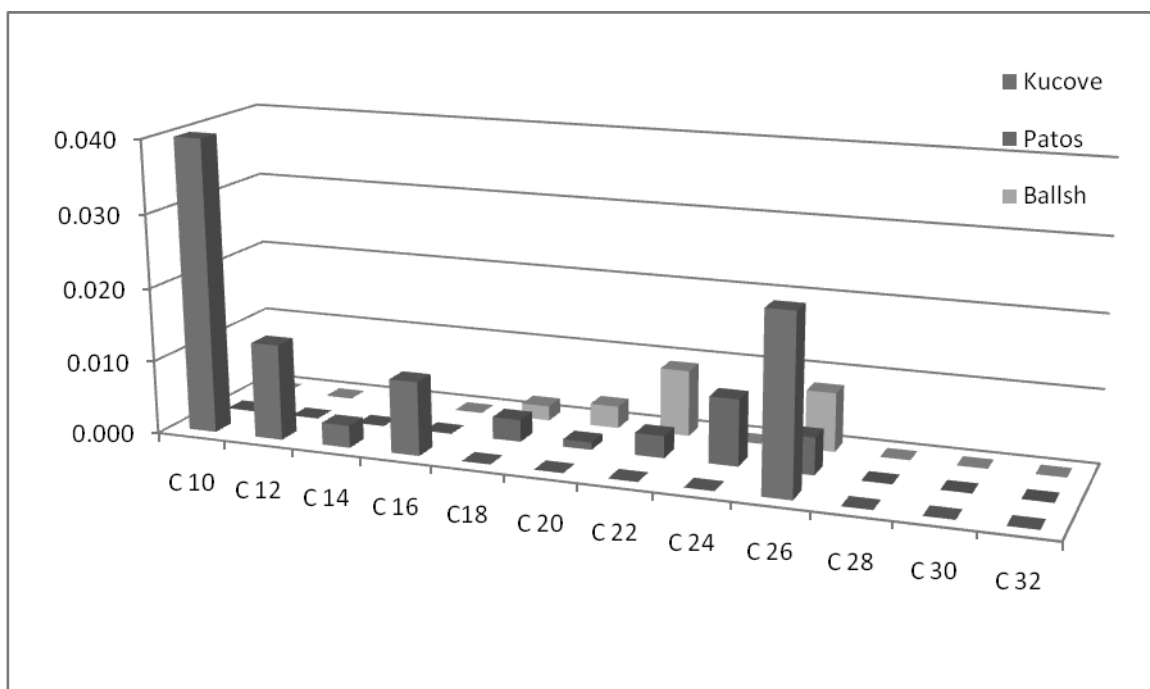


Figura 6. Shpërndarja e n-alkaneve (mg/L) në mostrat e ujit të pijshëm në Patos, Ballsh, Kuçovë

