



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

DISERTACION

PËR MARRJEN E GRADËS SHKENCORE "DOKTOR"

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA
SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET
KRYESORE TË SHQIPËRISË**

Disertanti

M.Sc. Valbona HOXHA

Udhëheqës Shkencor

Prof. Dr. Kozeta VASO

Tiranë, 2014

**UNIVERSITETI I TIRANËS
FAKULTETI I SHKENCAVE NATYRORE
DEPERTAMENTI I KIMISË
Programi "Analiza Kimike e Lëndës dhe Mjedisit"**

Disertacion i paraqitur nga

M.Sc. Valbona HOXHA

Për marrjen e gradës shkencore

DOKTOR

**Tema: "Studimi i cilësisë së ajrit duke u nisur nga shkarkimi i lëndëve
ozonholluese në qytetet kryesore të Shqipërisë"**

Udhëheqës Shkencor: Prof.Dr. Kozeta VASO

Mbrohet më dt. /..... /..... para jurisë:

1. Kryetar
2. Anëtar (oponent)
3. Anëtar (oponent)
4. Anëtar
5. Anëtar

F A L E N D E R I M E

Punimi i kësaj tezë doktore ka qenë një "udhëtim" i mundimshëm, i cili nuk do të kishte qenë i mundur pa mbështetjen dhe përkrahjen e shumë personave. Ka ardhur momenti i falenderimeve për ta.

Dëshiroj t'i shpreh mirënjohjen dhe vlerësimin e thellë udhëheqëses sime të nderuar Prof. Dr. Kozeta VASO për udhëheqjen e dobishme, nxitjen, ndihmesën e papërtuar dhe sugjerimet gjatë këtij studimi. Është fat që kam mbështetjen e një udhëheqëseje kaq të përkushtuar, nga e cila kam mësuar shumë dhe kam shumë për të treguar. Është fat të përfitosh prej Saj.

Falenderoj, Prof.Dr.Gazmend GJYLI – Koordinator i Projektit të Ozonit, që me gadishmërinë dhe sugjerimet e tij ka luajtur një rol tepër të rëndësishëm në realizimin e këtij studimi.

Dua të falenderoj gjithë të afërmit e mi, kolegë, miq e shokë. Por dua t'i shpreh veçanërisht falenderimin dhe mirënjohjen time, kolegut tim, por për më tepër shokut tim të universitetit , Prof.As. Aurel NURO, për ndihmën e tij në realizimin e një pjesë të matjeve të këtij studimi. Faleminderit, Reli, për mbështetjen tënde.

Në veçanti falenderoj familjen time të dashur për mbështetjen dhe inkurajimin e vazhdueshëm që më kanë dhënë gjatë gjithë studimeve të mia dhe s'kish si të ndodhte ndryshe edhe gjatë këtij studimi.

Së fundi, por jo të fundit....

Falenderoj, djalin Tim Desarin, që me dashurinë dhe mirëkuptimin e tij prej fëmije, më dha forcë dhe motiv për të mbaruar këtë punim.

Unë nuk do të mund ta realizoja këtë pa JU!

Faleminderit nga zemra!

Valbona

PËRMBAJTJA

Falenderime	II
Përmbajtja e Lëndës	III
Lista e Shkurtimeve	VI
Lista e Tabelave	VIII
Lista e Figurave	IX
Hyrje	XII
I PJESA TEORIKE	1
KAPITULLI 1 – Atmosfera e Tokës	2
1.1 Roli i Atmosferës së Tokës	2
1.2 Ndërtimi i Atmosferës së Tokës	3
1.3 Përbërja kimike e Atmosferës	5
1.4 Tipat e reaksioneve kimikë në Atmosferë	7
KAPITULLI 2 – Ozoni	9
2.1 Ozoni në shtresat e larta të Atmosferës	9
2.1.1 Formimi i ozonit	10
2.2 Hollimi i shtresës së ozonit	11
2.2.1 Mekanizmi i hollimit të shtresës së ozonit	13
2.3 Pasojat nga hollimi i shtresës së ozonit	15
2.3.1 Kanceri i lëkurës	16
2.3.2 Kataraktet e syve	17
2.3.3 Sistemi imunitar	18
2.3.4 Efektet në mjedis	19
2.3.5 Ndikime të tjera	19
2.4 Ngrohja Globale	20
2.4.1 Ndikimi direkt i CFC në ngrohjen globale	22
2.4.2 Ndikimi indirekt i CFC	23
2.4.3 Ndikimi ekuivalent total i ngrohjes globale – TEWI	23
KAPITULLI 3 – Protokollet për Shpëtimin e Shtresës së Ozonit dhe Direktivat e BE	25
3.1 Konventa e Vjenës	25
3.2 Protokollit i Montrealit dhe amendamentet e tij	26
3.2.1 Amendamenti i Londrës	27
3.2.2 Amendamenti i Kopenhegenit	27
3.2.3 Amendamenti i Montrealit	27
3.2.4 Amendamenti i Pekinit	27
3.3 Direktivat e Bashkimit Europian	28
3.3.1 Direktiva e Parlamentit Evropian për substancat që hollojnë shtresën e ozonit Nr 2037/2000 (29 qershor 2000)	28
3.3.2 Direktiva e Parlamentit Evropian për disa gaze serrë të fluorinuar Nr 842/2006 (17 Maj 2006)	29
KAPITULLI 4- Legjislacioni bazë në Shqipëri për Shpëtimin e Shtresës së Ozonit	31
4.1 Statusi i ratifikimit të Amendamenteve të Protokollit të Montrealit	31

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE
OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

4.2. Legjislacioni dhe Normat mbi SOH	31
4.2.1 Vendimi i Këshillit të Ministrave Nr 453, mbi "Rregullat dhe procedurat e administrimit deri në heqjen nga përdorim të lëndëve ozonholluese dhe pajisjeve që i përdorin ato"	31
4.2.2 Vendimi i Këshillit të Ministrave Nr 290, "Mbi disa ndryshime të Vendimit Nr. 453, datë 23.06.2005 të Këshillit të Ministrave"	32
KAPITULLI 5 – Komponimet organike të paqëndrueshme	33
5.1 Komponimet organike të paqëndrueshme. Të përgjithëshme.	33
5.2 Burimet e emetimeve të VOC	33
5.3 Efektet në shëndet	33
5.4 Haloalkanet, si përfaqësues të VOC dhe si substanca që hollojnë shtresën e ozonit	34
5.4.1 Struktura dhe vetitë fizike të SOH	34
5.4.2 Përfaqësuesit kryesorë të SOH. Nomenklatura	38
5.4.3 Emrat tregëtar të SOH	38
5.4.4 Klasifikimi i substancave ozonholluese	38
5.4.4.1 Sipas vetive	38
5.4.4.2 Sipas përdorimit	39
5.4.4.3 Sipas përbërjes	39
5.4.4.4 Sipas sigurisë	40
KAPITULLI 6 – Kromatografia	41
6.1 Kromatografia. Bazat teorike të përgjithëshme	41
6.2 Kromatografia e gaztë	43
6.3 Ndërtimi i aparaturës së gazkromatografit	44
6.3.1 Analiza sasiore në gaz kromatografi	51
II PJESA EKSPERIMENTALE	54
QËLLIMI I STUDIMIT	55
KAPITULLI 7 – Monitorimi i prodhimit dhe përdorimit të substancave ozonholluese	56
7.1 Materiale dhe Metoda	56
7.1.1 Vlerësimi i sektorëve kryesorë që prodhojnë dhe përdorin substanca ozonholluese	56
7.1.2 Përcaktimi sasior dhe cilësor i SOH së prodhuar apo përdorur	57
7.1.2.1 Analizatori Neutronics RI-2002PA	57
7.1.2.2 Analizatorit Ultima ID Pro RI-700H	61
7.2 Rezultate dhe diskutime	64
7.2.1 Rezultatet e vlerësimit të sektorëve kryesorë që prodhojnë dhe përdorin substanca ozonholluese	64
7.2.1.1 Sektorët e prodhimit të SOH	64
7.2.1.2 Sektorët e import - eksportit të SOH	64
7.2.1.3 Sektorët e shpërndarjes së SOH	65
7.2.2 Rezultatet e përcaktimi sasior dhe cilësor i SOH së prodhuar apo përdorur	65
7.3 Konkluzione	73
KAPITULLI 8 – Analiza e substancave ozonholluese në ajër me teknikat gazkromatografike	74
8.1 Materiale dhe metoda	74

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

8.1.1 Baza materiale e përdorur për analiza	74
8.1.1.1 Reagentët kimike dhe materialet	74
8.1.1.2 Aparaturat	75
8.1.1.3 Përgatitja e tretësirave standarde dhe e përzierjeve të tretësirave standarde	82
8.1.2 Metodatat analitike	85
8.1.2.1 Marrja e mostrave bioindikatore në qytetet kryesore në Shqipëri	85
8.1.2.2 Marrja e mostrave në stacionet e Tiranës	87
8.1.3 Analiza me gazkromatograf	89
8.1.3.1 Ndëtimi i metodës të përcaktimit të SOH me aparat GC/FID	89
8.1.3.2 Ndëtimi i metodës të përcaktimit të SOH me aparat GC/ECD	90
8.2 Rezultate dhe Diskutime	92
8.2.1 Ndëtimi i metodës të përcaktimit të SOH me anë të GC/FID	92
8.2.2 Ndëtimi i metodës të përcaktimit të SOH me anë të GC/ECD	97
8.2.3 Rezultatet e analizave të SOH në disa qytete të Shqipërisë, të analizuar me metodën GC/FID	102
8.2.3.1 Analiza statistikore multivariate. Analiza e grupeve	104
8.2.4 Rezultatet e analizave të SOH në disa qytete të Shqipërisë, të analizuar me metodën GC/ECD	106
8.2.4.1 Analiza statistikore multivariate. Analiza e grupeve	108
8.2.5 Rezultatet e analizave të SOH në stacionet e Tiranës, të analizuar me metodën GC/FID	110
8.2.5.1 Rezultatet e analizave të SOH në stacionet e Tiranës, në mostra biote të analizuar me GC/FID	110
8.2.5.2 Analiza statistikore multivariate. Analiza e grupeve	112
8.2.5.3 Rezultatet e analizave të SOH, në mostra grimcash, në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/FID	114
8.2.5.4 Analiza statistikore multivariate. Analiza e grupeve	116
8.2.6 Rezultatet e analizave të SOH në stacionet e Tiranës, të analizuar me metodën GC/ECD	119
8.2.6.1 Rezultatet e analizave të SOH në mostra biote, në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/ECD	120
8.2.6.2 Rezultatet e analizave të SOH, në mostra grimcash në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/ECD	121
8.2.6.3 Analiza statistikore multivariate. Analiza e grupeve	123
8.3 Konkluzione	126
KAPITULLI 9 - Literatura	128

SHKURTIME FJALËSH

BE	Bashkimi European
CBM	Klorbrommetani
CFC	Klorfluorkarbone
CTC	Tertrakloruri i Karbonit
ECD	Dedektori me kapje elektronesh
EC	Komuniteti European
FID	Dedektori me Jonizim në Flakë
GHG	Gaze serrë
GWP	Efekt i drejtpërdrejtë i Ngrohjes Globale
HBFC	Hidrobromfluorkarboneve
HCFC	Hidroklorfluorkarbonet
HFC	Hidrofluorkarbonet
IK	Infra të kuqe
KC	Kromatografia e gaztë
KL	Kromatografia e lëngët
MDI	Inhalator me doza të matur
Metoda NDIR pajisje RA	Metoda jo dispersive infra të kuqe Pajisje Ftohje – Ajër i Kondicionuar
PM	Protokolli i Monrealit
PTV	Injektor me temperaturë të avullimit të programuar
R – 11	Triklorofluorometani
R – 12	Diklorodifluormetani
R – 134a	Tetrafluor-1,1,1,2-Etani
R – 22	Klorodifluormetan
R – 290	Propan
R – 600a	Izobutan
RF	Faktori Përgjegjës

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE
OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

RT	Koha e Ritensionit
SFC	Kromatografia e Lëndës në Gjendje Super Kritike
SOH	Substanca Ozon Holluese
TEWI	Efekt i ekuivalent total i ngrohjes glabale
UNEP	Programi i Mjedisit i Kombeve të Bashkuara
UNIDO	Organizata për Zhvillim Industrial e Kombeve të Bashkuara
UV –VIS	Rrezet Ultravioelet - dukshme
UV-A	Rrezet ultravioelet me gjatësi 320-400nm
UV-B	Rrezet ultravioelet me gjatësi 290-320 nm
UV-C	Rrezet ultravioelet me gjatësi <290nm
VKM	Vendim i Këshillit të Ministrive
VOC	Komponime Organike Volatile

LISTA E TABELAVE

Nr i tabelës	Titulli	Nr i faqes
1.1	Përmbajtja mesatare e përbërësve të atmosferës	6
2.1	Vlerat e GWP në varësi të jetëgjatësisë së gazeve në atmosferë	23
5.1	Identiteti, vetitë fizike dhe kimike të ftohësëve më të rëndësishëm (klorfluorokarbonet)	37
7.1	Karakteristikat e Analizatorit Neutronics RI-2002PA	57
7.2	Karakteristikat e Analizatorit Ultima ID Pro RI-700H	62
7.3	Kuotat vjetore të importit të CFC deri në vitin 2010	66
7.4	Kuotat vjetore të importit të HCFC deri në vitin 2040	67
7.5	Sasia e SOH të importuar dhe përdorur gjatë vitit 2010	68
7.6	Sasia e SOH të importuar dhe përdorur gjatë vitit 2011	70
7.7	Sasia e SOH të importuar dhe përdorur gjatë vitit 2012	71
8.1	Parametrat e furrës për analizën e SOH me GC/FID	77
8.2	Parametrat e furrës për analizën e SOH me GC/ECD	81
8.3	Ripërsëritshmëria për tretësirën standarde të SOH me përqendrim 50 µg/mL, të analizuar me GC/FID	92
8.4	Përqendrimet mesatare për tretësirat standarde të SOH të analizuar me GC/FID	94
8.5	Ripërsëritshmëria për tretësirën standarde të SOH me përqendrim 50 µg/mL të analizuar me GC/ECD	97
8.6	Përqendrimet mesatare për tretësirat standarde të SOH të analizuar me GC/ECD	99
8.7	Përqendrimet e SOH, në stacione të ndryshme të vendit, të analizuar me GC/FID (µg/g)	102
8.8	Përqendrimet e SOH, në stacione të ndryshme të vendit të analizuar me GC/ECD (µg/g)	106
8.9	Përqendrimet e SOH në mostra biote, në stacionet e Tiranës të analizuar me GC/FID (µg/g)	110
8.10	Përqendrimet e SOH në mostra grimcash, në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/FID (µg/g)	114
8.11	Përqendrimet e SOH, në mostra biote, në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/ECD (µg/g)	120
8.12	Përqendrimet e SOH, në mostra grimcash, në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/ECD (µg/g)	121

LISTA E FIGURAVE

Nr i figurës	Titulli	Nr i faqes
1.1	Pamje nga atmosfera e Tokës.	2
1.2	Ndërtimi i atmosferës së Tokës.	4
1.3	Përbërja kimike e atmosferës.	5
2.1	Ndikimi i Ozonit në absorbimin e rrezatimit UV në atmosferë.	9
2.2	Reaksioni i formimit të ozonit në stratosphere	11
2.3	Pamje e hollimit të shtresës së ozonit në hemisferën jugore.	13
2.4	Mekanizmi i shkatërrimit të ozonit nga fluorklorarbonet dhe halonet.	14
2.5	Lidhja midis hollimit të shtresës së ozonit dhe rrezatimit ultraviolet.	16
2.6	Kanceri i lëkurës një pasojë e hollimit të shtresës së ozonit.	17
2.7	Katarakti i syrit një pasojë e hollimit të shtresës së ozonit.	18
2.8	Pamje nga mekanizmi i ngrohjes globale.	21
5.1	Struktura e diklordifluormetanit.	35
5.2	Struktura e klordifluormetanit.	35
6.1	Pamje nga kromatografia në kolonë.	42
6.2	Paraqitje skematike e aparatit të gaz kromatografit.	44
6.3	Skema e injektorit "split/splitless".	46
6.4	Paraqitja e kolonave të gazkromatografit.	47
6.5	Skema e dedektorit me kapje elektronesh.	49
6.6	Skema e dedektorit me jonizim me flakë.	50
6.7	Analiza sasiore në gaz kromatografi me standart të jashtëm.	52
7.1	Pamja e jashtme e analizatorit të SOH Neutronics RI-2002PA.	58
7.2	Skema e ndërtimit të një sensori NDIR.	59
7.3	Pamja e jashtme e analizatorit të SOH Ultima ID Pro RI-700H.	62
7.4	Trendi i analizës për CFC në vite	66
7.5	Trendi i analizës për HCFC në vite	67
7.6	Sasia e SOH të importuar në Metrik ton dhe ODP ton gjatë vitit 2010	69
7.7	Krahasimi i SOH së importuar gjatë vitit 2010 me kuotat vjetore.	69
7.8	Sasia e SOH të importuar në Metrik ton dhe ODP ton gjatë vitit 2011	70
7.9	Krahasimi i SOH së importuar gjatë vitit 2011 me kuotat vjetore.	71
7.10	Sasia e SOH të importuar në Metrik ton dhe ODP ton gjatë vitit 2012	72
7.11	Krahasimi i SOH së importuar gjatë viteve 2011 me kuotat vjetore.	72
8.1	Gazkromatografi Varian 450 ku u realizuan analizat e SOH me GC/FID.	75
8.2	Parametrat e injektorit për analizën e SOH me GC/FID.	76
8.3	Parametrat e gazit të kolonës për analizën e SOH me GC/FID.	77
8.4	Parametrat e furrës për analizën e SOH me GC/FID.	78
8.5	Parametrat e dedektorit për analizën e SOH me GC/FID.	78
8.6	Gazkromatografi HP 6890 Series II ku u realizuan analizat e SOH me GC/ECD	79

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE
OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

8.7	Parametrat e injektorit për analizën e SOH me GC/ ECD	80
8.8	Parametrat e gazit të kolonës për analizën SOH me GC/ ECD	80
8.9	Parametrat e furrës për analizën e SOH me GC/ ECD	81
8.10	Parametrat e dedektorit për analizën e SOH me GC/ ECD	82
8.11	Përgatitja e standardeve të SOH për analizën gaskromatografike	83
8.12	Rikuperimi i mostrës.	85
8.13	Harta e stacioneve të marrjes së mostrave për analizën e SOH në ajër në disa qytete të Shqipërisë.	86
8.14	Stacionet e marrjes së mostrave për analizën e SOH në ajër ,në qytetin e Tiranës.	87
8.15	Marrja e mostrave të ajrit me anë të filtrave PM10.	88
8.16	Marrja e mostrave të grimcave të ajrit me anë të pambukut.	88
8.17	Marrja e mostrave të myshqeve.	88
8.18	Marrja e mostrave të gjetheve.	88
8.19	Parametrat e analizës sasiore të SOH të analizuara me GC/FID. Metoda me standard të jashtëm.	89
8.20	Kromatograma standarde e SOH të analizuara me GC/FID	90
8.21	Parametrat e analizës sasiore të SOH të analizuara me GC/ECD. Metoda me standard të jashtëm.	91
8.22	Kromatograma standarte e SOH të analizuara me GC/ECD	91
8.23	Ripërsëritshmëria për tretësirën standarde të SOH me përqendrim 50 µg/mL të analizuara me teknikën GC/FID	93
8.24	Përqendrimi mesatar dhe devijimi standart për tretësirën standarde të SOH me përqendrim 50 µg/mL të përcaktuara me teknikën GC/FID	94
8.25	Përqëndrimet mesatare për tretësirat standarde SOH për përqendrimet 50, 100 and 250 µg/mL të analizuara me teknikën GC/FID.	95
8.26	Rikuperimi i tretësirës standarde (250 µg/mL) për SOH në mostra biote dhe grimcash të analizuara me teknikën GC/FID	96
8.27	Ripërsëritshmëria për tretësirën standarde të SOH me përqendrim 50 µg/mL, të analizuara me teknikën GC/ECD	98
8.28	Përqëndrimi mesatar dhe devijimi standart për tretësirën standarde të SOH me përqendrim 50 µg/mL të analizuara me teknikën GC/ECD	98
8.29	Përqëndrimet mesatare për tretësirat standarde të SOH për përqendrimet 50, 100 and 250 µg/mL, të përcaktuara me teknikën GC/ECD	100
8.30	Rikuperimi i tretësirës standarde (250 µg/mL) për SOH në mostra biote dhe grimcash të përcaktuara me teknikën GC/ECD	101
8.31	Përqendrimet totale të SOH në mostra biote, në stacione të ndryshme të vendit, të analizuara me GC/FID	103
8.32	Shpërndarja e SOH në mostra biote, në stacione të ndryshme të vendit, të analizuara me GC/FID	104
8.33	Diagrama e analizës Cluster për SOH në stacione të ndryshme të vendit, të analizuara me GC/FID	105
8.34	Përqendrimet totale të SOH në mostra të ndryshme biote në stacione të ndryshme të vendit të analizuara me GC/ ECD	107
8.35	Shpërndarja e SOH në mostra biote në stacione të ndryshme të vendit, të analizuara me GC/ECD	108
8.36	Diagrama e analizës Cluster për SOH në mostra biote në stacione të ndryshme	

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE
OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

të vendit, të analizuar me GC/ECD	109
8.37 Përqendrimet totale të SOH ($\mu\text{g/g}$) në mostra biote në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/FID	111
8.38 Shpërndarja e SOH në mostra biote, në stacionet e Tiranës të analizuar me GC/FID	112
8.39 Diagrama e analizës Cluster për SOH në mostra biote, në stacionet e Tiranës të analizuar me GC/FID	113
8.40 Përqendrimet totale të SOH ($\mu\text{g/g}$) në mostra grimcash në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/FID	115
8.41 Shpërndarja e SOH, në mostra grimcash në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/FID	116
8.42 Diagrama e analizës Cluster për SOH në mostra grimcash në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/FID	118
8.43 Përqendrimet totale të SOH ($\mu\text{g/g}$) në mostra biotash dhe grimcash në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/FID	117
8.44 Shpërndarja e SOH në mostra biote dhe mostra grimcash, në stacionet e Tiranës të analizuar me GC/FID	118
8.45 Përqendrimet totale të SOH në mostra grimcash, në stacionet e Tiranës të analizuar me GC/ECD	122
8.46 Shpërndarja e SOH në mostra grimcash në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/ECD	122
8.47 Diagrama e analizës Cluster për SOH në mostra grimcash në stacionet e Tiranës të analizuar me GC/ECD	124
8.48 Përqendrimet totale të SOH ($\mu\text{g/g}$) në mostra biotash dhe grimcash në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/ECD.	125
8.49 Shpërndarja e SOH, ($\mu\text{g/g}$) në mostra biote dhe grimcash në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/ECD.	125

H Y R J E

Vazhdimësia e jetës në Tokë për mijëra vjet është siguar në sajë të një shtrese mbrojtëse që ndodhet në stratosferë. Kjo shtresë e përbërë nga ozoni shërben si filtër që absorbon rrezatimet ultraviolele me gjatësi vale nën 310nm. Ozoni është i përbërë nga tre atome oksigjeni. Ozoni nuk është gaz i qëndrueshëm dhe është veçanërisht i ndjeshëm ndaj substancave natyrore që përmbajnë hidrogjen, klor, fluor dhe karbon (kloroflorokarbonet, hidrokloroflorokarbonet, halonet) gjë që çon në shkatërrimin e saj. Të gjithë këta janë faktorët kimikë që çojnë në dobësimin e shtresës së ozonit, që sot është një nga problemet mjedisore më të diskutuara. Dukuria e "vrimes së ozonit" sjell si pasojë të drejtpërdrejtë rritjen e e pjesës së rrezatimit UV – B që arrin në sipërfaqen e Tokës. Mbërritja në sipërfaqen e Tokës shkakton pasojat të dëmshme për shëndetin e njerëzve dhe ekosistemeve si: ndryshime në ADN me pasojat në kodin gjenetik në ekosistemet ujore dhe tokësore, pakësimi i konsiderueshëm i prodhimeve bujqësore, rrezik për shfaqjen e kancerit të lëkurës, kataraktit të syve si dhe ndikime në sistemin imunitar tek njerëzit. Në vitin 1989 hyri në force Protokollin e Montrealit mbi Substancat që Hollojnë Shtresën e Ozonit. Ai ka si qëllim të mbrojtjen e shtresës së ozonit stratosferik duke nxjerrë nga përdorimi substancat që kontribuojnë në hollimin e saj. Protokollin mbulon mbi 200 substanca me potencial të lartë të hollimit të shtresës së ozonit ku përfshihen, klorfluorkarbonet, hidroklorfluorkarbonet, hidrobromfluorkarbonet, tetrakloruri i karbonit, bromuri i metilit, bromklormetani, trikloretani. Shqipëria ka ratifikuar dokumentat e Konventës së Vienës dhe Protokollit të Montrealit në 8 Tetor 1999 dhe duke filluar prej 7 Janarit 2000 është palë në to. Nga qenia palë në to, buron detyrimi i monitorimit të përdorimit të SOH. Ky monitorim kryhet bazuar në direktivat e Bashkimit Europian, legjislacionin shqiptar, në përputhje me nenin 7 të Protokollit të Montrealit. Eksperienca e mbledhur gjatë punës disa vjeçare si asistente në Projektin e Ozonit mbi monitorimin e substancave ozonholluese në Shqipëri, më bëri të kuptoja se është e rëndësishme edhe përcaktimi i këtyre substancave në ajër si substanca volatile. Ekzistojnë studime të shumta mbi ndikimin e substancave volatile të ndryshme në ajër, por janë të paktë studimet mbi ndikimin e substancave ozonholluese në ajër. Ky studim ka si qëllim monitorimin e substancave ozonholluese në Shqipëri duke vlerësuar pajtueshmërinë me Protokollin e Montrealit si dhe përcaktimin e SOH në ajër. Ky studim jep kontributin e tij mbi njohjen e metodave, aparaturave të përcaktimit të SOH në ajër, problemeve që shkaktojnë SOH për mjedisin dhe shëndetin e njeriut.