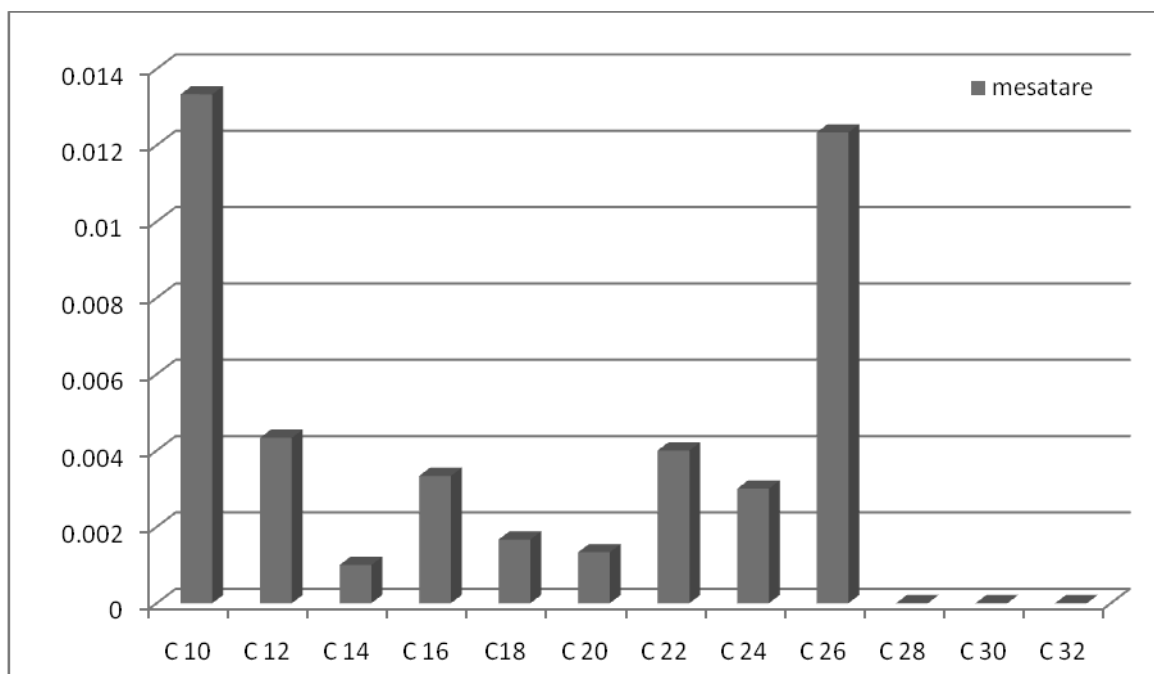


Figura 7. Profili i n-alkaneve (mg/L) në mostrat e ujit të pijshëm në Patos, Ballsh, Kuçovë, shkurt 2015

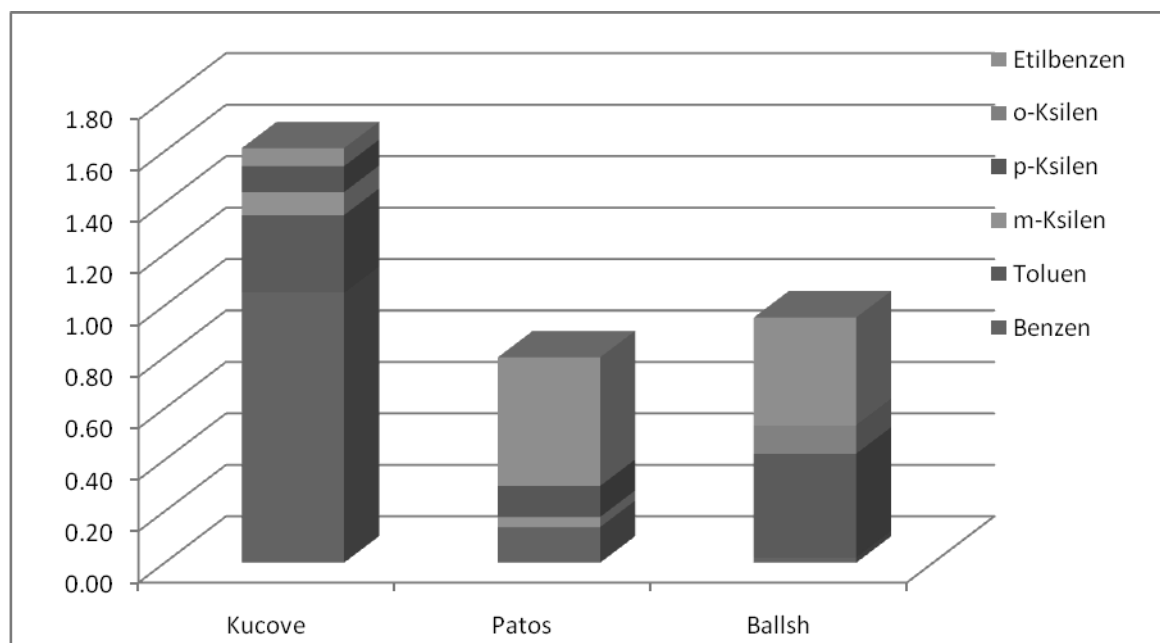


Figura 8. Totali i BTEX (mg/L) në mostrat e ujit të pijshëm në Patos, Ballsh, Kuçovë, shkurt 2015

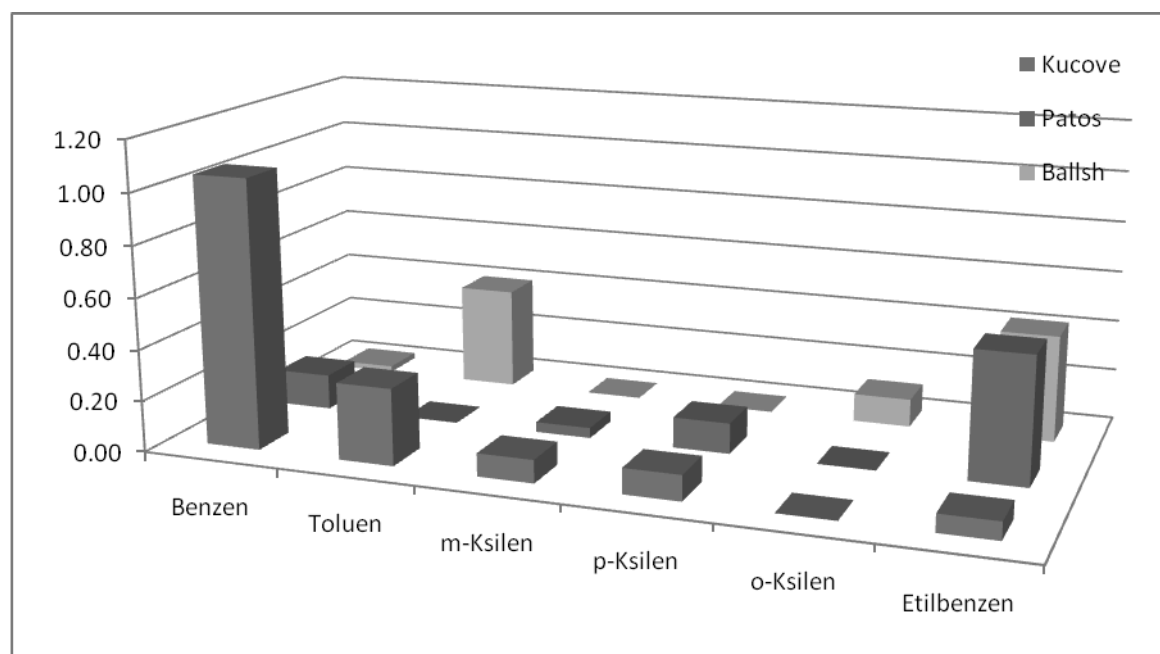


Figura 9. Shpërndarja e BTEX (mg/L) në mostrat e ujit të pijshëm në Patos, Ballsh, Kuçovë

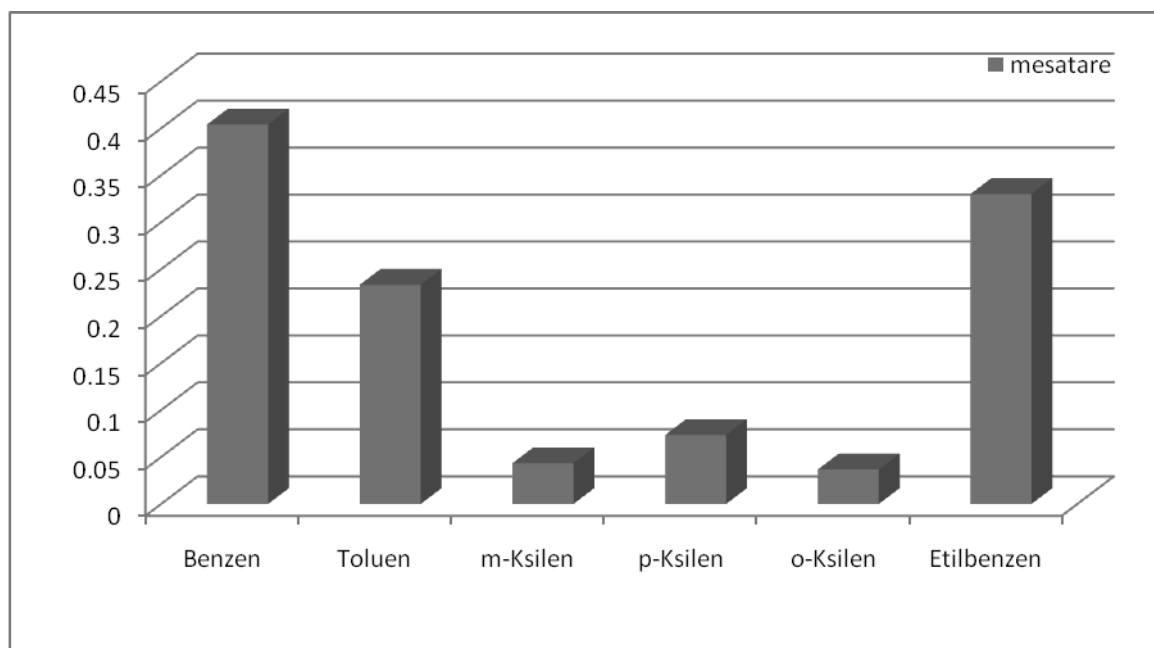


Figura 10. Profili i BTEX (mg/L) në mostrat e ujit të pijshëm Patos, Ballsh, Kuçovë