Pjesa Teorike

KAPITULLI 1

ATMOSFERA E TOKËS

1.1 Roli i atmosferës së tokës

Toka është e rrethuar nga një shtresë e ajrit e quajtur atmosferë. Atmosfera është e përbërë nga gazra të ndryshëm që veprojnë si një mburojë mbrojtëse për jetën në Tokë dhe ekzistencën e saj.



Figura 1.1 Pamje nga atmosfera e tokës.

Atmosfera e Tokës ka një rol të dyfishtë:

1. Ajo është një shtresë vitale që ushqen jetën në Tokë,
2. Ajo është një shtresë mbrojtëse që e mbron Tokën nga veprimet e dëmshme të hapësirës së jashtme.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

Atmosfera është burim i oksigjenit për frymëmarrjen e gjallesave, burim i dioksidit të karbonit për fotosintezën e bimëve si dhe burim i azotit që, në formë kimikisht të lidhur është një faktor esencial. Një rol tjetër i rëndësishëm është se nëpërmjet saj realizohet qarkullimi i ujit nga oqeani në Tokë duke shërbyer kështu si "pajisje kondensuese" në "kaldajën" gjigande diellore.

Roli mbrojtës i atmosferës për jetën në Tokë konsiston në përthithjen prej saj të shumë rrezatimeve kozmike dhe të një pjesë të rrezatimeve diellore duke mbrojtur kështu organizmat e ndryshme nga veprimet e dëmshme të tyre.

Dielli është burimi i vetëm i jashtëm i ngrohjes së tokës. 71 % e rrezatimi diellor që bie në planetin tonë absorbohen pjesa tjetër reflektohet në hapësirën nga retë dhe sipërfaqja e Tokës (sidomos nga shkretëtira dhe bora). Rrezatimi i diellit që bie në Tokë është në zonën UV –VIS-IR i zonës 300 – 2500 nm.

Atmosfera nuk lejon të mbërrijë një pjesë e madhe e rrezatimit elektromagnetik të Diellit në veçanti rrezet UV nën 300nm të cilat janë të dëmshme për jetën. Ndërkaq atmosfera lejon që pjesa më e madhe e këtij rrezatimi të mbërrijë në sipërfaqen e Tokës, në të cilën ajo absorbohet. Atmosfera e Tokës shërben edhe si "rezervuar" për shumë substanca ndotëse, kryesisht të gazta si për shembull SO₂, NO_x, CFC, CO etj. Në studimin e kimisë së atmosferës, krahas njohurive kimike nevojiten edhe njohuri të fizikës, meteorologjisë, biologjisë, gjeologjisë, etj. Rëndësi ka njohja e përbërjes kimike të atmosferës dhe studimi i mekanizmave dhe kinetikës së reaksioneve fotokimike që ndodhin në të. Krahas këtyre problemeve, ka mjaft interes të studiohen gjithashtu lëvizjet e masave ajrore dhe bilancet termike të atmosferës.^[8]

1.2 Ndërtimi i atmosferës së tokës

Atmosfera përbëhet nga disa shtresa, të mbajtura rreth planetit nga forca e gravitetit. Sa më lart të lëvizësh nëpër shtresa, presioni atmosferik zvogëlohet me shpejtësi duke përfshirë dhe temperaturat e ajrit. Këto komplikime krijojnë ndryshimet në temperatura të cilat bëjnë të mundur ndarjen e atmosferës në shtresat e përshkrura më poshtë.

Siç edhe u lartpërmend ekzistojnë katër zona që e rrethojnë Tokën. Çdo njëra prej tyre ka karakteristika të ndryshme të cilat ndryshojnë me rritjen e distancës nga sipërfaqja e Tokës.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

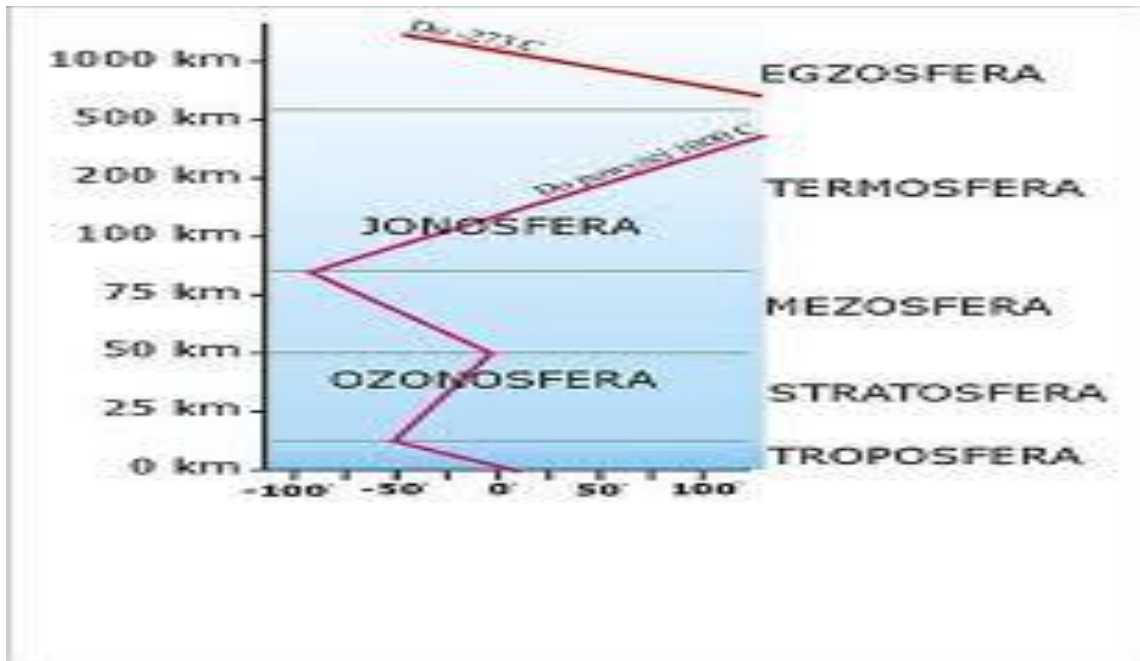


Figura 1.2 Ndërtimi i atmosferës së tokës.

Troposfera është shtresa më e poshtme dhe më e dendur e atmosferës së tokës dhe përfshin 80% të masës së saj^[24]. Troposfera në ekuator arrin nga 18 – 20 km, në gjerësitë e mesme 11 – 14 km dhe në pole 8 – 10 km. Në troposferë gjendet sasia kryesore e avullit të ujit, që luan rol të rëndësishëm në proceset dhe dukuritë atmosferike – formimin e reve, i reshjeve, i mjegullave etj. Është konstatuar se në troposferë temperatura zbritet me rritjen e lartësisë mesatarisht 0,56°C në çdo 100 metra, deri sa arrin vlerën – 60°C në tropopauzë. Tropopauza është zonë në të cilën paraqitet inversioni i temperaturës. Kjo zonë ndikon si barrierë e padepërtueshme për ujin që ka tendencë të dalë nga atmosfera. Ky është fakt tejet i rëndësishëm që të dihet sasia e vogël e ujit që kalon nëpër këtë zonë dhe shkon në gjithësi. Troposfera ka ndikim kryesor në motin dhe klimën e Tokës.

Mbi troposferën gjendet **stratosfera**^[24] e cila shtrihet deri në kilometrin e 50 mbi sipërfaqen e Tokës. Afër tropopauzës temperatura mbetet konstante, por me rritjen e intensitetit të rrezatimit diellor ajo rritet në shtresa më të larta të stratosferës. Këtu uji i cili kalon nëpër tropopauzë formon re.

Zona e ardhshme është **mezosfera**, e cila shtrihet deri në kilometrin e 80 të lartësisë mbi nivelin e detit. Në këtë shtresë temperatura ulët deri në një vlerë minimale – 92 gradë celcius, për shkak se në këtë shtresë mungojnë speciet që mund të absorbojnë rrezatimet UV.^[37] Zona e ardhshme është **termosfera**, e cila i përket zonës nga 80 deri në 400 km. Temperatura rritet me shpejtësi deri në vlera 1200 gradë celcius për shkak të absorbimit të rrezatimeve me gjatësi vale 200nm.^[36]

Shtresa e fundit është **ekzosfera** e cila është shtresa e jashtme e atmosferës së Tokës (pra kufiri i sipërm i atmosferës). Ajo shtrihet nga eksobase, i cili ndodhet në krye të termosferës në një lartësi prej rreth 700 km mbi nivelin e detit, me rreth 10.000 km. Kjo shtresë është i përbërë kryesisht nga hidrogjen me densitet shumë të ulët, helium dhe disa molekula të rënda përfshirë azot, oksigjen dhe dioksid karboni.

1.3 Përbërja kimike e atmosferës

Përbërja fillestare atmosferike është e lidhur në përgjithësi me kiminë dhe temperaturën e mjegullnajave lokale diellore gjatë formimit planetar dhe ikjes së mëvonshme të gazeve të brendshme.

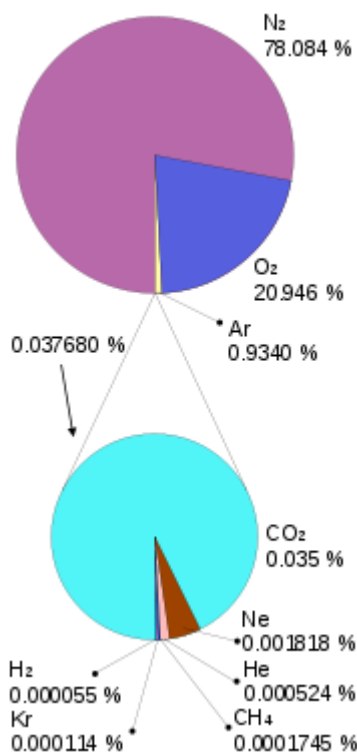


Figura 1.3 Përbërja kimike e atmosferës.

Më shumë se $\frac{3}{4}$ e atmosferës është e përbërë nga azoti dhe shumica e pjesës tjetër nga oksigjeni. Megjithatë 1% e atmosferës ka një përzierje të dioksidit të karbonit, argonit, avullit të ujit. Avujt e ujit përbëjnë rreth 0.25% të masës së atmosferës. Përqendrimi i avullit të ujit (një gaz serë) ndryshon në mënyrë të konsiderueshme nga rreth 10 ppm/v në pjesët më të ftohta të atmosferës dhe përqendrimit e gazeve të tjera atmosferike janë dhënë në mënyrë tipike për ajër të thatë pa avujt e ujit. ^[55] Pjesa e mbetur i referohet gazeve të quajtura si gaze gjurmë, ^[2] ndër të cilat janë gazet serrë si dioksidi i karbonit, metani, oksid azoti, dhe ozoni, që jo vetëm prodhojnë karakteristikat e rëndësishme të motit, të tilla si, retë dhe shiu, por gjithashtu kanë ndikim të konsiderueshëm në klimën e përgjithëshme të Tokës, nëpërmjet mekanizmave të tillë si efekti serrë dhe ngrohja globale. Përqendrimi i CO₂ dhe CH₄ ndryshojnë sipas sezonit dhe vendit.

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I
LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

Tabela 1.1 Përmbajtja mesatare e përbërësve të atmosferës. ^[32]

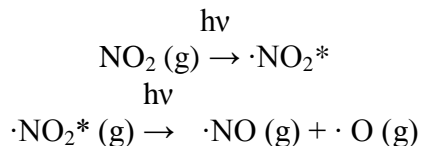
Elementët	Përmbajtja mesatare (ppm/v dhe %)
Azot (N₂)	780,840 ppmv (78.084%)
Oksigjen (O₂)	209,460 ppmv (20.946%)
Argon (Ar)	9,340 ppmv (0.9340%)
Dioksid Karboni (CO₂)	397 ppmv (0.0397%)
Neon (Ne)	18.18 ppmv (0.001818%)
Helium (He)	5.24 ppmv (0.000524%)
Metan (CH₄)	1.79 ppmv (0.000179%)
Kripton (Kr)	1.14 ppmv (0.000114%)
Hidrogen (H₂)	0.55 ppmv (0.000055%)
Oksid Azoti (N₂O)	0.325 ppmv (0.0000325%)
Oksid Karboni (CO)	0.1 ppmv (0.00001%)
Ksenon (Xe)	0.09 ppmv (9×10^{-6} %) (0.000009%)
Ozon (O₃)	0.0 to 0.07 ppmv (0 to 7×10^{-6} %)
Dioksid Azoti (NO₂)	0.02 ppmv (2×10^{-6} %) (0.000002%)
Jod (I₂)	0.01 ppmv (1×10^{-6} %) (0.000001%)
Avulli i ujit	Zakonisht përbën 0.25%

1.4 Tipet e reaksioneve kimikë në atmosferë

Molekulat në atmosferë janë vazhdimisht duke lëvizur dhe përplasur me njëra-tjetrën, siç përshkruhet nga teoria kinetike-molekulare. Atmosfera është gjithashtu e ndriçuar vazhdimisht gjatë orëve të ditës. Si rezultat, thithja e energjisë së dritës nga molekulat atmosferike mund të shkaktojë **reaksione fotokimikë**, reaksione që nuk mund të ndodhin në temperatura normale atmosferike në mungesë të dritës.

Reaksione të tilla luajnë një rol të rëndësishëm në përcaktimin e përbërjes së atmosferës dhe vetë fatin e specieve kimike të shumta që kontribuojnë në ndotjen e ajrit.

Dioksidi i azotit, NO₂, është një nga speciet më aktivë në atmosfera. Kur një molekulë NO₂ thith një foton të dritës me energji hv, molekula është ngritur në një nivel më të lartë të energjisë, dhe bëhet një molekulë elektronikisht e ngacmuar. Molekula e ngacmuar, mund të lëshojë shpejt një foton të dritës, ose energji duke këputur lidhjen NO dhe duke formuar një molekulë monoksid azotit (NO) dhe një atom oksigjen (O).

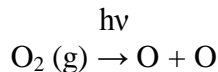


Të dy NO dhe O janë radikale të lira, sepse ato kanë një ose më shumë elektrone të paçiftëzuara që shënohen me pikë.

Fotodisocijimi është një tjetër mekanizëm i formimit të radikaleve, në të cilin një molekulë thith një foton ultravjollcë dhe prodhon dy radikale të lira si produkte. Oksigjeni molekular mund të fotodisocijohet për të formuar dy atome oksigjen.

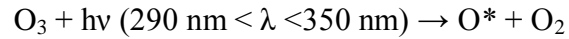
Disa nga radikalet e lira, të tilla si një atom oksigjeni, reagojnë me një atom ose molekulë tjetër pothuajse menjëherë. Të tjerët, të tilla si një molekulë NO₂ nuk janë aq reaktivë dhe janë të qëndrueshme mjaftueshëm për të ekzistuar për një kohë disi më të gjatë.

Shumica janë radikalët tepër reaktive dhe jetëshkurtër. ^[35]

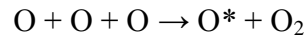


Vlera maksimale e gjatësisë së valës së rrezatimit elektromagnetik që mund të shkaktojë disocijimin e oksigjenit në atome mund të njehsohet nga energjia e lidhjes së molekulës dhe ajo rezulton 242nm. Oksigjeni atomik është i qëndrueshëm në shtresat më të larta të atmosferës kryesisht në termosferë, sepse nuk mund të ndodhin goditjet treshe të cilat janë të nevojshme për reaksionet e oksigjenit atomik, për shkak të përqendrimeve shumë të ulta të gazeve në këto shtresa. Oksigjeni atomik në atmosferë mund të ndodhet në gjendjen bazë dhe në gjendje të eksituar. Oksigjeni atomik në gjendje të eksituar fitohet nga fotodisocijimi i ozonit nën veprimin e rrezatimeve me valë 290 nm < λ < 350 nm sipas reaksionit:

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I
LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**



ose nga reaksioni me energji të lartë



Oksigjeni atomik në gjendje të eksituar emeton rrezatime në gjatësi vale 636 nm, 630 nm, dhe 558 nm si dhe një rrezatim të fuqishëm në zonën IK. Këto rrezatime janë shkak i ndriçimit të vazhdueshëm i cili rrethon atmosferën e Tokës. ^[8]

KAPITULLI 2

OZONI

2.1 Ozoni në shtresat e larta të atmosferës

Në stratosferë 18-48 km larg sipërfaqes së Tokës, ozoni formon një shtresë delikate dhe shumë të rëndësishme për jetën sa vetë oksigjeni. Kjo shtresë e ozonit e mbron sipërfaqen e Tokës nga rrezet e dëmshme ultraviole të diellit dhe vepron si filtër mbrojtës duke penguar me efikasitet pothuajse të gjitha rrezet e dëmshme ultraviole të diellit (UV-B) që mbërrijnë në Tokë. ^[11]

Rrezatimi UV-B është rrezatim me energji të lartë, me origjinë nga dielli dhe me impakt negativ në shëndetin human dhe në mjedis. Nëqoftëse shtresa e ozonit do të zhduket, rrezatimet ultraviole të diellit do të sterilizojnë sipërfaqen e globit, duke zhdukur pothuajse jetën e të gjithë ekosistemeve në tokë.

Shtresa e ozonit është një term i përdorur për të treguar praninë e molekulave të ozonit në stratosferë. Shtresa e ozonit shtrihet përrreth globit tokësor dhe është e shpërndarë aq hollë në 35 km stratosferë sa që po të mblidhet e gjitha bashkë do të formonte një brez rreth Tokës jo më të trashë se shualli i një këpucë (rreth 3mm)

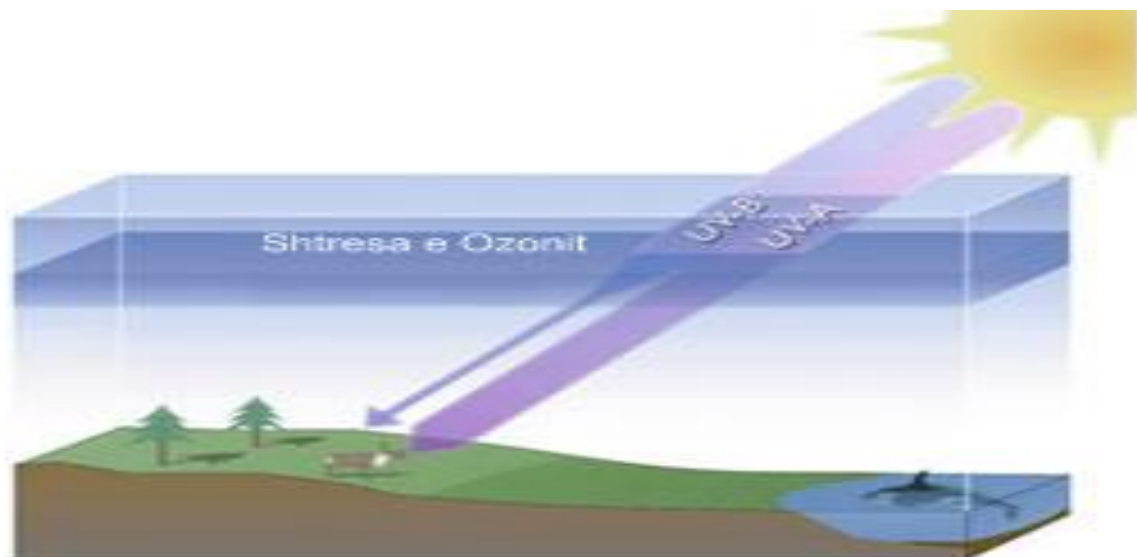


Figura 2.1 Ndikimi i Ozonit në absorbimin e rrezatimit UV në atmosferë.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

Intensiteti i rrezatimit UV i cili arrin në sipërfaqen e Tokës nuk është i njëjtë për të gjitha gjatësitë e valëve. Rrezatimi ultraviolet është pjesë nga spektri elektromagnetik midis 100 dhe 400nm, që sipas efekteve biologjike është i ndarë në tre komponentë UV-A, UV-B dhe UV-C. Për shkak të absorbimit nga shtresa e ozonit, rrezet UV me gjatësi vale më të shkurtër se 290nm (te klasifikuara si rreze UV-C) në sipërfaqen e Tokës janë me intensitet të vogël. Për rrezet e mesme UV-B (290-320 nm) absorbimi i ozonit është i konsiderueshëm dhe llogariten si pjesa më e dëmshme e spektrit për njerëzit dhe për të gjitha format e tjera të jetës në Tokë. Rrezet UV-A (320-400nm) janë shumë pak të absorbueshme nga shtresa e ozonit dhe pothuajse arrijnë tërësisht në sipërfaqen e Tokës dhe janë përgjegjëse për plakjen e lëkurës së njerëzve dhe për shkatërrimin e plastikës dhe ngjyrave. Me zvogëlimin e ozonit në atmosferën e Tokës intensiteti relativ i rrezeve UV-B shtohet në mënyrë të shpejtë. Kjo është forma më e rrezikshme e rrezatimit ultraviolet që mund të arrijë në sipërfaqen e Tokës.

Çdo shkatërrim (zvogëlim apo hollim) i bërë në shtresën e ozonit do të çojë në rritjen e rrezatimit të dëmshëm UV-B. Rritje të këtij radiacioni janë vëzhguar në zonat ku është konstatuar konsum i ozonit. ^[11]

Shkatërrimi i ozonit atmosferik përkeqëson ndotjen fotokimike në troposferë duke rezultuar me rritje të ozonit në sipërfaqen e Tokës ku ai është i padëshiruar. Toka, si rrjedhim dhe banorët e saj janë të mbrojtur nga shtresa e ozonit, prandaj është e domosdoshme marrja e masave për mbrojtjen e shtresës delikate të ozonit.

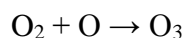
2.1.1 Formimi i Ozonit

Përsa i përket përbërjes kimike, ozoni është një formë e oksigjenit me tre atome në vend të dy atomeve që ka normalisht oksigjeni. Ozoni është gaz me ngjyrë blu dhe me erë shpuese.

Molekulat e ozonit krijohen dhe shkatërrohen vazhdimisht nga proceset natyrore atmosferike. Rrezatimi ultraviolet i diellit i ndan molekulat e oksigjenit në atome të cilat më pas kombinohen me molekulat e tjera të oksigjenit për të formuar ozonin. Por të njëjtat rreze ultraviolet në të njëjtën kohë shkaktojnë shkatërrimin e ozonit. Kur molekula e ozonit absorbon rrezatimin ultraviolet me energji të ulët, ajo zërthehet në molekula të oksigjenit dhe atom oksigjen. Oksigjeni prodhohet në atmosferë nga reaksioni i fotolizës diellore të molekulës së oksigjenit nga absorbimi i rrezatimit në $\lambda < 242,4 \text{ nm}$ (që vërehet kryesisht në lartësinë mbi 30 km) ^[3]



Oksigjeni atomik hyn në formimin e ozonit



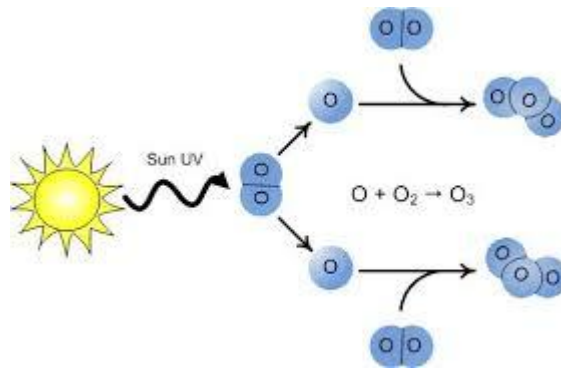


Figura 2.2 Reaksioni i formimit të ozonit në stratosferë.

Dukuritë natyrore e rregullojnë bilancin e ozonit në stratosferë. Ozoni formohet dhe zërthehet, por sasia e tij e përgjithshme mbetet e njëjtë.

Ozoni është një gaz i paqëndrueshëm dhe lehtësisht mund të shkatërrohet nga komponimet natyrore që përmbajnë hidrogjen, azot dhe klor.

Për herë të parë ozoni u zbulua në vitin 1839 nga C.F.Schonbein gjatë observimit të shkarkesave elektrike, ndërsa në vitin 1850 u zbulua që ozoni ishte pjesë e atmosferës. Eksperimentet e mëvonshme treguan që ozoni ka aftësi të madhe absorbuese të rrezatimit ultraviolet. Në vitin 1913 u dëshmuar që pjesa më e madhe e ozonit në atmosferë ishte e lokalizuar në stratosferë.

Që nga viti 1920 ozoni filloi të matet nga sipërfaqja e Tokës ku në shumë vende të botës shkencëtarët vendosën instrumente për të matur vlerën e rrezatimit ultraviolet që depërtonte nëpër atmosferë. Kurse G.M.B.Dobson perfeksionoi një instrument për të monitoruar nga ana sasiore ozonin në atmosferë.

Matjet e bëra edhe pse të dobishme nuk jepnin pasqyrën e duhur për përqendrimet globale të ozonit. Sot observatori i TOMS-it bën matje ditore të gjendjes së shtresës së ozonit mbi polin e veriut dhe te jugut, në tërë rruzullin tokësor (ozonin global), ekspozimin UV në vende të caktuara.

2.2 Hollimi i shtresës së Ozonit

Shqetësimet e para të mëdha të shprehura nga shkencëtarët, përse i përket rrallimit të shtresës së ozonit të shkaktuar nga CFC, filluan që në vitin 1974, kur James Lovelock zbuloi praninë e këtyre substancave në atmosferë në të gjithë gjerësinë gjeografike.

Ky fenomen ishte zbuluar nga fundi i viteve 70 gjatë vëzhgimeve të bëra nga SHBA me ndihmën e satelitit. Megjithatë, këto rezultate të papritura ishin përjashtuar mbasi u mendua se i përkisnin gabimit të matjes së instrumentave. Dyshohej për CFC, por se pikërisht ato ishin shkaku i vërtetë i konsumit të ozonit, akoma nuk dihej.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

Më vonë kërkimet e Sherw Rowland dhe Mario Molina (të cilët u vlerësuan më 1995 me çmimin Nobel për kiminë dhe çmimin e ozonit nga UNEP), çuan në zbulimin e mekanizmit të procesit të konsumit të shtresës së ozonit, duke njohur me detaje proceset që favorizojnë shpërndarjen dhe shpërbërjen e CFC në stratosferë, të cilat çojnë në shpërbërjen e molekulave të ozonit.

Megjithëse në fillim kjo hipotezë u kundërshtua, sasitë e konsiderueshme të CFC të përdorura në të gjithë botën dhe rritja e përmbajtjes së tyre mjaftoi për të kërkuar marrjen e masave urgjente.

Në vitin 1985 u publikuan përfundimet e një studimi britanik mbi Antarktidë i drejtuar nga M. Joe Farman, që bënte fjalë për "vrime në shtresën e ozonit" duke zbuluar një ulje të konsiderueshme të përqendrimit të ozonit sipër Antarktidës në stinën e pranverës.

Në mars të vitit 1988 doli raporti i grupit të ngarkuar për studimin e ndryshimeve të ozonit gjatë ekspeditave të kryera në vitin 1986 dhe në vitin 1987 veçanërisht nga Shtetet e Bashkuara, ku në mënyrë bindëse u vërtetua lidhja ndërmjet rralimit të shtresës së ozonit dhe CFC.

Në hemisferën jugore, çdo pranverë shfaqet një "çarje" në shtresën e ozonit mbi Antarktidë me sipërfaqe po aq të madhe sa sipërfaqja e SHBA. "Çarja" nuk është aktualisht një çarje, por një rajon në të cilin kemi një përqendrim shumë më të vogël të ozonit se sa në zonat e tjera të shtresës së stratosferës (në të cilat përqendrimi i ozonit është normal).

Atmosfera mbi Antarktidë në stinën e dimrit izolohet nga pjesa tjetër e botës nga një qarkullim natyral i erës i quajtur Vorbullë Polare. Gjatë dimrit, kur është ftohtë dhe errësirë, në stratosferë formohen retë stratosferike polare (PSC).

Klori inaktiv konvertohet në sipërfaqen e këtyre reve në forma që mund të konsumojnë shtresën e ozonit, me anën e reaksionit kimik me ozonin në prani të rrezeve të diellit. Rezultati është, që çdo pranverë kur dielli kthehet në Antarktidë, ozoni shkatërrohet me shpejtësi. "Çarja" zhduket përsëri kur stratosfera rreth Polin të Jugut ngrohet aq sa mund të shpërndajë retë polare stratosferike dhe të ndërpresë erërat që e izolojnë atë nga pjesa tjetër e globit. Ozoni pasurohet me ajër dhe më pas zhvendoset për të rimbushur shtresën e ozonit mbi Antarktidë. Ky qarkullim mund ta transportojë ajrin me ozon të konsumuar, duke e përzierë atë dhe duke holluar përqendrimin e ozonit në një vend tjetër, për këtë arsye mund të kemi ndikime në pjesën më të madhe të hemisferës jugore.

Duhet theksuar që efektet e CFC në shtresën e ozonit duket që zmadhohen nga kushtet unike meteorologjike të zonës, e cila krijon një masë izoluese ajri ekstremisht të ftohtë rreth Polin të Jugut.

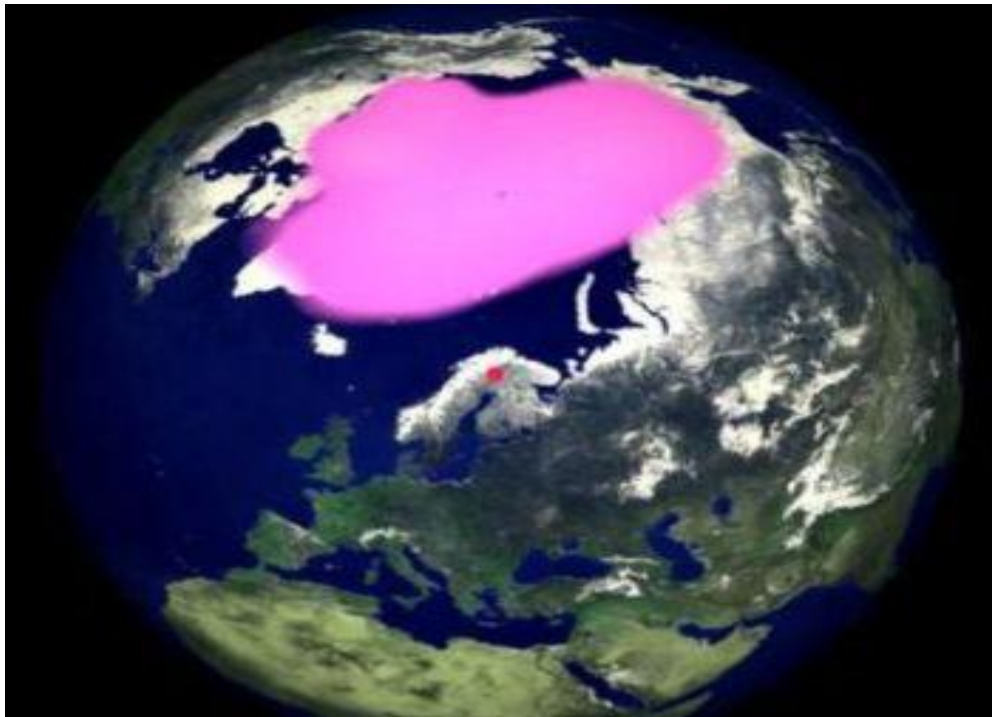


Figura 2.3 Pamje e hollimit të shtresës së ozonit në hemisferën jugore.

Në vitet 1992 dhe 1993 niveli i ozonit në hemisferën jugore kishte rënë aq shumë sa u vu re "çarja" më e madhe e konstatuar deri tani në shtresën e ozonit.

Përqendrimi i ozonit mbi Antarktidë ishte zvogëluar me rreth 70% kundrejt përqendrimit normal gjatë viteve 1970-1990. Shkencëtarët kanë zbuluar zvogëlim të përqendrimit global të ozonit mbi të gjithë globin, veçanërisht hollimi është konstatuar midis gjatësive 15 dhe 30 km, ku dhe ndodhet normalisht sasia më e madhe e ozonit.

Reduktime të shtresës së ozonit u vyunë re dhe në hemisferën veriore megjithëse nuk u konstatuan të çara, për shkak të faktorëve metereologjikë.

Megjithatë, në Janar të 1993, sasia e ozonit në rajonin verior me gjerësi gjeografike 45/46 ishte 12% deri 15% nën normalen. Gjatë periudhës Shkurt-Qershor 1993, mbi Amerikën e Veriut dhe Evropë u vu re një reduktim mesatarisht me rreth 15% i shtresës së ozonit me një reduktim maksimal prej 25% të matur në të dy hemisferat veriore dhe jugore.

Këto janë dhe vlerat më të ulta të përmbajtjes së ozonit në përmasa globale.

2.2.1 Mekanizmi i hollimit të shtresës së ozonit

Me konsensus global mbështetet teoria, që klori në përbërjen e kimikateve të prodhuara nga njeriu dhe të emetuara në atmosferë është përgjegjës për konsumimin e ozonit në stratosferë. Pjesa më e madhe e këtyre komponimeve janë CFC (klorfluorkarbonet), hidroklorfluorkarbonet. Struktura e qëndrueshme e këtyre kimikateve, kaq të vlefshme në tokë, i bën ato të afta të atakojnë shtresën e ozonit. Të pa ndryshuara ato ngjiten lart në stratosferë, ku rrezet intensive UV-C shkatërrojnë lidhjet e tyre kimike, duke çliruar

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

klorin i cili shkëput një atom oksigjen nga molekula e ozonit, duke formuar ClO (oksid klori) dhe oksigjen normal.

Në figurën 2.3 ilustron mekanizmin e shkatërrimit të ozonit nga fluorklorokarbonet (CFC-12) dhe halonet (halon1211)

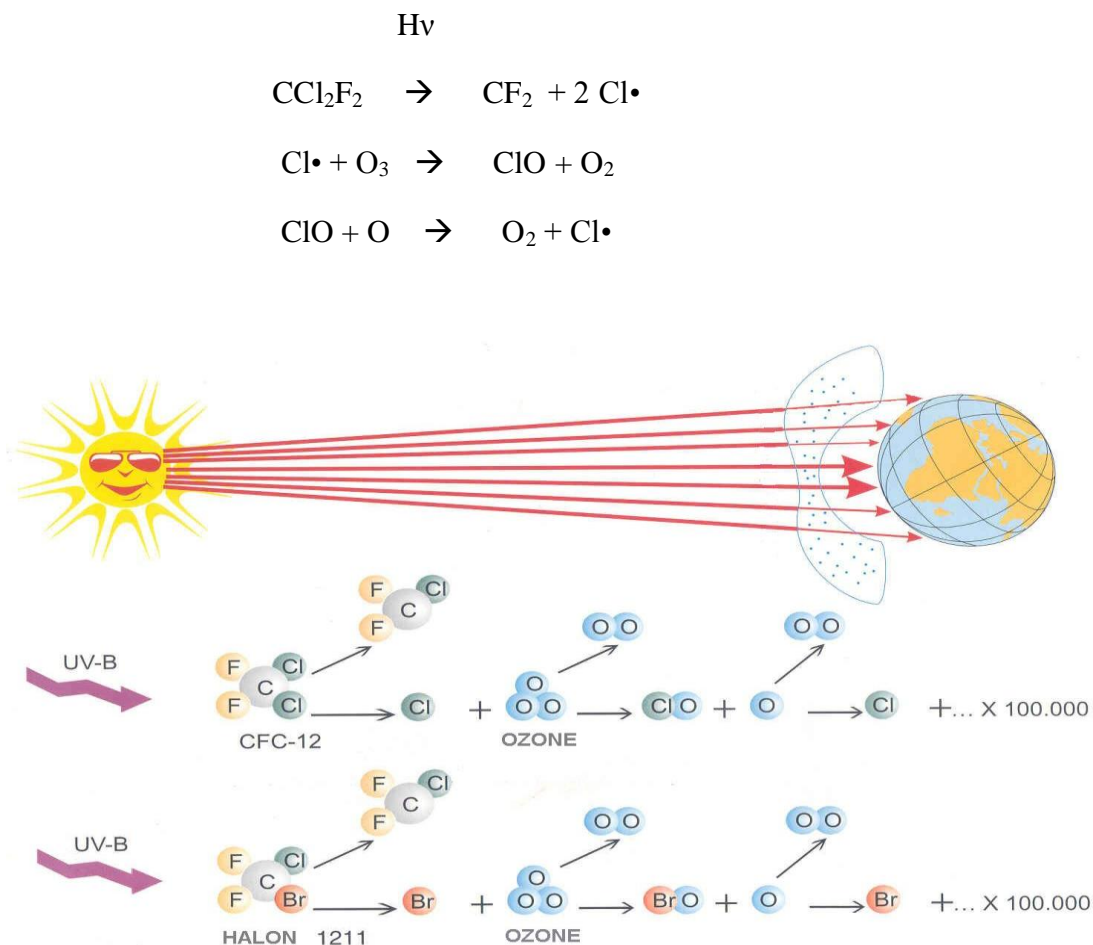


Figura 2.4 Mekanizmi i shkatërrimit të ozonit nga fluorklorokarbonet dhe halonet.

Në këtë mënyrë klori vepron si katalizator, duke e kryer këtë shkatërrim pa pësuar asnjë ndryshim të qëndrueshëm në veten e tij, kështu ai mund të vazhdojë të veprojë duke përsëritur procesin. Në këtë mënyrë atomet e klorit apo të bromit që lirohen bëhen pjesë e reaksionit zinxhir si rezultat i të cilit një atom i klorit apo i bromit mund të shkatërrojë 100.000 molekula të ozonit. Çdo molekulë CFC shkatërron mijëra e mijëra molekula ozoni, duke zhvendosur fuqishëm bilancin natyror. Klori i CFC është evidentuar si shkak parësor në lidhje me konsumimin e shtresës së ozonit. CFC janë komponime të qëndrueshme dhe jetëgjatësia e tyre në atmosferë është mjaft e lartë. Duke qenë kimikisht inerte ato mund të qëndrojnë në atmosferë për 40 deri në 150 vjet që varet nga vetitë e substancës. Më të rrezikshmet nga këto kimikate janë cilësuar CFC-11 të cilat qëndrojnë të pandryshuara për 50 vjet në atmosferë, CFC-12 me jetëgjatësi 102 vjet dhe CFC-113

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

me jetëgjatësi për 85 vjet në atmosferë. Për këtë arsye, këto kimikate kur emetohen në atmosferë, do të influencojnë në konsumimin e ozonit për një periudhë të gjatë në vazhdim. Ozoni në stratosferë sot shkatërrohet nga CFC, të cilat janë çliruar në atmosferë para shumë vitesh. ^[51]

2.3 Pasojat nga hollimi i shtresës së ozonit

Shtresa e ozonit është vitale për jetën në sipërfaqen e planetit tonë. Pa efektin mbrojtës, të absorbimit të rrezatimit UV të diellit nga ozoni, jeta në Tokë nuk do të zhvillohej në këtë drejtim. Shtresa e ozonit na mbron nga efektet e dëmshme të disa gjatësive valësh të rrezeve UV diellore.

Rrezet UV gjenden në anën e majtë të spektrit të dukshëm që është i ndarë në tre komponentë (UV-A, UV-B dhe UV-C).

UV-B është forma më e rrezikshme e rrezatimit ultraviolet që mund të arrijë në sipërfaqen e tokës, por edhe UV-A paraqet një farë rreziku gjatë ekspozimit me të gjatë në diell. Çdo shkatërrim (zvogëlim apo hollim) i bërë në shtresën e ozonit do të çojë në rritjen e rrezatimit UV-B. Intensiteti i rrezeve UV-B si pjesë e spektrit të rrezatimit diellor nuk ndryshon, por më pak ozon do të thotë më pak mbrojtje, si rrjedhojë dhe më shumë rreze UV-B që arrijnë sipërfaqen e tokës.

Studimet kanë treguar se në Antarktidë vlera e rrezeve UV-B e matur në sipërfaqe dyfishohet në periudhën kur "çarja" e ozonit është me e madhe. Studimet e tjera e vërtetojnë lidhjen midis ozonit të reduktuar me nivelin e rritur të rrezeve UV-B gjatë disa viteve të fundit.

Çdo rritje e rrezatimit UV-B që shfaqet në sipërfaqen e tokës ka potencial të shkaktojë rreze të konsiderueshme për mjedisin dhe jetën në Tokë.

Hollimi i shtresës së ozonit sjell shtimin e rrezatimit ultraviolet, nga i cili mund të rezultojnë dëme serioze për të gjitha organizmat e gjalla. Serioziteti i situatës argumentohet me faktin që për çdo konsum ozoni me 1 % kemi rritje me mbi 2 % të ekspozimit kundrejt rrezatimit ultraviolet.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

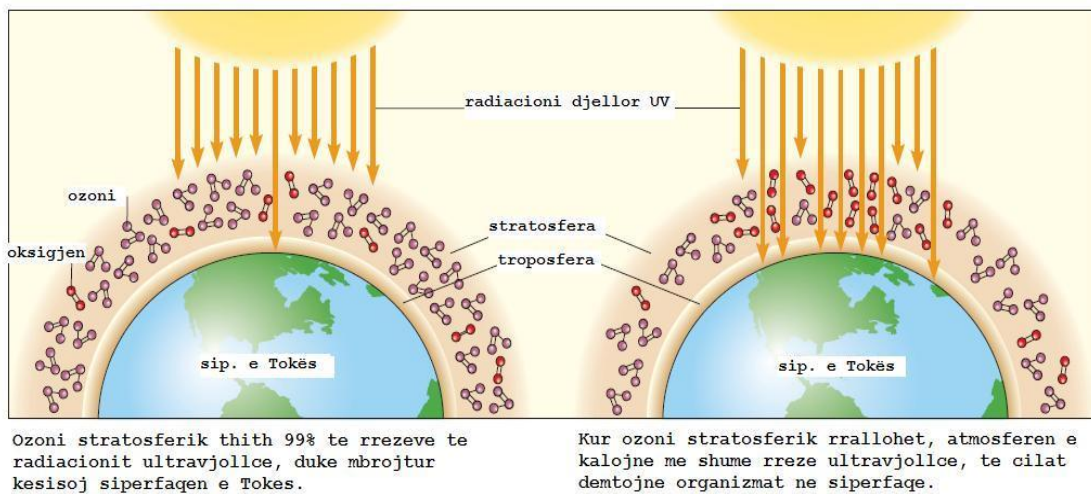


Figura 2.5 Lidhja midis hollimit të shtresës së ozonit dhe rrezatimit ultraviolet.

Rritje të kancerit të lëkurës, kataraktet e syve, dhe dobësimi i sistemit imunitar janë efekte serioze që vijnë si rezultat i konsumimit të shtresës së ozonit dhe rritjes së nivelit të rrezatimit ultraviolet. Një studim i kohëve të fundit zbulon se njerëzit që jetojnë më afër ekuatorit, si rrjedhim më të ekspozuar kundrejt rrezeve direkte të diellit, kanë më shumë probleme me shëndetin. ^[12]

2.3.1 Kanceri i lëkurës

Studimet laboratorike dhe epidemiologjike kanë treguar se rrezet UV-B shkaktojnë kancer të lëkurës "melanoma" malinj dhe jo malinjë. Në zhvillimin e kancerit melanom malinj luajnë rol si rrezet UVA dhe rrezet UV-B. ^[39] Një studim tregoi se një rritje prej 10% në rrezatimin UV- B u shoqërua me një rritje 19% të melanomas për burrat dhe 16% për gratë. ^[6]

Një studim i njerëzve në Punta Arenas, në pjesën jugore të Kilit, tregoi se një rritje prej 10% në rrezatimin UV- B u shoqërua me një rritje 56% të melanomës malinje dhe një rritje 46% në melanomën jo malinje. ^[1] Melanoma malinje paraqitet tek njerëzit me moshë më të re dhe në vende të cilat nuk kanë qenë aq të ekspozuara në diell. Kjo tendencë paraqitet tek ato grupe njerëzish të cilët kanë kaluar më shumë kohë jashtë në diell.

Më i përhapur është kanceri melanom jo malinj i cili ka prekur rreth gjysmë milion njerëz në Shtetet e Bashkuara. Kur kapen shpejt, këto sëmundje janë të qëndrueshme dhe shkaktojnë shumë pak vdekje të parakohshme. Lidhshmëria e shfaqjes së kancerit jo melanom në lëkurë me kohën e ekspozimit në diell është e dokumentuar. Ky lloj kanceri paraqitet tek njerëzit e moshës 70-80 vjeçare në vende të cilat kanë qenë më shumë të ekspozuar në diell p.sh. në duar dhe fytyrë.

Sipas disa vlerësimeve të bëra rezulton një rritje me 26% të kancerit jo malinj tek njerëzit me lëkurë të bardhë, për ulje të nivelit të ozonit me 10%. Kurse melanoma malinje edhe

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

pse është më pak e përhapur dhe prek më pak njerëz, është më agresive dhe rezultojnë rreth 5.000 vdekje në vit.

Në qoftë se do të vazhdonte i njëjti përdorim i CFC, do të kishim një rritje të këtyre rasteve në 154 milion dhe rezultate me vdekje 3.2 milion njerëz.

Në Australi (afër territorit Antarktik Australian) ku problemet e ozonit kanë lindur prej disa vitesh është vërejtur një numër më i madh i rasteve të kancerit në lëkurë për shkak të rritjes së rrezatimit UV. Ky "alarm i ozonit" është shoqëruar me paralajmërimet për mbajtjen e syzeve të diellit dhe mbrojtjen nga dielli.



Figura 2.6 Kanceri i lëkurës, një pasojë e hollimit të shtresës së ozonit. ^[29]

2.3.2 Kataraktet e syve

Kataraktet janë re që formohen në lentet e syve, duke kufizuar shikimin. Katarakti i syrit është mjegullimi i pjesshëm ose i tërësishëm i thjerrës dhe paraqet shkakun më të madh të verbërisë në botë. Edhe pse ky çrregullim vjen nga faktorë të ndryshëm, faktet tregojnë se shkak është dhe rritja e ekspozimit ndaj rrezatimit ultraviolet.

Rrezet UV stimulojnë mjegullimin e thjerrës së syrit, që do të thotë se katarakti i syrit fillon të zhvillohet që në moshë të hershme. Simptomat e këtij infektimi janë skuqja, ndjeshmëria në dritë, të lotuarit e shtuar dhe dhimbje. Simptomat paraqiten 3-12 orë pas ekspozimit në rrezet ultraviolet. Falë rigjenerimit të shpejtë të qelizave të syve, simptomat zhduken shpejt. Ekspozimi afatgjatë UV mund të shkaktojë dëmtime të përhershme të kornesës. ^[10] Dëmtimet me kalimin e kohës e dobësojnë të parit. Në qoftë se nuk operohet me kohë, atëherë shkaktohet verbëria. Tek njeriu i rritur rrezet pjesërisht absorbohen në thjerrën e syrit, kurse tek fëmijët kjo kalon nëpër thjerrë dhe depërton në pjesën e prapme të syrit. Për këtë arsye, syri i fëmijës duhet të mbrohet nga rrezet e forta diellore.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

Katarakti dhe verbëria janë sëmundjet më të shpeshta të syve që janë të lidhura më konsumin e mëtejshëm të ozonit dhe rritjen e nivelit të rrezeve UV-B.

Gjatë ekspozimit të shtuar të rrezatimit UV për shkak të hollimit të ozonit pritet të rritet numri i njerëzve me katarakt. Rënie prej 1% e ozonit në stratosferë mund të rezultojë me 100.000-150.000 raste të verbërisë për shkak të kataraktit në tërë botën. ^[47]

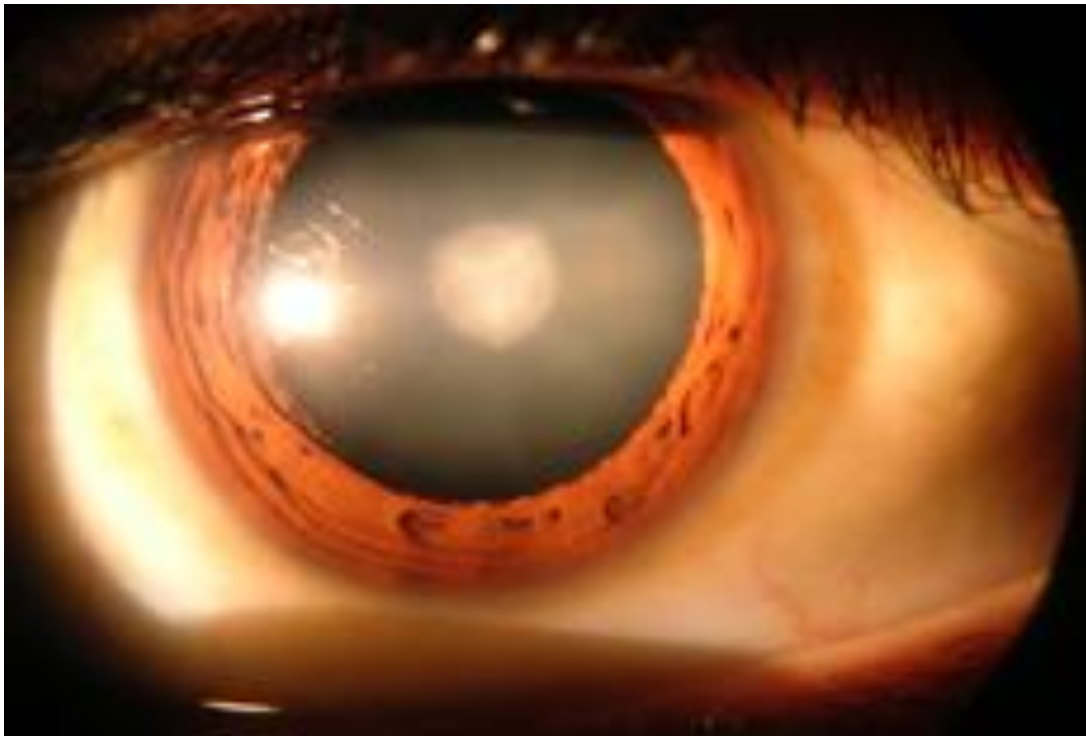


Figura 2.7 Katarakti i syrit, një pasojë e hollimit të shtresës së ozonit.