Diskutime

Nivelet dhe profili i PAH, alkaneve normale dhe BTEX në mostrat e ujit është i lidhur me industrinë e nxjerrjes dhe përpunimit të naftës në këtë zonë. Nivelet më të larta u vërejtën në stacionin e Patos, gjë që sqaron këtë fakt. Këto zona janë të njohura për numrin e madh të puseve të shpimit për nxjerrjen e naftës dhe gazit natyror. Nuk përjashtohet ndikimi i shtresave gjeologjike, transporti automobilistik, etj. Disa nga burimet e ujit të pijshëm janë nga ujëra sipërfaqësore dhe pjesa më e madhe nga burime nëntokësore. Në varësi të ndikimit të industrisë të Në të gjitha mostrat e marra në analizë, nivelet e PAH nuk i kalojnë nivelet e lejuara sipas Direktivës të EU 98/83/EC.

Konkluzione

Në këtë studim janë marrë në analizë mostra uji të pijshëm nga zonat e Patosit, Kuçovës dhe Ballshit. Mostrat e ujit janë marrë nga uji i rrjetit të secilës zonë të zgjedhur. Mostrat janë marrë që të jenë sa më përfaqësuese. Analiza e PAH, n-alkaneve dhe BTEX është bërë me anë të teknikës GC/FID. Thuhet në të gjitha stacionet janë gjetur të pranishëm hidrokarburet alifatike dhe aromatike. Nivelet e tyre janë relativisht të ulëta për shkak të tretshmërisë të ulët të tyre në ujë. Megjithatë, prania e tyre flet për ndikimin e industrisë të nxjerrjes dhe përpunimit në burimet e ujit të pijshëm në këtë zonë. Profili i individëve të PAH në mostrat e ujit të pijshëm ishte: Acenaftaleni > Antraceni > Pireni > Fenantreni > Benzo (k) Fluorantreni. Në pjesën më të madhe të mostrave PAH e tjera thuhet nuk u detektuan. Niveli më i lartë me alkaneve normale u detektua në mostrën Kuçovë. Profili i tyre ishte: C 10 > C 26 > C 12 > C 22 > C 16. Alkanet me më shumë se 28 atome karbon thuhet nuk u detektuan. Niveli më i lartë me BTEX u detektua në mostrën Kuçovë. Profili i tyre ishte: Benzen > Toluen > Etilbenzen > p-Ksilen. Në pjesën më të madhe të mostrave meta dhe orto ksileni thuhet nuk u detektuan. Edhe pse nivelet e detektuara në asnjë rast nuk i kalojnë nivelet e lejuara sipas Direktivës të EU 98/83/EC, sugjerojmë që uji i pijshëm në këtë zonë dhe më gjerë të

më gjerë të jetë në monitorim të vazhdueshëm. Përveç kësaj, sugjerojmë të realizohen analiza dhe për ndotës organikë të tjerë, si: polifenole, pesticide, PCB, etj., sepse zona gjithashtu mund të jetë e ndotur dhe nga këta ndotës. Analiza e mostrave të ujit duhet të realizohet me teknika me ndjeshmëri më të lartë, si: GC/MS, LC/MS dhe GC/MS/MS.

Referenca

1. Council Directive 98/83/EC (1998): On the quality of water intended for human consumption. Annex I. Official Journal of the European Union.
2. Ho-Sang Shin.(2012): Determination of MTBE, TBA and BTEX in Soil by Headspace Gas Chromatography-Mass Spectrometry. Bulletin of Korean Chemistry Society 33(5), 1693–1698.
3. Marku E., Nuro A., Myrtaj B. (2011): Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticide residues in drinking water of Tiranacity (Albania); Journal of Environmental Protection and Ecology. Vol 12. No 1, 7-15.
4. Menéndez J C F, Sánchez L. F, Uría J E S, Martínez E F, Sanz-Medel A. (2000): Static headspace, solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for BTEX determination in aqueous samples by gas chromatography. Anal Chim Acta; p. 415:9-20.
5. Ogan K, Katz E, Slavin W. (1999): Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples by reversed-phase liquid chromatography. Anal Chem 51: 315-320.
6. US Environmental Protection Agency (1995): Method 508.1, Rev 2.0. Methods for the determination of organic compounds in drinking water-supplement III (EPA/600/R-95-131). US EPA, Washington, DC.
7. Wells DE., Hess P. (2000): Determination and evaluation of chlorinated biphenyls. In: Barceló E (2007) Sample handling and trace analysis of pollutants, techniques, applications and quality assurance. Elsevier, Amsterdam; 239–285.