2.3.3 Sistemi imunitar

Studimet e fundit tregojnë, se rritja e ekspozimit ndaj rrezatimit ultraviolet dobëson aftësinë e sistemit imunitar për të luftuar disa sëmundje. Herpes simplex dhe leishmaniasis, sëmundje parazitare të përhapura në tropik, mendohet se avancojnë si rezultat i rritjes së rrezatimit ultraviolet.

Gjithashtu ekspozimi i tepruar në UV-B mund të zvogëlojë aftësinë e organizmit për të luftuar me sëmundjet, në drejtim të shkaktimit të kancerit apo çrregullimeve të shumta në sy. Rrezet UV-B ndikojnë në sistemin imun, pa marrë parasysh ngjyrën e lëkurës, duke e ndihmuar tumorin të lëshojë rrënjë dhe të zgjerohet. Rrezet ultraviolet duke ndikuar në sistemin imun shkaktojnë edhe alergjitë e lëkurës. Në rastin kur lëkura i ekspozohet tejmasë rrezatimit ultraviolet, aktiviteti i ruazave të bardha të gjakut për të formuar antitrupta, zvogëlohet. Këto efekte nuk janë të kufizuara vetëm në atë pjesë të lëkurës e cila ka qenë e ekspozuar në diell, por gjithashtu mund të paraqitet edhe në pjesët e mbrojtura të lëkurës dhe në gjithë sistemin imun. Si rezultat i kësaj, organizmi nuk arin të prodhojë antitrupta të duhur për t'u mbrojtur nga sëmundjet e shumta.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

Ky dobësim i sistemit imun mund të nxisë zhvillimin e kancerit në lëkurë dhe ti përkeqësojë sëmundjet infektive të shkaktuara nga bakteriet, viruset ose parazitët tropik. Gjithashtu, ky rrezatim mund të aktivizojë viruset që janë të pranishëm në lëkurë dhe mund të çojë në rritjen e sëmundjeve si: fruthi, malaria, turbekulozi dhe infektive të tjera.

Kërkimet shkencore tregojnë se djegiet nga dielli mund të keqësojnë shpërndarjen dhe funksionimin e rruazave të bardha të gjakut në luftë kundër sëmundjeve 24 orë pas ekspozimit në diell. Ekspozimi i përsëritur i rrezeve ultraviolette mund të shkaktojë dëmtime afatgjata të sistemit imun. Edhe pse janë bërë kërkime të vogla të efekteve që shkakton hollimi i shtresës së ozonit mbi sistemin imun, supozohet se hollimi i mëtejshëm i ozonit në stratosferë do të shkaktojë komplikime plotësuese shëndetësore si rezultat i zvogëlimit të aftësisë për luftë kundër sëmundjeve. ^{[50], [51]}

2.3.4 Efektet në mjedis

Bimët dhe bota ujore mund të ndikohen jo favorshëm me rritjen e ekspozimit kundrejt rrezatimit ultraviolette të shkaktuar nga hollimi i shtresës së ozonit. Testet e prodhimit të bimëve të sojës kanë treguar ulje të prodhimit mbi 29% për nivel të konsumimit të ozonit nën 25%. Më të prekshmet janë bimët e bizeleve dhe batheve, pjeprave dhe lakra. Rritja e UV-B redukton edhe cilësinë e disa llojeve perimesh si domate, patate, panxhar sheqeri dhe soja. Duket që edhe niveli i tanishëm i rrezatimit kufizon rritjen e disa bimëve. Sidoqoftë, parashikimi sasior për dëmet është e vështirë të bëhet pasi ndikojnë edhe faktorë të tjerë. Në mënyrë të ngjashme, rrezatimi UV-B ndikon edhe në jetën ujore, duke shkaktuar dëme në organizmat ujore deri në thellësi 20m në ujërat e kthjellët. Veçanërisht i dëmshëm është për krijesat e vogla si planktonin, larvat e peshqve si dhe bimët ujore. Të gjithë këto organizma bëjnë pjesë në rrjetin ushqimor detar; ulja e numrit të tyre mund të çojë në ulje të prodhimit të peshkut në zinxhirin ushqimor. Kërkimet tashmë dëshmojnë se ekosistemi ujor është nën ndikimin e rrezatimit UV-B në disa zona dhe se rritja e rrezatimit UV-B mund të ketë efekte të dëmshme serioze. Vendet që e kanë peshkun burim të rëndësishëm ushqimor mund të preken seriozisht. Në të njëjtën kohë, ulja e numrit të fitoplanktonëve detare do të çojë në zvogëlimin e aftësisë së oqeanëve për të pastruar dioksidin e karbonit, si rezultat kemi rritje të dioksidit të karbonit në atmosferë dhe si pasojë ngrohjen globale. ^{[50], [51]}

2.3.5 Ndikime të tjera

Hollimi i ozonit kontribon në shkatërimin më të shpejtë të shumë materialeve. Materialet që përdoren në ndërtesat, bojrat për lyerje, ambalazhet dhe substancat e tjera mund të degradohen nga veprimi i rrezatimit UV-B. Në këto materiale bëjnë pjesë PVC, me përdorime të dobishme në profilet dhe parvazet e dritareve dhe dyerve, gypave dhe ullukeve etj. najloni dhe poliesteri. Polimerët sintetik, biopolimerët natyror si dhe materialet e tjera dëmtohen nga rrezatimi UV-B diellor.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

Plastikat dhe materialet e tjera që përdoren në mjediset e jashtme kanë më shumë mundësi të dëmtohen, dhe dëmi do të jetë më i madh në zonat tropikale, ku degradimi favorizohet nga temperaturat e larta dhe nivelet e larta të rrezeve të diellit.

Rrezet UV-B me gjatësi më të shkurtër valësh, janë përgjegjëse për foto-dëmtimet si humbja e ngjyrës dhe itergritetit mekanik të polimerëve të ekspozuar në dritën diellore.

Konsumimi i ozonit në stratosferë mund të rëndojë ndotjen fotokimike në troposfere duke shtuar katalizatorët fotoaktive, të cilët përshpejtojnë formimin e ozonit në sipërfaqen e Tokës, aty ku ai nuk është i dëshiruar.

Ndotja fotokimike shfaqet kryesisht në ato qytete ku tymrat e shkarkuar dhe shkarkimet industriale janë në përqendrimet e tyre më të larta. Kjo jo vetëm që ndikon në shëndetin e njeriut por ajo ka potencial që të demtojë të mbjellat, ekosistemet dhe materialet nga të cilat ne kemi varësi.

Hollimi i ozonit në përgjithësi çon në ftohje të stratosferës, e cila çon në ndryshimin e ererave stratosferike dhe kjo mund të çojë në ndryshimin global ose lokal të motit. Vet ozoni ka forcë radioaktive, domethënë ai është gaz me efektin serrë. Uljet e nivelit të ozonit do të çojnë në uljen e ngrohjes globale. ^{[50],[51]}

2.4 Ngrohja Globale

Siç edhe e kemi përmendur, atmosfera e tokës ka një funksion jetësor. Krahas veprimit si mburojë ndaj rrezatimit UV, ajo mban relativisht të pandryshuar temperaturën në sipërfaqen e Tokës.

Temperatura e Tokës është ruajtur e pandryshuar nga një ekuilibër midis ngrohjes nga rrezatimi diellor që vjen nga hapësira, dhe ftohjes nga rrezatimi infra të kuqe të emetuara nga sipërfaqja e ngrohtë e Tokës. Dielli është burimi i vetëm i jashtëm i ngrohjes së Tokës. 71 % e rrezatimit diellor që bie në planetin tonë absorbohen, pjesa tjetër reflektohet në hapësirë nga retë dhe sipërfaqja e Tokës (sidomos nga shkretëtira dhe bora). Rrezatimi i diellit që bie në Tokë është në zonën UV – VIS – IK. Pjesa më e madhe e rrezatimit UV absorbohet nga ozoni i startosferës dhe shpërhapet nga molekulat dhe grimcat e imta në shtresat e sipërme të atmosferës (për këtë arsye qielli duket me ngjyrë blu dhe drita e transmetuar me ngjyrë të kuqe). Atmosfera lejon që pjesa më e madhe e këtij rrezatimi të mbërrijë në sipërfaqen e Tokës, në të cilën ajo absorbohet. Nga ana tjetër, Toka emeton përsëri një pjesë të energjisë diellore të absorbuar, nëpërmjet tre mekanizmave:

1. Përçueshmërisë termike (me anë të goditjeve të molekulave dhe atomeve)
2. Konveksioni (me anë të lëvizjeve të masave ajrore)
3. Rrezatimi elektromagnetik

Ndonëse atmosfera është plotësisht e papërshkrueshme për rrezatimin diellor në zonën e dukshme dhe IK të afërt, ajo nuk është e tillë për rrezatimet IK, që dalin nga sipërfaqja e Tokës. Ky rrezatim absorbohet në atmosferë nga gazet gjurmë. Edhe pse të pranishëm në sasi të vogla, këto gaze veprojnë si një mbulesë, në parandalimin e emetimit të rrezatimit

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

IK direkt në hapësirë. Duke ngadalësuar lirimin e rrezatimit ftohës, këto gaze ngrohin sipërfaqen e Tokës. Gazet e atmosferës të cilat ushtrojnë këtë efekt janë quajtur "gaze serrë". GHG më të rëndësishme janë avujt e ujit, dioksidi i karbonit, ozoni, metani.

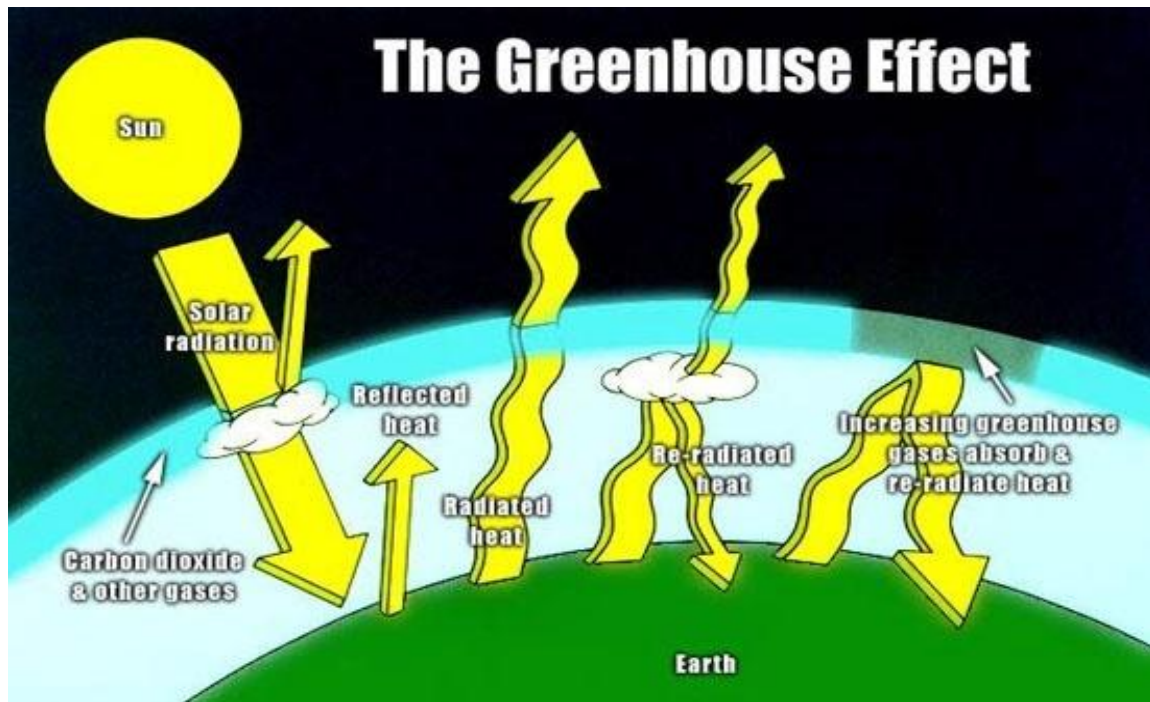


Figura 2.8 Pamje nga mekanizmi i ngrohjes globale.

Efekti serë ka ekzistuar gjithmonë duke qenë përgjegjës për mbajtjen e temperaturës së sipërfaqes së Tokës. Rritja e temperaturës së Tokës ka efekte potencialisht katastrofike, të tilla si rritjen e nivelit të detit (nga shkrija e akullnajave dhe zgjerimi i ujërave të oqeanëve), zhvendosje të zonave të prodhimit bujqësor (zonat më të ngrohta do të zhvendosen drejt poleve), rendimentet më të larta ose të ulëta bujqësore, dëmtime të ekosistemeve natyrale, futja e ujërave të kripura në basenet nëntokësore të ujërave të ëmbla, ndryshime të pakthyeshme në klimën, ndryshimet në sasinë dhe modelin e reshjeve, rritjen e frekuencës dhe intensitetit të skajshme të ngjarjeve të motit. Këto janë arsyet pse Komuniteti Ndërkombëtar ka vendosur për të kontrolluar emetimet e GHG me anë të Protokollit të Kyotos të nënshkruar në vitin 1997, i cili hyri në fuqi në vitin 2005. Në to janë vendosur Norma për pakësimin e shkarkimeve të gazeve serrë.^[8]

2.4.1 Ndikimi direkt i CFC në ngrohjen globale

Halokarbonet, midis tyre ftohësit kryesorë, absorbojnë rrezatimin IK në një gamë spektrale, ku dioksidi i karbonit dhe avujt e ujit nuk kanë veti të absorbojnë, duke shkaktuar kështu një ngrohje të atmosferë. Ndikimi i drejtpërdrejtë jepet si nga kufizimi i shkarkimeve nga sistemet e ftohjes ashtu edhe nga rikuperimi i halokarboneve.^[40]

Ndikimi i drejtpërdrejtë i ngrohjes së një molekule është proporcionale me efektin e saj absorbues të rrezatimit dhe rritet me jetën së saj atmosferike. Efekti i drejtpërdrejtë i ngrohjes globale (GWP) i një masë substancë të dhënë është produkt i GWP dhe sasisë së emisioneve. Kjo shpjegon pse dioksidi i karbonit ka një kontribut të përgjithshëm më të madh në ngrohjen globale se halokarbonet, pasi masa e përgjithshme e dioksidit të karbonit e emetuar rreth botës është shumë më e madhe se masa e halokarboneve të emetuar.^[51]

Emisionet e drejtpërdrejtë të GHG mund të ndodhin:

- Gjatë prodhimit të GHG,
- Gjatë përdorimit të tyre në produktet dhe proceset
- Në fund të jetës së tyre.

Prandaj është e nevojshme vlerësimi i emisioneve të tyre në të gjithë jetën e tyre. Vlen të përmendet se për momentin një sasi e madhe e ftohësve të halogjenizuar është në depozita (dmth CFC, HCFC dhe HFC që tashmë janë prodhuar, por ende nuk janë lëshuar në atmosferë të përfshira të tilla si në pajisjet ekzistuese, produktet dhe rezervave, etj) Është vlerësuar se në vitin 2002, shuma e përgjithshme e ftohësve (CFC dhe HCFC) ishte depozituar në frigoriferët shtëpiakë dhe arriti në 160.000ton. Pavarësisht rënies në prodhimin e CFC, banka ekzistuese e CFC, si antipiretik në të gjitha aplikimet RAC duke përfshirë edhe shkumat, është mbi 1,1 milion ton dhe prandaj themi se është një e burim i rëndësishëm i emisioneve potenciale. Depozitat e HCFC dhe HFC janë duke u rritur. Emetimin e këtyre bankave mund të japin një kontribut të rëndësishëm për ngrohjen globale në të ardhmen.

Duke qenë se jetëgjatësia e gazeve është e ndryshme nga e dioksidi i karbonit, mund të llogariten GWP të ndryshme, gjë që varet nga gjatësia e periudhës së kohës që meret në konsideratë. Jetëgjatësia e dioksidit i karbonit në atmosferë është e rendit 200 vjet; duke krahasuar një gaz me jetëgjatësi shumë të shkurtër me dioksidin i karbonit, për një periudhë të shkurtër, do të theksonte potencialin ngrohës të këtij gazi dhe do nënvlerësonte potencialin ngrohës të dioksidit të karbonit. Duke marrë një periudhë kohe 500 vjet do të theksonte efektin e dioksidit të karbonit dhe do të nënvlerësonte influencën e gazit me jetëgjatësi të shkurtër në 20 – 50 vitet e parë.

Për këtë arsye mund të marrim GWP të ndryshme në varësi të periudhës së kohës të marrë në konsideratë në literaturë. Vlerat e GWP në varësi të jetëgjatësisë së gazeve në atmosferë jepen në tabelën 2.1.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

Tabela 2.1 Vlerat e GWP në varësi të jetëgjatësisë së gazeve në atmosferë.

GWP	CO ₂	CH ₄	CFC 11	CFC 12	HCFC 22	HFC 134
20 vjet	1	63	4500	7100	4100	3200
100 vjet	1	21	3500	7300	1500	1200
500 vjet	1	9	1500	4500	510	420

Normalisht merret një kohë 100 vjet. Zëvendësimi i CFC- 12 me HFC- 134 mund të sjelli një reduktim me faktor 6 në ngrohjen globale, në qoftëse gazi emetohet. Duke përdorur GWP e gazeve së bashku me përqendrimet e pritshme të tyre rezulton skenari i ndryshimeve klimatike për njëqindvjeçarin tjetër, periudhë që paraqet gjithmonë e më shumë interes për shkencëtarët dhe politikanë në të gjithë botën.

Kontributi direkt për fat është dhënë në sajë të kufizimit të shkarkimeve si nga sistemet e ftohjes ashtu edhe nga rikuperimi i CFC.

2.4.2 Ndikimi indirekt i CFC

Kur marrim parasysh ndikimin e ngrohjes globale të pajisjeve RAC, duhet trajtuar si ndikimi "direkt" dhe ndikimi "indirekt" për shkak të konsumit të energjisë (për shembull në sistemet e ftohjes).

Ndikimi indirekt është i përfaqësuar nga emisionet e GHG që dalin nga prodhimi i energjisë elektrike (për shembull, lëndët djegëse fosile). Gjatë gjithë ciklit të jetës së pajisjeve RAC, konsumohen sasi të konsiderueshme të energjisë elektrike dhe në shumë vende, kjo është arritur kryesisht nëpërmjet djegies së lëndëve djegëse me përmbajtje të lartë të karbonit si nafta, qymyri dhe gazit.^[51]

2.4.3 Ndikimi ekuivalent total i ngrohjes glabale – TEWI

Ndikimi direkt dhe indirekt, merren të dy në konsideratë me anën e koeficientit të quajtur TEWI (Total Equivalent Warming Impact = ndikimi ekuivalent total i ngrohjes).

TEWI është shuma si vijon, e shprehur në kg CO₂:

- Sasia e CO₂ ekuivalent me GWP e një gazi që ndikon në efektin serë;
- Sasia e CO₂ e prodhuar nga konsumimi i energjisë.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

Për shembull, llogaritja e TEWI të një ftohësi shtëpiak që përmban

x kg R- 11 në instalim me poliuretan;

y kg R- 12 në sistemin ftohës;

dhe prodhon z kg CO₂ për prodhimin e energjisë elektrike.

Kemi:

$$TEWI = xGWP_{R-11} + y xGWP_{R-12} + z$$

Prioritet duhet ti jepet projektit të sistemeve termodinamike të rinj dhe mbajtja ose përmiresimi i shfrytëzimit të energjisë së tyre, duke kontribuar në zvogëlimin e ngrohjes globale.

KAPITULLI 3

PROTOKOLLET PËR SHPËTIMIN E SHTRRESËS SË OZONIT DHE DIREKTIVAT E BE

3.1 Konventa e Vjenës

Programi i Kombeve të Bashkuara për Mjedisin (UNEP) që prej krijimit të tij, ka patur në qendër të vëmendjes mbrojtjen e shtresës së ozonit. Konferenca e Kombeve të Bashkuara për Mjedisin, e organizuar në Stokholm më 1972, prej nga u formua UNEP, që në atë kohë vlerësoi dhe analizoi me seriozitet të madh çështjen e varfërimit të shtresës së ozonit. Në mars të vitit 1977 ekspertë nga 32 vende u mbledhën në Amerikë, në Uashington, dhe hartuan një plan veprimi për mbrojtjen e shtresës së ozonit. Një fushatë publike efikase çoi në marrjen e masave që ndalonin prej vitit 1978 përdorimin e CFC si agjentë përhapës aerosolësh.

Më 1980 Komuniteti European vendosi të ndalojë prodhimin e CFC-11 dhe CFC-12 dhe të zvogëlojë me 30 % ose më pak, kundrejt volumit të prodhimit në 1976, sasitë e këtyre prodhimeve të përdorura si aerosole deri në fund të vitit 1981 e më vonë. Sasitë e konsiderueshme të CFC të përdorura në të gjithë botën dhe rritja e tyre mjaftoi për të kërkuar marrjen e masave urgjente për shpëtimin e shtresës së ozonit.

Kështu në vitin 1985 përfunduan negociatat fillestare midis 43 kombeve (përfshirë dhe 16 vende në zhvillim) dhe Komuniteti European në Vjenë, që rezultuan me **Konventën e Vienës për Mbrojtjen e Shtresës së Ozonit**, e cila u nënshkrua fillimisht nga 20 vende. Konventa nuk kontrollon konsumin apo prodhimin e SOH, por bën thirrje për të marrë "masat e duhura" për të mbrojtur shtresën e ozonit dhe për të krijuar një mekanizëm ndërkombëtar për kërkim, monitorim dhe shkëmbim informacioni.

Asnjë substancë nuk u specifikua si substancë ozonholluese, por përmbajtjes së Konventës iu bashkëngjit një listë me substanca që u konsideruan si "potencialisht të dëmshme për shtresën e ozonit". Në fund të takimit, një rezolutë jo-e detyrueshme nga pikëpamja ligjore bënte thirrje për një Takim të Palëve, gjatë të cilit të punohej për një Protokoll që do të adresonte kontrollin e SOH-ve.

Kjo përbën edhe bazën për zhvillimin e Protokollit të Montrealit.

Dy muaj pas përfundimit të negociatave për Konventën e Vienës, shkencëtarët britanikë shpallën "vrimën e ozonit në Antarktidë", duke tërhequr në këtë mënyrë vëmendjen e opinionit publik për hollimin e shtresës së ozonit, gjë që çoi pastaj në fokusimin e opinionit ndërkombëtar në negociatat e Montrealit. ^[49]

3.2 Protokollit i Montrealit dhe Amendamentet e tij

Protokollit i Montrealit për substancat që hollojnë shtresën e ozonit është një traktat ndërkombëtar i projektuar për të mbrojtur shtresën e ozonit nga prodhimi e substancave të shumta që besohet të jenë përgjegjës për hollimin e saj. Rreth 60 vende (më shumë se gjysma e të cilëve nga vendet në zhvillim) si dhe shumë grupe industrialistësh, të mjedisit dhe të medias morën pjesë në negociatat e Protokollit të Montrealit. Protokollit, i cili i përfundoi negociatat më 16 shtator 1987, u nënshkrua nga 46 vende dhe reflektoi vëmendjen gjithnjë në rritje dhe shqetësimin lidhur me substancat ozonholluese të të gjithë komunitetit ndërkombëtar. PM hyri në fuqi më 1 janar 1989.

Që atëherë, ai ka pësuar shtatë rishikime, në vitin 1990 (Londër), 1991 (Nairobi), 1992 (Kopenhagë), 1993 (Bangkok), 1995 (Vienë), 1997 (Montreal) dhe 1999 (Pekin). Për shkak të miratimit të tij të gjerë dhe implementimin ai është përshëndetur si një shembull i jashtëzakonshëm i bashkëpunimit ndërkombëtar.

"Ndoshta vetëm marrëveshja më e suksesshme ndërkombëtare deri më sot ka qenë PM" ka thënë Kofi Anan.

Të dy traktatet e ozonit janë ratifikuar nga 197 shtete dhe Bashkimit Europian duke i bërë ata më traktatet e ratifikuara gjerësisht në historinë e Kombeve të Bashkuara.

Mbas 1995, 16 shtatori përkujtohet si Dita Ndërkombëtare e Mbrojtjes së Shtresës së Ozonit, për nder të një deklaratë të Asamblesë së Përgjithëshme të Kombeve të Bashkuara, që përkujton kështu çdo vit nënshkrimin e Protokollit të Montrealit.

Protokollit i Montrealit vendosi ngrirjen e niveleve të prodhimit dhe të konsumit të pesë klorofluorkarboneve më të rëndësishëm (CFC- 11; 12; 113; 114 dhe 115) për vendet e zhvilluara vetëm 6 muaj pas hyrjes në fuqi të Protokollit (domethenë prej datës 1 Korrik 1989) dhe të haloneve (halonet 1211; 1301 dhe 2402) vetëm tre vjet më vonë.

Gjithashtu Protokollit vendosi një afat për reduktimin e CFC, që deri në vitin 1998 nga vendet e zhvilluara të arrihej një reduktim prej 50%.

Afatet kohore të reduktimit siguruan nxitje të qarta për gjetjen e substancave alternative për zëvendësimin e SOH. Në këtë mënyrë, prodhuesit e CFC filluan kërkimet shkencore për gjetjen e alternativave të reja, kurse përdoruesit e CFC nga ana e tyre mund të justifikonin investimet e bëra në drejtim të sistemeve të rigjenerimit dhe riciklimit të tyre.

Protokollit kërkoi masa të forta lidhur me tregtimin e SOH. Palët në Protokoll janë të ndaluara të importojnë nga vendet jo-palë, jo vetëm substancat e kontrolluara, por edhe ato prodhime që përmbajnë substancat që kontrollohen nga PM. Këto produkte përfshijnë pajisjet frigoriferike, ato të ajrit të kondicionuar si edhe ato kundra zjarrit, qofshin këto me natyrë shtëpiake apo tregëtare. Palët gjithashtu vendosën të rishikojnë mundësinë e ndalimit edhe të importit të produkteve të prodhuara edhe kur ato nuk përmbajnë SOH që kontrollohen Protokollit.

Një nga karakteristikat e rëndësishme të Protokollit të Montrealit është fleksibiliteti i tij në lidhje me adaptimin në përputhje me saktësimet e njohurive shkencore dhe progresit teknik.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

Palët mund të vlerësojnë dhe rishikojnë kontrollin e SOH-së të paktën çdo katër vjet, për t'u siguruar që kontrolli ndërkombëtar i Protokollit reflekton arritjet shkencore më të fundit, që ndihmojnë për të kuptuar më mirë mekanizmin e hollimit të shtresës së ozonit dhe shkaktarët e këtij hollimi.

Që nga viti 1987, Palët jo vetëm janë takuar rregullisht, por çdo herë ato kanë kërkuar t'i ngushtojnë afatet kohore dhe të sjellin të tjera substanca për t'u kontrolluar nga Protokollit i Montrealit. Palët kanë shtuar kështu substanca të reja tre herë, me anë të Amendamenteve të Protokollit. ^[48]

3.2.1 Amendamenti i Londrës

Amendamenti i Londrës (1990) përfshiu: metilkloroformin, tetraklorurin e karbonit dhe një seri tjetër të CFC në numrin e substancave që duhen eliminuar dhe vendosi një mekanizëm asistence financiare dhe teknike për vendet në zhvillim. U planifikua që pesë CFC (CFC-11; -12; -113; -114; -115) dhe tre halogjenë të ndalohen në vitin 2000. Metil kloroformi të ishte nën kontroll dhe ndalimi i tij do të bëhej në 2005. ^[42]

3.2.2 Amendamenti i Kopenhagenit

Amendamenti i Kopenhagenit (1992) parashikoi eliminimin e hidroklorfluorkarboneve (HCFC), të hidrobromfluorkarboneve (HBFC) dhe të bromurit të metilit, gjithashtu dhe krijimin zyrtar të fondit që përfshin dhe mekanizmin e ngarkuar për transfertat financiare dhe teknike në favor të vendeve në zhvillim.

U ra dakort të ndalohen të gjitha CFC deri në vitin 1996, si edhe metilkloroformi dhe tetraklorurkarboni, kurse halogjenet të ndalohen deri në vitin 1994, HCFC ndalohen deri në vitin 2030. Kjo, sepse HCFC kanë potencial të vogël të hollimit të shtresës së ozonit dhe duhet të përdoren në fillim për zëvendësimin e CFC. ^[43]

3.3.3 Amendamenti i Montrealit

Amendamenti i Montrealit (1997) vendosi sistemin e liçensimit për importet dhe eksportet e substancave që ndikojnë në konsumimin e shtresës së ozonit, kjo kryesisht për të goditur tregun e paligjshëm që po zhvillohej për këto substanca. ^[44]

3.3.4 Amendamenti i Pekinit

Amendamenti i Beijing (Pekin 1999) parashikon një kalendar për eliminimin e metanit të bromkloruar, gjithashtu për prodhimin e sasisë së caktuar të HCFC, krahas rishikimit të sasisë relative të caktuar për konsum. ^[45]

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

Sanksionet e mësipërme u vendosën për vendet e zhvilluara të përfshira në PM, kurse për vendet në zhvillim, duke marrë parasysh kontributin e tyre relativisht të ulët në hollimin e shtresës së ozonit, me përdorim të ulët të SOH për frymë (0.3 kg për frymë) u përjashtuan dhe iu dha një periudhë kohe dhjetë vjeçare për ndalimin e CFC.

Në 1987 vetëm 24 vende ishin përfshirë në hartimin e Protokollit të Montrealit. Ky numër u rrit ndjeshëm që nga koha e Mbledhjes së Londrës në 1990, dhe në Dhjetor 1994, situata paraqitej e tillë që shumica e vendeve të botës kishin ratifikuar Protokollin e Montrealit, 101 në amendimin e Londrës dhe 39 në amendimin e Kopenhagenit.

Konventa e Vienës për Mbrojtjen e Shtresës së Ozonit (1985) dhe Protokollin pasardhës i Montrealit mbi Substancat Ozonholluese (1987) formojnë bazën për bashkëpunimin ndërkombëtar për mbrojtjen e shtresës së ozonit.

Që nga Maj 2000, 173 vende e kanë ratifikuar afatin kohor për të “ngrirë” dhe reduktuar konsumin e SOH. Vendet në zhvillim kanë renë dakort për të “ngrirë” pjesën më të madhe të konsumit të klorofluorokarboneve (CFC) që nga 1 Korriku 1999 bazuar në mesataren e periudhës 1995 - 1997, për të reduktuar konsumin e SOH me 50% deri në 1 Janar 2005 dhe për ti eliminuar ato brenda vitit 2010.

Marrëveshja Ndërkombëtare e Protokollit të Montrealit, që udhëheq rrugën drejt eliminimit të substancave që hollojnë shtresën e ozonit, përbën një prej historive më të suksesshme në fushën e mjedisit.

Vendet e zhvilluara kanë nxjerrë nga përdorimi klorofluorokarbonet (CFC) dhe disa kimikate të tjera me potencial të lartë të hollimit të shtresës së ozonit, me përjashtim të disa përdorimeve në shkallë të vogël. Vendet në zhvillim gjithashtu po implementojnë me sukses planet kombëtare për heqjen nga përdorimi të këtyre substancave sipas synimeve dhe afateve të tyre kohore.

3.3 Direktivat e BE

3.3.1 Direktiva e Parlamentit Evropian për substancat që hollojnë shtresën e ozonit Nr 2037/2000 (29 qershor 2000)

Direktiva 2037/2000 është një rregullore Evropiane i cili është në fuqi që nga viti 2000. Ajo ka si qëllim të saj parandalimin e emetimeve të substancat e dëmshme në atmosferë. Në fushën e ftohjes dhe ajrit të kondicionuar kjo përfshin CFC dhe HCFC, pra hidroklorfluorkarbonet plotësisht dhe pjesërisht të halogjenizuara. ^[33]

Masat më të rëndësishme për të arritur qëllimin kjo direktivë janë:

- Implementimi i Protokollit të Montrealit në vendet e KE.
- Ndalime të reja në furnizimin dhe përdorimin e CFC, halonet, 1, 1, 1 trikloretani, CTC, hidrobromfluorkarbonet dhe CBM (klorbrommetani) Këto ndalime zbatohen nga 1 tetor 2000. Ndalimet ndaj këtyre substancave të zbatohen si për materialet e pastra dhe ato të ricikluara.
- Kontroll i prodhimit, hedhjes në treg dhe përdorimit të SOH.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

- Futja e sistemit të liçensave për importet dhe eksportet e SOH.
- Njohja e personelit të cilët kanë të bëjnë me CFC / HCFC.
- Inspektimi i rregullt dhe mirëmbajtja e pajisjeve ftohje dhe ajrit të kondicionuar në lidhje me rrjedhjet.
- Kërkesa më të ashpra në lidhje me rikuperimin e SOH nga produktet dhe pajisjet për të parandaluar rrjedhjet nga sistemet.
- Hartimi i një kalendari për furnizimin e HCFC. Kalendari është projektuar për të vendosur kontrolle të reja të HCFC përdorim.
- Ndalimi i importin e produkteve që përmbajnë SOH. Ky është i menjëhershëm për të gjithë SOH përveç HCFC.
- Ndalimi i eksportit të CFC të pastër dhe të ricikluara, halonet dhe produktet që përmbajnë ato, edhe pse zbatohen disa përjashtime.
- Parashikimet për heqjen nga përdorimi i HCFC nëpërmjet parimit "nga më i lehti tek më i vështiri" në mënyrë që të mos rritet kostoja e projektit.

3.3.2 Direktiva e Parlamentit Evropian për disa gaze serrë të fluoruar Nr 842/2006 (17 Maj 2006)

Direktiva për gazet serrë të fluoruara të caktuar ka si qëllimin e saj kryesor reduktimin e emetimet e gazeve serrë. Në fushën e ftohjes dhe ajrit të kondicionuar kjo përfshin kryesisht HFC (Hidrofluorokarbonet e halogjenuara pjesërisht).^[34]

Masat më të rëndësishme për të arritur qëllimin kjo direktivë janë:

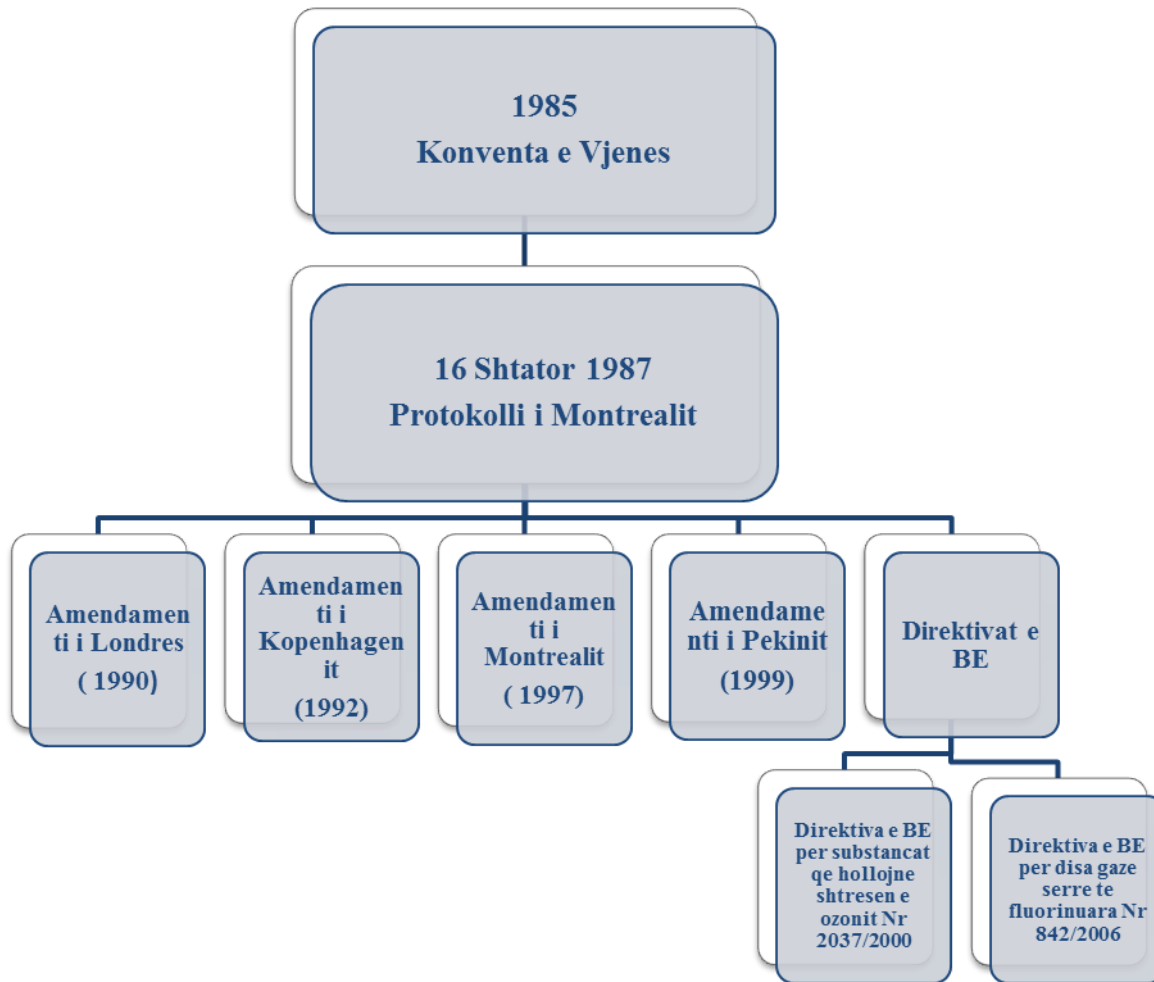
- Parandalimi i rrjedhjeve (parandalimin, minimizimin dhe riparimi i menjëhershëm i rrjedhjeve)
- Kontrolli i dendur duke përcaktuar intervalet e kohës në varësi të sasisë së ftohësit.
- Riparimi sa më i shpejtë nga persona të çertifikuar (persona apo kompani)
- Mbledhja dhe depozitimi i gazeve të fluoruara nga pajisjet me qëllim riciklimin, rikuperimin ose shkatërrimin nga persona të çertifikuar.
- Njohja e personelit të cilët kanë të bëjnë me gazet e fluoruara.
- Raporte nga prodhuesit, importuesit dhe eksportuesit e sasive mbi 1 ton në vit.
- Etiketimi i pajisjeve dhe produkteve që përmbajnë gaze të fluoruara që kontrollohen nga Protokollin e Kiotos.

Kjo direktivë ndalon që prej 01.01.2007 ftohësit me një vlerë të ngrohjes globale mbi 150 GWP në automjete të cilat kanë ajër të kondicionuar me një rrjedhje normë më të lartë se 40 g.p.a ose 60 g.p.a.

Nga 2017 R- 134a është e ndaluar në të gjitha makinat e reja të pasagjerëve.

Skema e mëposhtme paraqet konventat, amendamentet dhe direktivat e BE për shpëtimin e shtresës së ozonit.

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I
LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**



KAPITULLI 4

LEGJISLACIONI BAZË NË SHQIPËRI PËR SHPËTIMIN E SHTRESËS SË OZONIT

4.1 Statusi i ratifikimit të Amendamenteve të Protokollit të Montrealit

Shqipëria ka ratifikuar Konventën e Vjenës dhe Protokollin e Montrealit në Tetor 1999, me ligjin Nr 8463, datë 03.10.1999.

Nëpërmjet ligjit Nr 9484, datë 02.03.2006 Parlamenti Shqiptar miratoi Amendamentin e Londrës, të Protokollit të Montrealit.

Nëpërmjet ligjit Nr 9480, datë 16.02.2006, Parlamenti Shqiptar miratoi Amendamentin e Kopenhagenit, të Protokollit të Montrealit.

Nëpërmjet ligjit Nr 9485, datë 06.03.2006 Parlamenti Shqiptar miratoi Amendamentin e Montrealit dhe të Pekinit, të Protokollit të Montrealit.

4.2. Legjislacioni dhe Normat mbi SOH

4.2.1 Vendimi i Këshillit të Ministrave Nr 453, mbi "Rregullat dhe procedurat e administrimit deri në heqjen nga përdorim të lëndëve ozonholluese dhe pajisjeve që i përdorin ato"

Miratimi i Vendimit të Këshillit të Ministrave Nr 453, datë 23.06.2005 mbi "Rregullat procedurat e administrimit deri në heqjen nga përdorim të lëndëve ozonholluese dhe pajisjeve që i përdorin ato" ^[16] ka plotësuar një nga detyrimet bazë të Qeverisë Shqiptare ndaj Protokollit të Montrealit.

Bazuar në Vendimin e Këshillit të Ministrave Nr 453, çështjet më të rëndësishme në të janë:

- Të eliminohet prodhimi dhe konsumimi i të gjithë SOH, nga të gjithë përdoruesit (përveç HCFC) në përputhje me limitet vjetore të konsumit.
- Implementimi i sistemit të kuotave të importit të SOH, duke bërë reduktimin deri sa importi i SOH në vitin 2009 të bëhet zero.
- Implementimi i sistemit të licënsimit të aktiviteteve të cilat janë të lidhura me SOH.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

- Implementimi i sistemit të monitorimit dhe raportimit, lidhur me aktivitetet e lidhura me SOH

Sipas këtij vendimi në Shqipëri janë të ndaluara:

- Prodhimi i substancave ozonholluese, i produkteve që përmbajnë substancat që janë të listuara në aneksin A, B, C (Grupi II), D dhe E të PM.
- Importi, tregëtimi, eksportimi dhe tranzitimi i produkteve që përmbajnë SOH dhe të pajisjeve që përdorin këto substanca të listuara në Anekset A,B, C (Grupi II) të PM.
- Shkarkimi në ajër i SOH të listuara në Anekset A, B, C dhe E të Protokollit të Montrealit.
- Importimi i SOH, produkteve që i përmbajnë ato dhe i pajisjeve që i përdorin ato, nga një vend që nuk është palë në PM.
- Eksportimi i SOH, produkteve që i përmbajnë ato dhe i pajisjeve që i përdorin ato, drejt një vendi që nuk është palë në PM.
- Importimi i SOH të ricikluara apo të rafinuara.
- Përdorimi i SOH dhe produkteve që përmbajnë këto substanca, të cilat përdoren në bujqësi si dizifektues.

4.2.2 Vendimi i Këshillit të Ministrave Nr 290, "Mbi disa ndryshime të Vendimit Nr. 453, datë 23.06.2005 të Këshillit të Ministrave"

Vendimi i Këshillit të Ministrave Nr 290, datë 28.04.2010 "Mbi disa ndryshime të Vendimit Nr. 453, datë 23.06.2005 të Këshillit të Ministrave" ^[17] përmbush detyrimet bazë të Qeverisë Shqiptare ndaj Protokollit të Montrealit.

Bazuar në këtë vendim, në Shqipëri janë të ndaluara:

- Prodhimi i substancave ozonholluese, prodhimi dhe përzierja kur përmbajnë substanca që listohen në anekset A,B, C (Grupi II) dhe E të Protokollit të Montrealit.
- Importimi, marketimi, eksporti dhe tranzitimi i produkteve që kanë përzierje të substancave ozonholluese dhe të pajisjeve që përdorin substanca që janë në listën e anekseve A, B (I, II e III), C (grupi II) dhe E (grupi I) të Protokollit të Montrealit.
- Shkarkimi në atmosferë i substancave ozonholluese të listës në anekset A,B,C dhe E të Protokollit të Montrealit
- Importimi i substancave ozonholluese, produkteve të tyre, pajisjeve që përmbajnë të tilla substanca, nga vende që nuk janë palë me Protokollin e Montrealit.
- Përdorimi i substancave ozonholluese dhe produkteve që i përmbajnë këto substanca që përdoren në bujqësi si dizifektues.
- Eksporti i substancave ozonholluese dhe produkteve që i përmbajnë ato si dhe pajisjeve të përdorura nga një vend që nuk është palë në Protokollin e Montrealit.

Importi i substancave ozonholluese të ricikluara dhe të rafinuara

KAPITULLI 5

KOMPONIMET ORGANIKE TË PAQËNDRUESHME

5.1 Komponentet organike të paqëndrueshme – VOC. Të përgjithëshme

Komponentet organike të paqëndrueshme (VOC) janë substanca organike që kanë një presion të lartë avull në temperaturën e dhomës. Presioni i lartë i avullit është rezultat i pikës së ulët të vlimit të këtyre komponenteve. Për shembull, formaldeihidi, i cili avullohet nga bojat, ka një pikë vlimit prej vetëm $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($-2\text{ }^{\circ}\text{F}$). Këto komponente përfshijnë edhe disa hidrokarbure aromatike dhe përfshihen në një klasë të përbashkët, për shkak sjelljes së tyre të ngjashme fizike në atmosferë. VOC shfaqen si emisionet avullues gjatë trajtimit, ruajtjes dhe përdorimit dhe si pjesë e padjegur ose pjesërisht djegur të hidrokarbureve kryesisht së bashku me gazrat nga automjetet. ^[13]

5.2 Burime të emetimeve të VOC

Si burime të VOC përmendim: bojrat dhe llaqet, heqës bojrash, konservuesit e drurit, pajisje dhe solucione pastrimi, pesticide, materialet e ndërtimit, pajisje zyre të tilla si fotokopjues dhe printera, lëngje korigjuese, letër kopje karbon, solucionet fotografike etj. ^{[7], [55]}

5.3 Efektet në Shëndet

VOC janë të dëmshme për shëndetin. Simptoma që lidhen me ekspozimin ndaj VOC janë: acarim akut dhe lotim i syve, acarim të hundëve, acarim fyti, dhimbje koke, të përziera dhe të vjella, marramendje, rëndime për astmën kronike, kancer, dëmtim i mëlçisë, dëmtim i veshkave, dëmtim i sistemit nervor qendror etj. ^{[13], [27]}

5.4 Haloalkanet, si përfaqësues të VOC, dhe si substanca që hollojnë shtresën e ozonit

Haloalkanet (njohur gjithashtu si halogjenoalkane ose halogjenuret alkilike) janë një grup i komponimeve kimike që rrjedhin nga alkanet dhe që përmbajnë një ose më shumë halogjene. Haloalkanet janë përdorur gjerësisht me shumë emra kimike dhe komerciale. Ata janë përdorur si, fikës zjarri, ftohësa, përbërës për aerosolet, tretës, dhe përbërës farmaceutike. Pas përdorimit të gjerë në tregti, shumë halokarbone gjithashtu është treguar të jenë ndotës të rëndë dhe toksina. Haloalkanet të cilat përmbajnë klor, brom, jod janë kërcënuese për shtresën e ozonit, por haloalkanet e fluorinuara volatile kanë aktivitet dhe si gaze serrë.^[21]

Për shembull:

Klorofluorokarbonet janë substanca që hollojnë shtresën e ozonit.

Bromur metili është një halokarbon i njohur si substance ozonholluese dhe është përdorur gjerësisht si një pesticid nga shumica e vendeve deri në fillim të viteve 2000, kur dolën nga përdorimi.

Triklormetani – kloroformi është një përbërje organike me formulë CHCl_3 . Ai është një trihalometan pa ngjyrë, i lëngshëm, me erë të fortë dhe është konsideruar si i rrezikshëm. Si VOC ai ka një potencial të ulët në shkatërrimin e ozonit. Disa milion ton janë të prodhuara në vit si paraardhës i politetrafluoroetilenit si edhe si ftohës. Si ftohës ai është duke dalë nga përdorimi.^[38]

Triklor-1,1,1- etani i njohur gjithashtu si metil kloroformi, është një kloralkan. Është pa ngjyrë, me nuhatje të ëmbël, i lëngshëm. Është prodhuar industrialisht një herë në sasi të mëdha për përdorim si një tretës.^[38] Ai është klasifikuar nga Protokollit i Montrealit si një substancë ozonholluese por është duke dalë nga përdorimi me shpejtësi.

Tetraklormetani është një kloralkan me formulën CCl_4 . Përdoret gjerësisht në industrinë e pastrimit, në fikjen e zjarrit dhe ftohës në industrinë e ftohjes dhe ajrit të kondicionuar. Është një lëng pa ngjyrë me një erë të këndshme, që mund të zbulohet në nivele të ulëta.

5.4.1 Struktura dhe vetitë fizike të SOH

Klorfluorkarbonet (CFC) janë komponime organike që përmbajnë karbon, klor, dhe fluor, të prodhuara si derivate të paqëndrueshme të metanit dhe etanit. Klorfluorkarbonet janë toksikë, të pandezshëm. Ata janë përdorur në prodhimin e aerosoleve, si agjentë fryrës për prodhimin e shkurumave dhe materialeve të paketimit, si tretës, si ftohës. CFC klasifikohen si halokarbone, një klasë e komponimeve që përmbajnë atome karboni dhe halogjen. CFC janë emërtuar me një sistem unik të numërimit. Për shembull, numri i CFC 11 tregon numrin e atomeve të karbonit, hidrogjen, fluor dhe klor (p.sh. CCl_3F si CFC-11). Mënyra më e mirë për të kujtuar sistemin është "rregulli 90" për CFC, ku shifra e parë është numri i atomeve të karbonit (C), shifra e dytë është numri i atomeve të hidrogjenit (H), dhe numri i tretë është numri i atomeve fluor (F). Numri total i atomeve të klorit (Cl) është llogaritur nga shprehja:

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

$$Cl = 2(C + 1) - H - F.$$

Në shembull CFC-11 ka një karbon, një fluor, dhe nuk ka hidrogjen, si rrjedhojë ka 3 atome klor.



Figura 5.1 Struktura e diklorodifluormetani.

Hidroklorofluorokarbonet (HCFC) janë komponime organike që përmbajnë karbon, hidrogjen, klor dhe fluor, të prodhuara si derivate të paqëndrueshme të metanit dhe etanit.



Figura 5.2 Struktura e klordifluormetani.

Si dhe tek alkanet e thjeshte karboni tek CFC dhe HCFC është i hibridizimit sp^3 me formë tetraedrike të rregullt. Meqë atomet e fluorit dhe të klorit ndryshojnë shumë në madhësi nga hidrogjeni dhe nga njëri – tjetri, tek CFC dhe HCFC kemi një devijim nga simetria e përsosur tetraedrike e karbonit të metanit.^[19]

Vetitë fizike të CFC dhe HCFC varen nga numri i atomeve halogjen në molekulë. Në përgjithësi ata janë volatile, por më pak se alkanet mëmë. Volatiliteti i atribuohet polaritetit molekular i shkaktuar nga halogjenet dhe polarizimit të halogjeneve, e cila shkakton ndërveprime ndërmolekulare. Kështu, metani vlon në temperaturë -161°C , ndërsa fluorometanet vlojnë midis temperaturave $-51,7^\circ\text{C}$ (CF_2F_2) dhe -128°C (CF_4). CFC dhe HCFC kanë pikë më të lartë vlimi për shkak se klori është më polar se fluori.

Për shkak të polarizimit të tyre, CFC janë tretës të dobishëm. Fuqia tretëse është e dobët për komponimet shumë të fluorinuara dhe e mirë për komponimet më pak të fluorinuara. Duke qenë lëngje tipike jo-polare, ata shfaqin tretshmëri të ulët në ujë.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

CFC janë shumë më pak të ndezshëm se metani, pjesërisht sepse ato përmbajnë më pak lidhje C - H dhe pjesërisht për shkak se, në rastin e klorureve dhe bromureve, halogjenet lëshojnë radikale pjesërisht lira.

Klorofluorokarbonet karakterizohen zakonisht nga presioni i lartë i avullit, toksicitet të ulët, reaktivitet të ulët, ndezshmëri e ulët, pika vlimi të ulta dhe tretës të dobishëm.

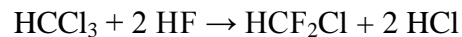
Shkalla e zëvendësimit të fluorit në masë të madhe ndikon në vetitë fizike të klorfluorokarboneve. Në përgjithësi, kur numri i atomeve të fluorit që zëvendëson klorin rritet, rritet presioni i avullit. Kjo çon në uljen e pikes së vlimit, dendësisë, dhe tretshmërisë në ujë. Për shembull, në serinë e klorofluoroetaneve, rritet presionin i avullit me fluorinimin si më poshtë



Dëndësia e CFC- është gjithmonë më e lartë se alkanet korresponduese. Në përgjithësi dendësia e këtyre komponimeve është në përpjestim me numrin e atomeve klor që përmbajnë.

CFC dhe HCFC zakonisht prodhohen nga shkëmbimi halogjeneve duke filluar nga klormetani dhe etani.

Si shembull marrim sintezën e klordifluormetanit nga kloroformi:



Në tabelën 5.1 janë dhënë disa veti fizike të SOH kryesore.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

**Tabela 5.1. Emrat kimikë, vetitë fizike dhe kimike të SOH më të rëndësishëm.
(Klorfluorkarbonet)**

Formula Kimike	Pesha Molekulare relative (g/mol)	Emri kimik	Emri tregëtar	Gjendja fizike	Ngjyra	Era	Temperatura e Shkrirjes	Pika e vlimit (°C)	Shpërndarja në ujë (25 °C)	Dëndësia (g/L)
CCl ₃ F	137.37	Fluortriklormetani	R-11	Lëng në temperaturë < 23.7 °C	Pa ngjyrë	E lehtë	-111	23.82	0.11	5.86
CCl ₂ F ₂	120.92	Diklorfluormetani	R-12	gaz	Pa ngjyrë	E lehtë	-158	-29.79	0.028	6.33
CClF ₃	104.46	Klortrifluormetani	R-13	gaz	Pa ngjyrë	E lehtë	-181	-81.4	0.009	7.01
CCl ₂ F.CCl ₂ F	203.82	Difluor-1,2-tetraklor-1,1,2,2-etani	R112	Ingurtë	I bardhë	Pa erë	26	92.8	0.012	7.02
CCl ₃ .CClF ₂	203.82	Difluor-1,1-tetraklor-1,2,2,2-etani	R-112a	Ingurtë	E vakët	Si kamfuri	40.6	91.5	0.012	7.02
CCl ₂ F.CClF ₂	187.38	Triklor-1,1,2-trifluor-1,2,2-etani	F-113	lëng	Pa ngjyrë		-35	47.57	0.011	7.38
CCl ₃ .CF ₃	187.38	1,1,1,tri-klor, 2,2,2 trifluoretani	F-113	lëng	Pa ngjyrë		14.2	45.8	0.011	7.83
CClF ₂ .CClF ₂	170.92	1,2 diklor-1,1,2,2,tetrafluoretani	F-114	gaz	Pa ngjyrë		-94	3.77	0.009	7.83
CCl ₂ F.CF ₃	170.92	1,1,diklor – 1,2,2,2 –tetrafluoretani	F-114a	gaz	Pa ngjyrë		-94	3.6	0.009	7.83
CClF ₂ .CF ₃	154.47	1-klor – 2,2,2 – pentafluoretani	F-115	gaz	Pa ngjyrë		-106	-39.1	0.006	8.37

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

5.4.2 Përfaqësuesit kryesorë të SOH. Nomenklatura

Klorfluorkarbonet (CFC): Derivojnë nga metani dhe etani. Kanë formulë të përgjithëshme $\text{CCl}_m\text{F}_{4-m}$ and $\text{C}_2\text{Cl}_m\text{F}_{6-m}$, ku m është e ndryshme nga zero.

Përfaqësuesi më i zakonshëm është diklorodifluorkarboni (R-12 ose freon-12).

Hidroklorfluorkarbonet (HCFC): Derivojnë nga metani dhe etani. Kanë formulë të përgjithëshme $\text{CCl}_m\text{F}_n\text{H}_{4-m-n}$ and $\text{C}_2\text{Cl}_x\text{F}_y\text{H}_{6-x-y}$, ku m, n, x, dhe y janë të ndryshme nga zero.

Bromklorfluorkarbonet dhe bromfluorkarbonet kanë formulë të njëjtë me CFC dhe HCFC por përmbajnë edhe brom.

Hidrofluorkarbonet (HFC): Derivojnë nga metani, etani, propani dhe butani. Kanë formulë të përgjithëshme $\text{CF}_m\text{H}_{4-m}$, $\text{C}_2\text{F}_m\text{H}_{6-m}$, $\text{C}_3\text{F}_m\text{H}_{8-m}$, dhe $\text{C}_4\text{F}_m\text{H}_{10-m}$, ku m është e ndryshme nga zero.

5.4.3 Emrat Tregëtar të SOH

Sipas markës DuPont, emri tregëtar për CFC dhe HCFC është Freon. Ka edhe emra të tjerë tregëtarë si Algofrene, Arkton, Asahiflon, Daiflon, eskimez, FCC, Flon, Flugene, Forane, Fridohna, Frigen, Frigedohn, Genetron, Isceon, ISOTRON, Kaiser, Kaltron, Khladon, Ledon, Racon, dhe Ucon, etj.

5.4.4 Klasifikimi i substancave ozon holluese - ftohësve

5.4.4.1 Sipas vetive

a. Ftohës artificiale

Në grupin e ftohësve artificialë hyjnë:

Klorfluorkarbonet - CFC janë substanca volatile të quajtura ndryshe halokarbone, të cilat janë komponime të karbonit me një ose më shumë atome halogjenesh si fluori, klori, bromi, jodi. Për shkak të natyrës së tyre jo toksike, jo reaktive dhe jo të ndezshme, janë përdorur si ftohës, solventë, shkuma dhe aerosole (R – 12; R – 11).

Hidroklorfluorkarbonet - HCFC janë komponime të karbonit që përmbajnë hidrogjen dhe një ose më shumë atome halogjenesh si fluori, klori, bromi, jodi (R – 22). Njihen si substanca tranzitore për zëvendësimin e klorfluorkarboneve.

Hidrofluorkarbonet - HFC janë komponime të karbonit që përmbajnë hidrogjen dhe një ose më shumë atome fluori (R – 134a).

HFO janë ftohës të rinj të grupit të HFC.

b. Ftohës natyrale

Në grupin e ftohësve natyralë hyjnë:

Ftohësit natyralë organikë që janë hidrokarburet me përfaqësuesit Propan (R – 290), Izobutan (R – 600a).

Ftohësit natyralë inorganikë, si amoniaku R – 717, dioksidi i karbonit R – 744, ujë R718, ajri.

5.4.4.2 Sipas përdorimit

Ftohësit sipas përdorimit ndahen në: ^[52]

- a. Ftohës primar** quhen të tillë sepse veprojnë direkt në zonën ku duhet bërë procesi i ftohjes. Të tillë janë CFC - 12, HCFC – 22.
- b. Ftohës sekondar** janë substanca si ajri, uji etj. Këta ftohës ftohen nëpërmjet sistemit primar të ftohjes dhe pastaj qarkullojnë përreth zonës apo substancës që duhet të ftohet. Sistemet sekondarë të trupave ftohës përdoren kur ftohja duhet të behet në një vend larg vendit ku është pajisja ftohëse e ku linja e tubave të kalimit të trupit ftohës primar kushton dhe kursehet sasia e trupit punues në përdorim. Ato mbasi kanë qarkulluar rikthehen me nxehtësinë që kanë marrë nga ftohësit primarë.

5.4.4.3 Sipas përbërjes

Ftohësit mund të jenë: ^[52]

- **Të pastër** (të përbëre vetëm nga një komponim si R – 12; R – 22 etj). Këto ftohës kanë veti të përcaktuara saktë.
- **Të përbërë** që kanë në përbërjen e tyre dy ose më shumë komponime. Këto janë përziererje mekanike të tyre.

Ftohësit e përbërë ndahen në dy grupe:

- **Azeotropike** janë ftohës të përbërë, të cilët sillen si ftohës të pastër. Këto fluide kondensojnë dhe avullojnë në temperatura të cilat kanë ndryshim midis tyre më të vogël se 1 gradë celcius. (Ftohësit e pastër kanë të njëjtë temperaturën e vlimit dhe të kondensimit). Të tillë ftohës janë ata të grupit 500, psh R 507.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

- **Zeotropike** përbëhen nga dy ose më shumë ftohës të pastër. (Psh R- 401 është një përzierje e HCFC – 22, HFC – 152a dhe HCFC – 124). Ato kanë ndryshim midis temperaturës së vlimit dhe kondensimit së paku me 1 gradë Kelvin.

5.4.4.4 Sipas sigurisë

Për të përcaktuar shkallën e sigurisë për ftohësit përdoret sistemi alfanumerik me dy karakteristikat si përshembull A2 ose B1. ^[52]

Gërmat përcaktojnë shkallën e toksicitetit, kurse numrat përcaktojnë ndezshmërinë e tyre. Për të përcaktuar toksicitetin ka dy shkallë, kurse për ndezshmërinë ka tre shkallë.

a Toksiciteti

Ftohësit klasifikohen sipas toksicitetit në dy klasa:

Klasa A

Kësaj klase i përkasin ftohësit për të cilët toksiciteti arrin të identifikohet kur është në përqendrim $\geq 400\text{ppm (V/V)}$.

Klasa B

Kësaj klase i përkasin ftohësit për të cilët toksiciteti arrin të identifikohet kur është në përqendrim $< 400\text{ppm (V / V)}$.

Ftohësit duhet që të mos jenë toksikë, meqë pajisjet ftohëse janë vendosur në mjedisin ku jetojnë njerëzit.

b Ndezshmëria

Ftohësit klasifikohen sipas ndezshmërisë në tre klasa:

Klasa 1

Kësaj klase i përkasin ftohësit që nuk janë të ndëzshëm në formë të avullit në çdo përqendrim në ajër.

Klasa 2

Kësaj klase i përkasin ftohësit që kanë kufi të ulët ndezshmërie kur përqendrimi është më madh se 0.1kg/m^3 në ajër.

Klasa 3

Kësaj klase i përkasin ftohësit që kanë kufi të lartë ndezshmërie kur përqendrimi është më i vogël se 0.1kg/m^3 (në kushte normale)

Ftohësit normalisht nuk duhet të jenë të ndëzshëm pasi paraqesin rrezik për njerëzit.

Prandaj ftohësit duhet të zgjidhen që: Të kenë sa më shumë atome fluori (këto komponime janë më pak toksikë dhe nuk kanë aktivitet kimik me metalet) dhe sa më pak atome hidrogjeni (janë më pak të ndëzshëm).

KAPITULLI 6

KROMATOGRAFIA

6.1 Kromatografia. Bazat teorike të përgjithëshme

Botanisti Russian Mikhail Tswett formuloi termin kromatografi në 1906 për të përshkruar eksperimentin e tij të ndarjes së ngjyrave që linin pas kolonës së letrës.

Kromatografia përmbledh një grup të metodave të ndarjes, të cilat përdoren për përcaktimin e lëndëve, që ndodhen në përzierje shpeshherë të ndërlikuara (zakonisht me natyrë organike). Parimet teorike ku bazohen metodat kromatografike dhe teknikat analitike që përdoren në to janë mjaft të larmishme.

Metodat kromatografike mund të përkufizohen si metoda të ndarjeve, të cilat bazohen në ndryshimet ndërmjet shpejtësive të zhvendosjes së përbërësve të mostrës nëpër një mjedis të palëvizshëm, levizje që ndodh për shkak të transportit të mostrës nga një fazë e lëvizshme. Mund të përdoren kritere të ndryshme të klasifikimit të metodave kromatografike.

Duke u bazuar në gjendjen agregate të fazës së lëvizshme, ato grupohen në:

- Kromatografia e lëngët (GL), ku faza e levizshme është lëng
- Kromatografia e gaztë (GC), ku faza e levizshme është gaz
- Kromatografia e lëndës në gjendje super kritike (SFC)

Metodat kromatografike mund të grupohen edhe në bazë të tipit të aparaturës së përdorur. Kështu ato mund të grupohen në:

- ✚ Kromatografia në kolonë, ku faza e ngurtë vendoset në një gyp të ngushtë nëpër të cilin kalon faza e lëngët për shkak të ushtrimit të presionit. Kromatografia në kolonë mund të jetë e lëngët ose e gaztë.
- ✚ Kromatografia planare, ku faza e palëvizshme vendoset mbi një pllakë ose në poret e një fletë letre dhe faza e levizshme lëviz për shkak të forcave kapilare ose të gravitetit. Kromatografia planare mund të jetë në letër ose në shtresë të hollë

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

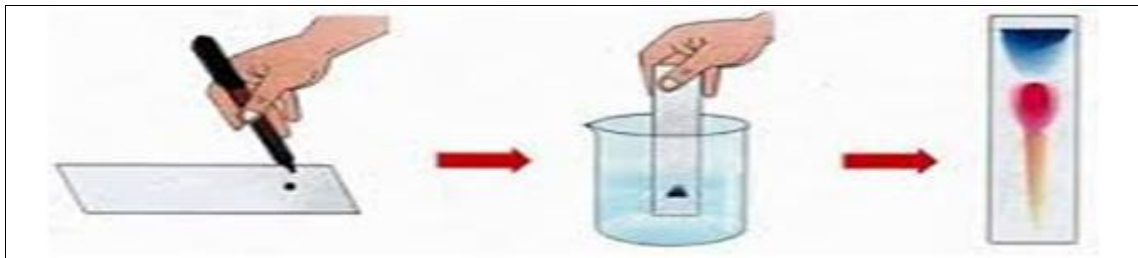


Figura 6.1 Pamje nga kromatografia në kolonë.

Metodat kromatografike kanë një sërë përparësish që kanë çuar në përdorimin e gjerë të tyre në praktikën analitike.

Ato dallohen:

- ❖ Për efikasitetin shumë të lartë të ndarjeve, më të lartë se të metodave të tjera të ndarjeve, duke bërë që ato të përdoren me përparësi për ndarjen e përzierjeve të ndërlikuara, në veçanti për mostrat me natyrë **organike**.
- ❖ Aparatura dhe procedurat e matjeve kromatografike janë relativisht të thjeshta.
- ❖ Ndjeshmëria e matjeve është e lartë dhe ato mund të përdoren për një gamë mjaft të gjerë të mostrave.

Metodat kromatografike janë metodat më të përdorshme për ndarjen e substancave të ndryshme, gjithashtu ato mundësojnë edhe përcaktimin cilësor dhe sasior të tyre.

a Analiza cilësore

Analiza cilësore me metodat kromatografike bazohet në matjen e pozicionit të pikut të secilit përbërës. Të dhëna plotësuese mund të merren nga kromatogramet e fituara duke përdorur faza të lëvizshme dhe të palëvizshme të ndryshme apo temperaturë eluimi të ndryshme. Metodat kromatografike gjejnë përdorime të rëndësishme për të provuar praninë ose mungesën e specieve të caktuara në një mostër komplekse. Për shëmbull, mund të provohet me shkallë sigurie prania ose mungesa e më shumë se 30 aminoacideve në hidrolizatin e një proteine nëpërmjet kromatogramit përkatës. Megjithatë, konfirmimi përfundimtar i pranisë të një specie kërkon identifikimin kimik ose spektral të përbërësit të izoluar. Është e rëndësishme të theksohet se në mjaft raste, mundet që nëpërmjet kromatogramave të mos arrihet identifikimi i gjithë specieve që ndodhen në mostër, por nëpërmjet tyre mund të merret një evidencë e sigurt e mungesës të përbërësve të caktuar në të.

b Analiza sasiore

Analiza sasiore me kromatografinë në kolonë bazohet në krahasimin e lartësisë ose të sipërfaqes së pikut të analitit me atë të një ose disa standarëve. Disa nga standardet janë:

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

- ❖ Analizat sasiore të bazuara në lartësinë e pikut.
- ❖ Analizat sasiore të bazuara në sipërfaqen e pikut.
- ❖ Kalibrimi me standarde.
- ❖ Metoda e standardit të brendshëm

6.2. Kromatografia e Gaztë

Kromatografia e gaztë (KG) është metoda që ka përdorimin më të gjerë në krahasim me metodat e tjera kromatografike. Kromatografia e gaztë është teknika kryesore për ndarjen dhe analizën e komponimeve të avullueshme (volatile). Ajo është përdorur për të analizuar gazet, lëngjet dhe substancat e ngurta (këto të fundit zakonisht të tretura në tretës të avullueshëm. Mund të analizohen edhe komponime organike, edhe inorganike, me peshë molekulare nga 2 deri në 1000 Dalton. Në KG përbërësit e mostrës ndahen nga njëri-tjetri si pasojë e proceseve të shpërndarjes ndërmjet fazës së palëvizshme (të lëngët ose të ngurtë) që ndodhet në kolonë dhe të fazës së lëvizshme të gaztë, e cila mbart mostrën në gjendje të avullt. Për identifikimin e një lënde në një mostër me anë të KG-të mund të përdoret koha e mbajtjes ose vëllimi i mbajtjes të cilat janë madhësi karakteristike për çdo substancë (për kolonën e dhënë dhe në kushte pune të caktuara, të pandryshueshme).^[23]

Kromatografia e gaztë ka një sërë përparësish:

- ✚ E shpejtë që zgjat disa minuta.
- ✚ Efikase dhe siguron rezolucion të lartë.
- ✚ Ka ndjeshmëri të lartë, detedton me lehtësi rendet ppm dhe ppb.
- ✚ Metodë jodestruktive, duke mundësuar kombinimin me p.sh. Spektrometër mase.
- ✚ Metodë sasiore me saktësi të lartë, zakonisht me një RSD 1-5%.
- ✚ Kërkon sasi të vogla mostre, zakonisht disa µl.
- ✚ Metodë e besueshme dhe relativisht e thjeshtë.
- ✚ Nuk ka kosto të lartë.

Të metat e kromatografisë së gaztë:

- ✚ Kufizohet vetëm për mostrat e avullueshme.
- ✚ Nuk mund të përdoret për mostra të paqëndrueshme termikisht.
- ✚ Ka vështirësi për mostra që kërkojnë trajtime paraprake.
- ✚ Kërkon metodat spektroskopike për të konfirmuar identitetin e pikut të panjohur.

6.3 Ndërtimi i aparaturës së gaz kromatografit.

Teknika e gaz kromatografisë është mjaft e rëndësishme dhe me zbatim mjaft të gjerë ndër teknikat e ndarjes dhe analizën e rendeve mikrogjurmë. Funksionimi i kësaj teknike nuk do të ishte aspak i mundur pa aparaturën e gaz kromatografit. Njohja e kësaj aparature është e rëndësishme sepse na lejon që të sqarojmë bazën teorike dhe më tej manipulimet e mundshme për ndarje dhe identifikim sa më të mirë të përzierjeve të komponimeve qoftë dhe në matrica të ndërlikuara.

Aparati përbëhet nga këto pjesë kryesore:

- Gazi mbartës
- Injektori
- Kolona kapilare
- Furra
- Dedektori
- Qarku elektronik

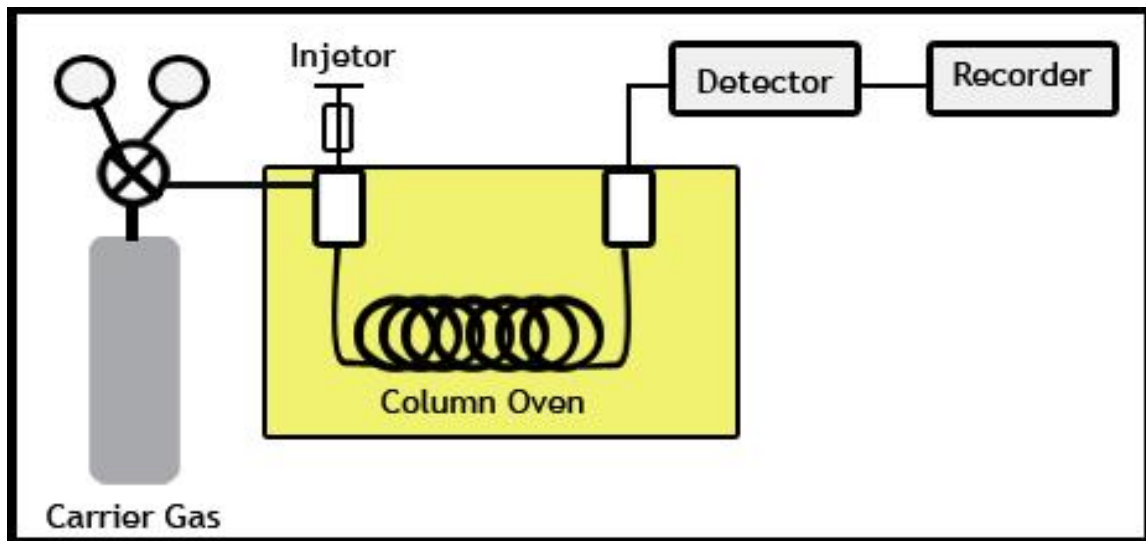


Figura 6.2 Pararqitje skematike e aparatit të gaz kromatografit.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

➤ Gazi Mbartës

Gazit mbartës shërben për të transportuar mostrën e injektuar në sistem. Gazi i përzgjedhur për këtë qëllim është inert me mostrën dhe materialin e kolonës. Kujdes duhet patur për të hequr lagështinë e mbetur ose papastërtitë e tjera të gazta.

➤ Injektori

Detyra e injektorit është që të fusë mostrën në gjëndje të gaztë si një "bulzë" të vetme në kolonën kromatografike. Për të arritur këtë, temperatura e injektorit zakonisht mbahet rreth 50°C. Kjo që komponimet të kenë mundësi për të kaluar në gjëndje të gaztë si dhe të mos kemi humbje të pjesës volatile të mostrës. Kur injektohen mostra të lëngëta injektori duhet të jetë i aftë të kthejë në mënyrë të menjëhershme atë në fazë të gaztë. Zakonisht volumet që injektohen janë nga 0.2µL në 10µL për kolonat me paketim dhe 0.001µL - 2µL për kolonat kapilare.

Injektori "splitless"

Injektori "splitless" ka për bazë ndërtimin e injektorit me avullim të shpejtë. E gjithë mostra depozitohet në brendësi të kolonës kapilare. Si rrjedhim këtu nuk ka mundësi për diskriminimin e mostrës apo humbje "preferenciale" të analitëve. Kjo metodë injektimi përdoret për analizën e analitëve gjurmë. Për të mënjanuar probleme të kësaj teknike si prishjen e formës së pikeve, dhe humbjen e rezolucionit shpesh tek kjo metodë injektimi përdoren modifikime teknike të ndryshme. Psh Përdorimi i "cold trapping" për të mënjanuar efektin e solventit, "On column injection" është një tjetër teknikë për të mënjanuar diskriminimin e mostrës. Shumica e injektorëve janë të ndërtuar që të përdoret e njëjta pajisje për injektime "split/splitless".

Injektori "split"

Për kolonat kapilare mund të përdoren sasi të vogla injektimi nga mostra. Futja në një kolonë kapilare e një sasi të madhe mostre si në rastin e kolonave me paketim do të çonte në mbimbulimin e pikëve sepse rryma e gazeve të mostrës do të kalonte gjatësinë e pjatave teorike. Aftësia ndarëse më e mirë për një kolonë kapilare do të arrihej për sasi sa më të vogla të mostrës sigurisht kjo për një ndjeshmëri të caktuar. Për këtë arsye shumë injektorë në gaz kromatografi janë të pajisur me valvola ndarëse (split. ang). Nga përdorimi i injektorit split, mund të injektohet një sasi e kontrollueshme e mostrës (p.sh. 1µL) por vetëm një fraksion i saj do të përfundojë në kollonë. Zakonisht 0.2-10% e mostrës futet në kreun e kolonës kapilare. Kjo arrihet duke paracaktuar raportin e rrugës së gazit mbartës midis asaj që do të largohet nga injektori nëpërmjet valvolës ndarëse (split) dhe asaj pjese që do të përfundojë në kolonën kapilare ([http www : openchemist_net-chemistry-analytical](http://www.openchemist_net-chemistry-analytical)). Një skemë e thjeshtë e injektorit "split/splitless" është e reguar në figurën e mëposhtme (Thomas G. Chasteen)

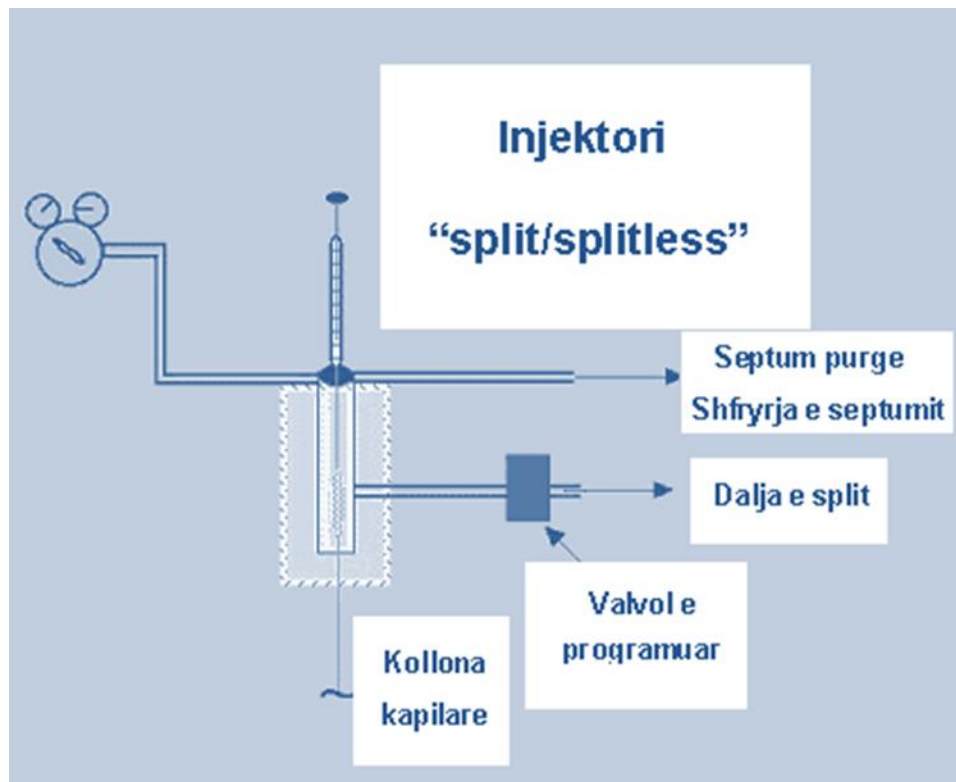


Figura 6.3 Skema e injektorit "split/splitless".

➤ **Kolona**

Kolona në gaz kromatografi zë një vënd mjaft të rëndësishëm. Karakteristikat kryesore që përshkruajnë një kolonë zakonisht janë:

- Karakteristika e tubit të kolonës (gjatësia, diametri i brëndshëm, përbërja)
- Faza stacionare (përbërja kimike, trashësia)
- Mbushësi (lloji, madhësia)
- Trajtimi (aktivizimi, trajtimi, deaktivizimi)

Kolona e përdorur në një aparaturë gaz kromatograf mund të jetë me gjatësi të shkurtër (1.5 - 2 metër) prej çeliku ose gotë me gjatësi 30 metra ose më shumë. Kolona kapilare janë bërë të ndërfutur silicë tub fleksibël. Kolonat me paketim janë të mbushura me fazën stacionare ndërsa kolonat kapilare janë të veshura me një shtresë të thithjes fazën në muret e brendshme të tub kapilar. Në figurën 6.3 jepen pamjet e dy tipeve të kolonave.

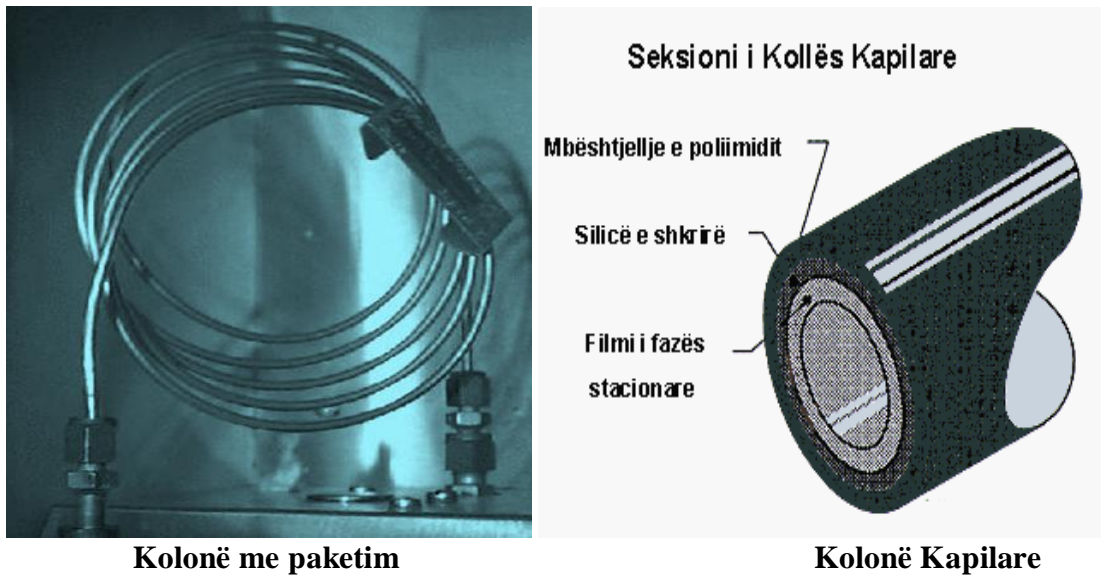


Figura 6.4 Paraqitja e kolonave të gazkromatografit.

➤ **Furra dhe roli i temperaturës në ndarjen gaz kromatografike**

Furra është një pjesë e aparatit në të cilën kontrollohet temperatura e punës në kolonën kapilare. Zgjedhja e rritjes së temperaturës ndikon në një ndarje sa më të mirë të komponimeve. Mënyrat e zgjedhjes së saj janë kryesisht lineare apo dhe me shkallë të ndryshme. Rritja e temperaturës ndikon kryesisht në uljen e tretshmërisë së mostrës në fazën e lëngët. Ndarja kryhet më mirë në temperaturë të ulët, por kjo do sillte një zgjatje të kohës së analizës dhe ndotje më të madhe të kolonës kapilare. Temperatura më e ulët e punës përcaktohet nga pika e ngrirjes së fazës së lëngët të palëvizshme dhe nga domosdoshmëria e mbajtjes së presionit të avullit të mostrës me një vlerë të caktuar. Kufiri më i lartë përcaktohet nga temperatura e zërthimit të mostrës, temperaturës së zërthimit të fazës së palëvizshme dhe mënjanimi i dukurisë së tharjes. Diapazoni më i zakonshëm luhetet nga temperaturat e dhomës deri 300⁰C.

Duke bërë ndryshime të programuara të tempertaturës arrihen rezultate më të pëlqyeshme dhe kjo sidomos për mostra me përbërës mjaft të ndryshëm nga njeri-tjetri përse i përket temperaturave të tyre të avullimit. Në këtë rast me rritjen e temperaturës kemi ndryshim në koefiçentët e shpërndarjes së përbërësve të mostrës dhe një shpërndarje më të mirë të pikeve të komponimeve që analizohen.

Kur punohet në kushte izotermike që zakonisht do të ishte një temperaturë relativisht e lartë për ndarje optimale të përbërësve më të avullshëm dhe mjaft e ulët për ndarjen e përbërësve më pak të avullueshëm, si rezultat do kishim dalje të menjëhershme të përbërësve më të avullueshëm dhe me pike shumë afër njëri-tjetrit; për përbërësit me pak të avullueshëm do kishim kohë më të gjatë shpëlarje dhe pike shumë të gjerë.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

➤ Dedektorët në gaz kromatografi

Dedektori është një pjesë shumë e rëndësishme në aparatën e gaz kromatografit sepse është kjo pjesë që bën të mundur identifikimin dhe përqendrimin për secilin përbërës të mostrës. Njihen rreth 30 dedektorë që përdoren në teknikën gaz kromatografike. Puna e tyre bazohet në matjen e ndonjë vetie fizike që ndryshon me ndryshimin e përbërjes së gazeve, pra dedektorët japin sinjale të intesitetit të rrymës ose tensionit elektrik që i përgjigjen ndryshimit të përbërjes dhe shpejtësisë së gazit mbartës. ^[23]

Në zgjedhjen e dedektorit do patur parasysh faktorë si:

- Natyra e përbërësve të mostrës
- Ndjeshmëria e kërkuar
- Zona e punës etj

Karakteristika të përgjithshme të dedektoreve janë:

- Ndjeshmëria që jepet nga pjerrësia e lakores të varësisë së sinjalit të dedektorit ndaj madhësisë së matur.
- Kufiri i diktimit që shpreh sasinë më të vogël të lëndës që jep një sinjal sa dyfishi i "zhurmave".
- Përgjigja lineare kjo plotësohet vetëm brenda një diapazoni të caktuar përqendrimi.
- Karakteri universal që ka të bëjë me dedektimin e një numri sa më të madh komponimesh.
- Koha e përgjigjes duhet të jetë e shkurtër kur kemi prani të përbërësve në gazin mbartës.
- Karakteri destruktiv ose jodestruktiv që ka të bëjë me studimin e mëposhëm të përbërësve të mostrës.
- Forma gjeometrike e tij duhet të jetë e tillë që të mos ketë vende "të vdekura" që të shmanget "efekti i kujtesës".

Dedektorët në gazkromatografi studiohen zakonisht të ndarë në dy tipe:

❖ **Dedektori me kapje elektronesh (electron capture detector –ECD).**

Dedektor që i përgjigjet përqendrimin dhe jodestruktiv, i përshtatshëm për halogjenuret, peroksidet, nitrokomponimet, poliaromatikët por jo për hidrokarburet e ngopur. Këtu shkaktohet jonizimi i lëndëve të gazta nga një burim radioaktiv i rrezeve beta si psh ^{63}Ni , ^{99}Sr ose ^3H i ndajthithur në fletë Ti. Rryma elektrike që del nga burimi radioaktiv është kostant dhe me intesitet të lartë. Kjo rrymë do të jonizojë molekulat e gazit mbartës dhe do të kishim jone pozitivë dhe ulje të energjisë së rrymës. Kjo rrymë e dytë e elektroneve grumbullohet në anodë e cila operon në mënyrë pulsuese për të shmangur polarizimin dhe grumbullimin e sasive të mëdha të fragmenteve anionike. Kjo rrymë nuk pëson ndryshime përderisa në dedektor nuk kalojnë molekula që kapin elektrone. Kur shfaqen

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

molekula me prerje tërthore më të madhe se e gazit atëherë këto lidhin elektronet duke formuar jone me lëvizshmëri më të vogël si pasojë kemi zvogëlim të rrymës elektrike anodike. Intesiteti i rrymës elektrike që regjistron dedektori varet nga përqendrimi i lëndës. Ndjeshmëria e dedektorit ndaj komponimeve organike varet nga madhesia e seksionit të jonizimit të molekulës dhe aftësia e këtyre komponimeve për të lidhur elektrone. Sa më elektronegativ të jetë komponimet që studjohen aq më e madhe është ndjeshmëria e dedektorit. Në dedektor veç gazit mbartës kalon dhe një rrymë gazi ndihmës zakonisht Ar ose N_2 për vendosjen e një ekulibiri të rrymës së elektroneve dhe vendosjen e një optimumi midis ndjeshmërisë dhe kufirit të diktimit. Ky dedektor është mjaft selektiv dhe mjaft i ndjeshëm për klasat e përmendura më sipër.

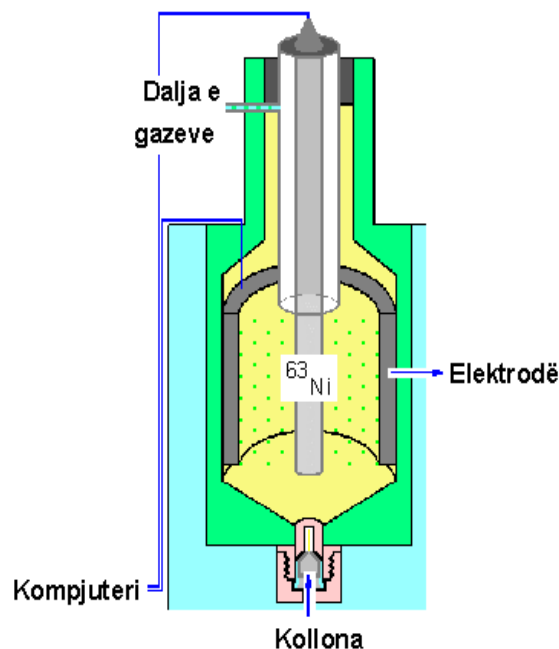


Figura 6.5 Skema e dedektorit me kapje elektronesh.

- ❖ **Dedektorët me jonizim në flakë (Flame ionization dedektor. ang – FID).** Gazet në gjendje normale nuk përcjellin rrymën elektrike por duke e jonizuar në forma të ndryshme ata kthehen në përçues. Në përgjithësi rezistenca e gazit të jonizuar varet nga përbërja dhe kjo varësi shërben si bazë për dedektim. Jonizimi në flakë realizohet nga dy elektroda nëpërmjet të cilave kalon flaka H_2 -ajër. Gazet që dalin nga kolona përzihen me H_2 , i cili luan dhe rolin e gazit mbartës dhe digjen në flakë. Kur në rrymën e gazit nuk ka komponime organike jonet që formohen janë të paktë dhe intesiteti i rrymës është mjaft i vogël. Kur kalojnë komponime organike ato zbërthehen në flakë, digjen e jonizohen. Këto specie të ngarkuara kapen nga një mbledhës i vendosur në 200-300 volt. Intesiteti i rrymës

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

që lind është proporcional me numrin e karboneve të reduktuar. Kjo rrymë e lindur përforcohet duke ushtruar një diferencë potenciale. Karbonet me gjëndje oksidimi të lartë si p.sh., aldehidet japin rrymë me intensitet të ulët. Këta dedektorë japin përgjigje ndaj shpejtësisë me të cilat molekulat futen në flakë, pavaresisht me hollimin e tretësisë në gazin mbartës. Ka ndjeshmëri të lartë ($\sim 10^{-13}$ g/mL) për shumë klasa komponimesh organike dhe jep përgjigje lineare për një interval prej 7 rendesh. Nuk përdoret për komponime inorganike, gaze dhe molekula organike me heteroatome sepse ndaj tyre ka ndjeshmëri të ulët. Janë dedektorë destruktivë dhe kërkojnë përdorimin e gazeve shtesë por megjithatë ngelen si dedektorë me përdorime mjaft të gjera.

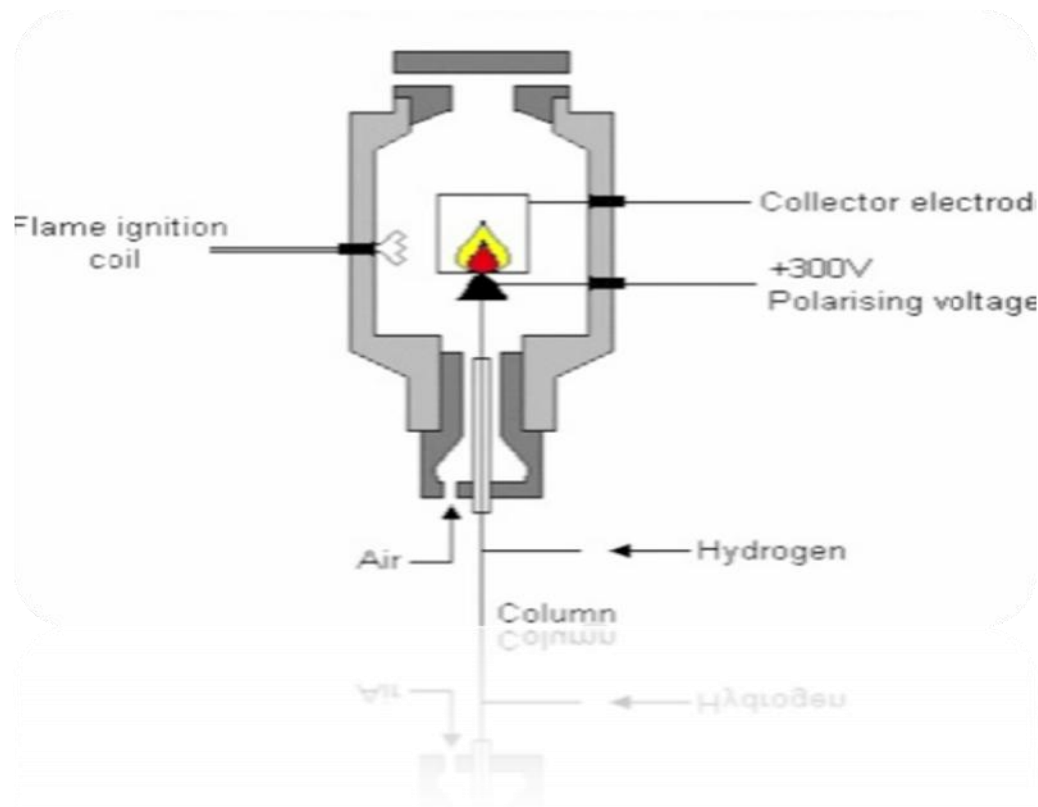


Figura 6.6 Skema e dedektorit me jonizim me flakë.

❖ Qarku elektronik dhe përpunimi i të dhënave analitike

Sinjali i marrë nga dedektori përpunohet në një qark të veçantë elektronik duke marrë kështu të dhëna të dukshme në trajtë grafike apo të dhëna tabelare. Këto të dhëna zakonisht nuk janë të dhënat përfundimtare sepse ato bazohen në matjen e lartësisë apo sipërfaqes së pikeve, por jo gjithmonë piket janë të rregullt dhe të ndarë nga njëri tjetri. Niveli i zhurmave, efekti i solventit apo efekti kujtesë janë faktorë që duhet patur parasysh në përpunimin e të dhënave për analizën cilësore dhe sasiore në këtë teknikë. Në shumë raste qarku elektronik nuk është pjesa e fundit e një aparati gaz kromatografik pasi

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

kjo metodë kombinohet me metoda të tjera si spektrometri e masës apo spektrofotometri infra të kuqe për ta bërë këtë një nga metodat e analizës më moderne, me ndjeshmëri të lartë, performancë të shkëlqyer dhe kufij diktimi të ultra gjurmëve deri në rinde 10^{-12} g.

Në mënyrë të përmbledhur, një gazkromatograf funksionon si vijon. Një gaz mbartës inert (si heliumi) rrjedh vazhdimisht nga një bombol (ose dalje e një rrjeti) përmes portës së injektimit, kolonës dhe detektorit. Prurja e gazit mbartës kontrollohet me kujdes, për të siguruar kohë rensioni të riprodhueshme dhe për të minimizuar zhurmën dhe “drift”-in e detektorit. Mostra injektohet (zakonisht me një mikroshiringë) në portën e nxehtë të injektimit ku avullohet dhe transportohet në kolonë, zakonisht 15-30 m të gjatë, të veshur në pjesën e brendshme me një film të hollë të një lëngu me pikë vlimi të lartë (faza stacionare).

Pas kolonës, gazi mbartës dhe mostra kalojnë nëpër detektor. Kjo pajisje mat sasinë e mostrës dhe gjeneron sinjal elektrik. Ky sinjal shkon në një sistem të dhënash/integrator/kompjuter që prodhon një kromatogramë (regjistrimi i shkruar i analizës). Ky sistem i trajtimit të dhënave integron automatikisht sipërfaqet e pikeve, kryen llogaritjet dhe printon një raport përfundimtar me rezultatet sasiore dhe kohët e rensionit. ^{[20], [23]}

6.3.1 Analiza sasiore në gaz kromatografi

Regjistrimi i kromatogramës në trajtën e pikeve të veçantë për secilin komponim të mostrës bën të mundur dhe përcaktimin sasior të këtyre komponenteve duke u bazuar në faktin se përqendrimi i përbërësit të mostrës është proporcional me sipërfaqjen apo lartësinë e pikut që regjistrohet në kromatogramë. Përdorimi i të dhënave për lartësinë e pikeve do kujdes sidomos për rastet kur vërehen spostime të kohëve të rensionit. Këto spostime shoqërohen dhe me prishjen e formës së pikeve dhe ndryshimin e lartësive. Ka disa mënyra për llogaritjen e përqendrimit për përbërësve të mostrës ku më të zakonshmet janë:

Metoda me standard të jashtëm. Për këtë metodë përdoret një seri e tretësirave standarde me përqëndrime të njohura dhe të afërta me ato të mostrës. Ndërtohet lakorja e varësisë së lartësive ose sipërfaqeve të pikeve të përzierieve standarde ndaj përqendrimit të secilës prej tyre. Kjo lakore duhet të jetë një vijë e drejtë që kalon nga origjina. Pas injektimit të mostrës për lartësinë apo sipërfaqene pikut të përbërësit në mostër gjejmë një përqëndrim të tij (Figura 6.7).

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

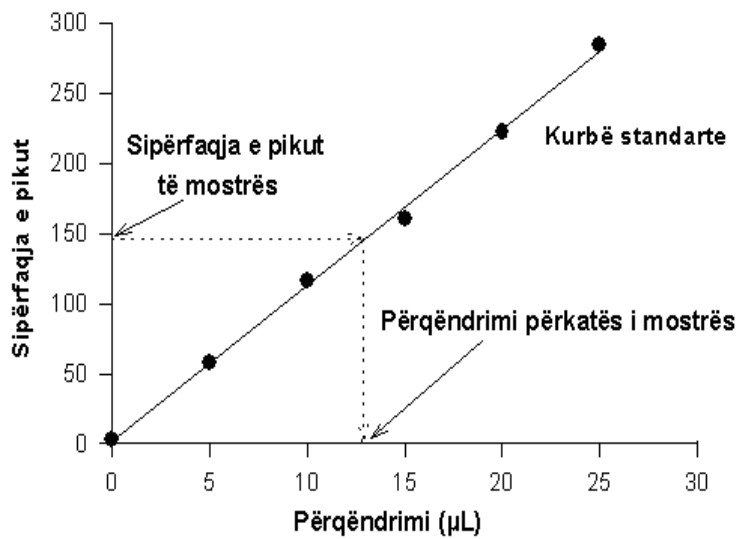


Figura 6.7 Analiza sasiore në gaz kromatografi me standard të jashtëm.

Gabimet në këtë metodë kanë të bëjnë me pasaktësinë e vëllimit të injektimit të mostrës, shpejtësia dhe mënyra e injektimit. Kjo metodë gjen përdorim në raste interferencash, për përqëndrime më të mëdha të analitit se për përqëndrimet e standardeve duke përdorur ekstrapolim (do patur kujdes që matja të përfshihet në zonën lineare të punës), etj..

Metoda me standard të brëndshëm. Zakonisht nuk bëhet krahasimi i sipërfaqes apo lartësisë së pikeve të komponimeve të mostrës me piket e komponimeve të marra në përzierjen standarde kjo sepse shpesh ka ndikim matrica e mostrës. Për këtë qëllim shpesh shtohet një komponim me natyrë të njëjtë me analitin që analizohet dhe që pretendohet të mos gjendet në matricën e punës. Ky komponim shtohet me përqëndrim të njohur. Shtimi i këtij komponimi (standard i brëndshëm) bëhet qysh në hapat e para të marrjes së mostrës për analizë sepse përqëndrimi i njohur i këtij komponimi na ndihmon në rikuperimin e humbjeve të analitit gjatë trajtimit të mostrës për analizën gaz kromatografike.

Llogaritja e përqëndrimit për secilin komponim të dalë në trajtën e pikut nga analiza gazkromatografike bëhet si më poshtë:

1. Llogaritet raporti i sasisë së komponimit ndaj sipërfaqes së pikut në kromatogramën e përzierjes standarde:

RF komp. = sasia e komponimit / sipërfaqen e pikut

Ku: RF komp. – (Response Factory) – Faktori Përgjegjës

2. Llogaritet në të njëjtën mënyrë raporti për "standardin e brëndshëm" tek kromatograma e përzierjes standarde:

RFst. = sasia e standardit të brëndshëm / sipërfaqen e pikut për standardin e brëndshëm.

3. Llogariten koeficientët për secilin komponim nga raporti:

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I
LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

K = RF e komponimit. / RF e standardit të brendshëm

4. Përqendrimet për secilin komponim llogariten nga:

C komp. = Sip. Pikut * K komp * RF st.

Metoda me standard të brendshëm ka përpikmëri të mirë dhe shmang gabimet e injektimit të mostrës ose raporti i ndarjes së gazeve në injektor, etj.

Pjesa

Eksperimentale

QËLLIMI I STUDIMIT

Hollimi i shtresës së ozonit është një nga problemet mjedisor më të diskutuar sot në botë. Studimet kanë treguar se klorfluorkarbonet, hidroklorfluorkarbonet, halonet, janë substanca të rrezikshme për ozonin e stratosferës pasi kanë aftësinë ta shkatërrojnë atë. Gjithashtu këto substanca janë "gaze serrë", sepse thithin nxehtësinë në atmosferë, duke dërguar një sasi nxehtësie përsëri në sipërfaqen e tokës dhe duke kontribuar në ngrohjen globale dhe ndryshimet klimatike

Shqipëria ka ratifikuar dokumentet e Konventës së Vienës dhe Protokollit të Montrealit në 8 Tetor 1999 dhe duke filluar prej 7 Janarit 2000 është palë në to. Nga qenia palë në to, buroi detyrimi i monitorimit të prodhimit dhe përdorimit të SOH. Eksperiencia e mbledhur gjatë punës disa vjeçare si asistente në Projektin e Ozonit mbi monitorimin e substancave ozonholluese në Shqipëri, më bëri të kuptoja se është e rëndësishme edhe përcaktimi i këtyre substancave në ajër si substanca volatile. Monitorimi i prodhimit dhe përdorimit të SOH në vend kryhet vit pas viti si detyrim i Shqipërisë nga të qenurit palë e Protokollit të Montrealit. Në vendin tonë studimi i cilësisë së ajrit nisur nga shkarkimi i SOH është një temë risi e patrajtuar më parë, prandaj ky studim jep kontributin e tij në njohjen e metodave të përshtatshme të analizës, aparaturave të përcaktimit të SOH në ajër dhe mund të shërbejë si pikënisje për **studime të mëtejshme**, të vazhdueshme.

Ky studim ka si qëllim:

Vlerësimin e pasojave të ndotjes së ajrit nga shkarkimi i lëndëve ozon – holluese si dhe krijimi e një mini – arkivë të cilësië mjedisore.

Për të arritur këtë qëllim, studimi u fokusua në dy drejtime:

- Monitorimin e prodhimit dhe përdorimit të SOH në Shqipëri duke vlerësuar pajtueshmërinë me Protokollin e Montrealit.
- Analiza e SOH në mostra ajri me anë të teknikës GC nëpërmjet indikatorëve të ndryshëm, duke krijuar kështu një miniarkivë të cilësisë mjedisore.

KAPITULLI 7

MONITORIMI I PRODHIMIT DHE PËRDORIMIT TË SUBSTANCAVE OZONHOLLUESE

7.1 Materiale dhe Metoda.

Metodat e përdorura për të monitoruar prodhimin dhe përdorimin e substancave ozonholluese në vend janë:

- ✚ Vlerësimi i sektorëve kryesorë që prodhojnë dhe përdorin substanca ozonholluese.
- ✚ Përcaktimi sasior dhe cilësor i SOH të prodhuara apo përdorura.

7.1.1 Vlerësimi i sektorëve kryesorë që prodhojnë dhe përdorin substanca ozonholluese

Vlerësimi i sektorët kryesorë që prodhojnë dhe përdorin substanca ozonholluese u realizua duke përdorur dy metoda:

Marrja e të dhënave zyrtare të importit të këtyre substancave, si edhe të pajisjeve që funksionojnë me to, që ka si burime kryesore informacioni:

- Instituti i Statistikave,
- Rregjistri i bizneseve,
- Drejtoria e Përgjithëshme e Doganave,
- Dhoma e Tregëtisë dhe Industrisë,
- NOPIU,
- Agjencitë Rajonale të Mjedisit

Marrja e të dhënave mbi shpërndarjen e substancave ozonholluese nëpërmjet furnizuesve industrialë. Kjo metodë është bazuar në zhvillimin e një ankete ^{[53], [56]} që ka si burime kryesore informacioni:

- Importuesit kryesorë,
- Furnizuesit industrialë,

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

- Përdoruesit e fundit të SOH,
- Instaluesit e pajisjeve ftohëse,
- Frekuencën e riparimeve, nga serviset që bëjnë rimbushjen e pajisjeve me SOH,
- Kompanitë, zyra, restorante, hotele, supermarkete të pajisura me pajisje ftohëse

7.1.2 Përcaktimi sasior dhe cilësor i SOH të prodhuara apo përdorura

Përbërja dhe përqendrimi i SOH u përcaktua me anë të dy tipeve të analizatorëve: analizatori Neutronics RI-2002PA dhe analizatori Ultima ID Pro RI-700H.

7.1.2.1 Analizatori Neutronics RI-2002PA.

Analizatori Neutronics RI-2002PA është një mjet i shpejtë, i lehtë në përdorim dhe të saktë për përcaktimin e pastërtisë dhe sasisë në përqindje të SOH në cilindrat e ruajtjes dhe sistemet e ftohjes dhe ajrit të kondicionuar. Analizatori identifikon dhe përcakton përqendrimin e diklordifluormetani (R12), tetrafluor-1,1,1,2-etanin (R134a), klordifluormetani (R22), hidrokarbureve dhe ajrit.

Në tabelën 7.1 janë paraqitur karakteristikat e këtij analizatori.

Tabela 7.1 Karakteristikat e Analizatorit Neutronics RI-2002PA.

Parametrat e mostrës	Vetëm gaz, pa vaj, presioni maksimal 2 MPa
Ftohësit që përcakton	R12, R22, R134A, hidrokarbure dhe ajër
Teknologjia e sensorit	Teknologjia jo dispersive infra të kuqe (NDIR)
Sasia e mostrës:	8.5 gram për kampionin
Fuqia Universale:	110/220 VAC, 50/60 Hz, 0.2 Amps
Temperatura e punës:	45-100°F (7-37°C)

Figura 7.1 tregon pamjen e jashtme të këtij analizatori.



Figura 7.1 Pamja e jashtme e analizatorit të substancave ozonholluese Neutronics RI-2002PA.

➤ **Parimi i punës së analizatorit Neutronics RI-2002PA**

Parimi i punës së analizatorit bazohet në metodën infra të kuqe jo dispersive. Një sensor jo dispersiv infra të kuqe (ose NDIR) është një pajisje e thjeshtë spektroskopike dhe shpesh përdoret si detektor i gazit. Ai quhet jo dispersiv sepse gjatësia e valës e cila kalon nëpër dhomën e marrjes së mostrave nuk është filtruar. Për të realizuar këtë, përpara detektorit infra të kuq është vendosur një filtër.

Ndërtimi i një sensori NDIR është paraqitur në figurën 7.2.

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I
LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

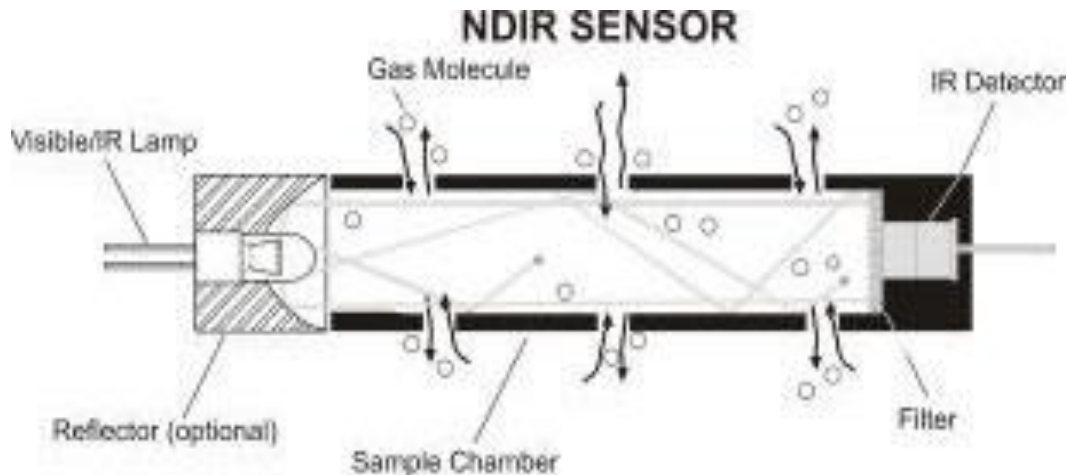


Figura 7.2 Skema e ndërtimit të një sensori NDIR.

Komponentët kryesorë të një sensori NDIR janë një burim infra të kuqe (drita), një dhomë mostre ose tub i tejdukshëm, filtri i gjatësisë valës, dhe një dedektor i dritës infra të kuqe. Dritë IR është drejtuar me anë të dhomës së mostrës drejt detektorit. Në paralel ka një tjetër dhomë me një gaz reference të mbyllur. Si gaz reference zakonisht përdoret azoti.^[25] Dedektori ka një filtër optik në frontin e tij që eliminon të gjithë dritën përveç gjatësisë së valës dhe përzgjedh molekulat e gazit që do të përcaktohet. Idealisht molekulat e tjera të gazit nuk absorbojnë dritën në këtë gjatësi vale, dhe nuk ndikojnë në sasinë e dritës që arrin në detektor për të kompensuar interferencën e komponentëve. Për shembull, CO₂ dhe H₂O shpesh iniciojnë ndjeshmërinë kryq në spektrin e infra të kuqe. Si shumë matje në zonën IR po kalojnë ndjeshëm ndaj H₂O është e vështirë për të analizuar për shembull SO₂ dhe NO₂ në përqëndrime të ulëta duke përdorur parimin dritë infra të kuqe. Sinjali IR nga burimi zakonisht është copëtuar ose moduluar në mënyrë që sinjalet termike në sfond mund të kompensohet nga sinjali i dëshiruar.

Intensiteti i dritës që arrin në detektor IR është e lidhur në mënyrë të anasjelltë me përqendrimin e gazit në dhomën e mostrës. Kur përqendrimi në dhomë është zero, detektori do të marrë lehtë intensitetin e plotë. Kur rritet përqendrimin, intensiteti i dritës IR goditës në detektor zvogëlohet.

Marrëdhënia midis intensitetit IR dhe përqendrimi i gazit, shpjegohet me anë Ligji Berit

$$I = I_0 e^{-\epsilon Cl}$$

$$A = -\log I / I_0 = \epsilon Cl$$

I = intensiteti i dritës të matur nga mostra

I₀ = intensiteti i dritës të matur nga prova e bardhë

ε = koeficienti molar i absorbimit

C = përqendrimi molar i gazit

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

➤ **Funksionimi i Analizatorit Neutronics RI-2002PA**

Analizatori është i pajisur me një tub mostrimi për CFC 12 dhe HFC 134a, një kordon elektrik dhe të gjitha veglat e tjera hidraulike të nevojshme, të vendosur në një çantë portative.^[30] Mostra e gazit hyn në analizator nëpërmjet një tubi mostrimi dhe shkon tek sensori. Instrumenti përcakton direkt përqendrimet në peshë për CFC12, HFC134a, HCFC22 dhe hidrokarburet. Nëqoftëse përcaktohet që mostra është R12 i pastër ose R134a i pastër, analizatori do të ofrojë gjithashtu edhe një lexim të përqendrimit në peshë të ajrit që ndodhet në mostër. Meqë ajri nuk konsiderohet një ndotës, është e mundur që të lexohet 100% CFC 12 plus 5% ajër. Instrumenti merr në konsideratë vetëm sasinë e ftohësit dhe ndotësve në përzjerjen totale.

Analizatori komunikon me përdoruesin nëpërmjet një ekrani alfa-numerik me dy rreshta dhe 16 gërma, një llampë treguese të statusit, çelsave të ndezjes dhe një sinjal alarmi. Sinjali i alarmit ka për qëllim të lajmërojë kur instrumenti has në gjendje të gabuara, kur potencialisht ka rrezik ndezshmërie dhe prani të ftohësit të ndotur. Përqendrimet në peshë të ftohësve në mostër shfaqen direkt në ekran ashtu si dhe komandat për përdoruesin. Instrumenti është i pajisur me një portë printeri që komunikon me shumicën e portave paralele të printerave të zakonshëm.

Nga valixhja e hapur e identifikuesit nxirren kordoni për lidhjen me rrymën elektrike dhe tubi i mostrimit për cilindrat nën presion. Lexohet me vëmendje udhëzuesi i kuq, që i bashkëngjitet tubave, në të cilin porositet që dalja e aparatit me të cilën bëhet lidhja me tubin e hollë plastik, duhet të jetë plotësisht e pastër, pa pika vaji apo lëngu tjetër. Në të kundërt identifikimi i substancës në enë do të jetë i gabuar.

Lidhet tubi i mostrimit në portën e hyrjes së mostrës së aparatit. Nuk duhet lidhur fundi i tubit të mostrimit me cilindrin.

Ndizet aparati. Koha e ngrohjes do të zgjasë afërsisht 90 sekonda. Në ekran do të shfaqet mesazhi "Sistemi po ngrohet. Kontrolloni filtrin. Kjo përbën një kujtesë për të kontrolluar filtrin e mostrës.

Në këtë kohë do të ndizen dy llambat e vogla, jeshile dhe e kuqe, që janë poshtë butonave "A" e "B". Ky është sinjali që aparati është nën tension dhe fillon nga puna.

Në ekranin e vogël, sipër butonave "A" e "B" shfaqen komanda të ndryshme, të cilat duhet të ndiqen me këtë radhë:

Gjatë kohës së ngrohjes mbahen të shtypur njëkohësisht butonat "A" dhe "B" derisa në ekran të shfaqet mesazhi "usage elevation 400 feet – lartësia e përdorimit 400 këmbë" Kjo lartësi është lartësia mbi nivelin e detit në të cilën bëhen matjet. (Lartësia 400 këmbë = 122 metra). Për të rregulluar lartësinë në vlerën e duhur përdoren butonat: "A" për të rritur lartësinë me një hap minimal 30 metra dhe "B" për të ulur lartësinë me një hap minimal 30 metra. Lartësia mund të rregullohet për një interval 0-9000 këmbësh (0-2742 metrash) dhe kjo shfaqet në ekran gjatë rregullimit.

Me vendosjen e lartësisë përfundon ngrohja e aparatit. Pas përfundimit të ngrohjes aparati do të vet-kalibrohet. Nga mjedis thithet ajër nëpërmjet portës hyrëse të ajrit duke shkuar tek sensorët e instrumentit që të kryhet kalibrimi. Kalibrimi zgjat afërsisht 20 sekonda. Kjo procedure përfundon pas 4-5 min pasi aparati është vënë në punë dhe jep një sinjal zhurme karakteristike, që tregon se aparati është gati për të bërë përcaktimin substancës. Kur ka përfunduar koha e kalibrimit, aparati shfaqë mesazhin " Gati për matje, lidhni tubin e mostrimit me cilindrin, shtypni A për të filluar" dhe drita jeshile

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

fillon të pulsojë. Në këtë moment lidhet tubi i mostrës tek porta e avujve të enës ku ruhet ftohësi i cili do të përcaktohet. Pasi aparati tregon vlerën e presionit 9 psig, shtypim butonin "A" për të filluar matjet

Instrumenti do të lexojë "Marrja e mostrës në proces". ndërkohë që një mostër e vogël e ftohësit po analizohet për të përcaktuar përqendrimit e R12, R134a, R22, HC dhe ajrit.

Kur analiza të ketë përfunduar në ekranin e aparatit do të shfaqen përqendrimit për R12, R134A, R22 dhe HC.

Pas kësaj shkëpusim fundin tubit të mostrimit nga nga cilindri i cili duhet të jetë mbyllur paraprakisht. Rezultatet e analizës së fundit mund të printohen.

Shembull i printimit të rezultateve të analizës:

REFRIGERANT IDENTIFIER

Refrigerant Analysis

Refrigerant R134a = 100.0%

Refrigerant R12 = 0.0%

Refrigerant R22 = 0.0%

Hydrocarbons = 0.0%

Conclusion: >>YYYY<<

Air = 3.0%

Date: _____

Technician: _____

Car Model: _____

VIN: _____

➤ Interferenca

Për shkak të ndërtimit unik të të analizatorit Model RI-2002PA, nuk ka të ndërhyrje të njohura kimike. Të vetmet substanca që hyjnë në aparat janë gazet dhe avujt e ujit. Aparati do të analizojnë dhe të raportojnë edhe praninë e hidrokarbureve dhe ujit.

7.1.2.2 Analizatorit Ultima ID Pro RI-700H

Analizatori Ultima ID Pro RI-700H është një mjet i shpejtë, i lehtë në përdorim dhe të saktë për përcaktimin e pastërtisë dhe sasisë në përqindje të SOH në cilindrata e ruajtjes dhe sistemet e ftohjes dhe ajrit të kondicionuar. Analizatori identifikon dhe përcakton përqendrimit R12, R134a, R22 si dhe përzierjet R408A, R409A, R417A, R421A, R421B, R422A, R422B, R422C, R427A, R600a R404A, R407C, R410A. Në tabelën 7.2 janë paraqitur karakteristikat e këtij analizatori.

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I
LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

Tabela 7.2 Karakteristikat e Analizatorit Ultima ID Pro RI-700H.

Parametrat e mostrës	Vetëm gaz, pa vaj, presioni maksimal 2 MPa
Ftohësit që përcakton	R12, R22, R 134a, R408A, R417A, R421A, R421B, R422A, R422B, R422C, R427A, R404A, R407C, R410A, hidrokarbure dhe ajër
Teknologjia e sensorit	Teknologjia jo disperseve infra të kuqe (NDIR)
Sasia e mostrës	5gram për kampion
Fuqia Universale	110/220 VAC, 50/60 Hz, 0.2 Amps
Temperatura e punës	50 -110°F (10 - 43°C)

Në figurën 7.3 paraqitet pamja e jashtme e këtij analizatori.



Figura 7.3 Pamja e jashtme e analizatorit të substancave ozonholluese Ultima ID Pro RI-700H.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

➤ **Parimi i punës së analizatorit Ultima ID Pro RI-700H**

Parimi i punës së analizatorit bazohet në metodën infra të kuqe jo dispersive. Metoda infra të kuqe jo dispersive përcakton përqendrimet në masë të substancave ozonhollues dhe siguron një ndarje në raporte për komponentët e përzierjeve dhe ajrit. (Ndërtimi i një sensori NDIR dhe funksionimi i tij është shpjeguar tek Parimi i punës së analizatorit Neutronics RI-2002PA).

➤ **Funksionimi i Analizatorit Ultima ID Pro RI-700H**

Përpara fillimit të matjeve duhet të karikohet bateria e analizatorit, procedure kjo që kërkon 4 orë.

Pas mbarimit të kohës së karikimit ndizet aparati. Koha e ngrohjes do të zgjasë afërsisht 110 sekonda.^[37]

Pas përfundimit të ngrohjes shtypim butonin "Cal" në mënyrë që aparati të kalibrohet. Nga mjedis thithet ajër nëpërmjet portës hyrëse të ajrit duke shkuar tek sensorët e instrumentit që të kryhet kalibrimi. Ky ajër pastron ndonjë mbetje të mundshme nga matjet e mëparshme dhe siguron matje të sakta. Kalibrimi zgjat afërsisht 50 sekonda. Kjo procedure përfundon pas 4-5 min pasi aparati është vënë në punë dhe jep një sinjal zhurme karakteristike, që tregon se aparati është gati për të bërë përcaktimin e substancës.

Bëhet lidhja e tubit të mostrimit me aparatit dhe cilindrin.

Hapet valvula e cilindrit dhe pasi shtypim butonin "Test" fillon analiza e substancave. Një sasi e vogël e ftohësit do të për të përcaktuar përqendrimet e ftohësve të mundshëm në cilindër, hidrokarbureve dhe ajrit.

Kur analiza të ketë përfunduar në ekranin e aparatit do të shfaqen përqendrimet për R12, R134A, R22, etj dhe HC.

Pas kësaj shkëpusim fundin tubit të mostrimit nga nga cilindri i cili duhet të jetë mbyllur paraprakisht. Rezultatet e analizës së fundit mund të printohen.

7.2 Rezultatet dhe Diskutime

7.2.1 Rezultatet e vlerësimit të sektorëve kryesorë që prodhojnë dhe përdorin substanca ozonholluese

Monitorimi në këtë studim u krye bazuar në udhëzimin për "The Compilation of the Program for addition of the Ozone Secretariat" (UNEP / OzL.Pro / EXCOM / 54/53, 7 mars 2008), direktivat e BE-së dhe legjislacioni shqiptar. Gjatë monitorimit, të gjithë importuesit dhe furnizuesit e njohur të subatancave ozonholluese (SOH) japin informacion për importet, shitjet dhe blerjet, dhe zonat e aplikimit për substancat përkatëse duke përfshirë klorfluorkarbonet, hidroklorfluorkarbonet (të pastër dhe të përzier).

Informacioni i marrë nga importuesit u krahasua dhe u plotësua me informacionin zyrtar të marrë nga Instituti i Statistikave, rregjistri i bizneseve, Drejtoria e Përgjithëshme e Doganave, Dhoma e tregëtisë dhe Industrisë, Agjencitë Rajonale të Mjedisit, në mënyrë që të monitorojë ndonjë mospërputhje në informacionin mes blerjes, shitjes dhe aplikimit e substancave.

Monitorimi i kryer gjatë kësaj faze për SOH, i cili u shtri në vitet 2010 – 2012, në qytetet Tiranë, Fier, Kavajë, Durrës, Shkodër, Elbasan, tregoi se klorfluorkarbonet në Shqipëri janë nxjerrë nga përdorimi, kështu që nuk prodhohen, importohen dhe nuk përdoren më në Shqipëri. Si zëvendësues të tyre janë HCFC (të pastër dhe të përzier).

7.2.1.1 Sektorët e prodhimit të SOH

Shqipëria nuk është vend prodhues i SOH dhe nuk ka pasur asnjëherë tendencën për prodhimin e tyre. Monitorimi i kryer gjatë këtij studimi tregoi se në Shqipëri nuk ka prodhime të pajisjeve ftohëse, kondicionerëve, të shkumave, solventëve, dhe medikamentëve me SOH (MDI). Edhe pse në Shqipëri ka dy fabrika të prodhimit të shkumave polisterole, si material izolues përdorin ujë dhe diklorurmetili si fryrës. (Firma Albafoam dhe Evrofoam me rezidencë në Tiranë).

7.2.1.2 Sektorët e import - eksportit të SOH

Duke qenë se Shqipëria nuk është vend prodhues i SOH tregon se nuk është vend eksportues i SOH dhe pajisjeve që funksionojnë me to, por është vend importues i tyre. (pajisjeve ftohëse të reja dhe të përdorura që funksionojnë me SOH).

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

7.2.1.3 Sektorët e shpërndarjes së SOH

Importuesit kryesorë janë në të njëjtën kohë dhe shpërndarësit kryesorë të SOH. Sektorët kryesorë që përdorin SOH në Shqipëri janë:

- Sektori i frigoriferëve

Ky sektor mbulon të gjitha aplikacionet e ftohjes. Kjo përfshin një gamë të madhe të pajisjeve që variojnë nga frigoriferët dhe ngrirësit e vegjël shtëpiakë deri në pajisjet e ftohjes komerciale, një grup shumë të gjerë që përfshin:

- frigoriferët shtëpiakë,
- frigoriferët industrial,
- frigoriferët tregëtarë,
- makinat frigoriferike.

- Sektori i Ajrit të Kondicionuar

Ky sektor përfshin të gjitha format e pajisjeve të ajër të kondicionuar që përdorin një qark ftohje për të ofruar ajër të ftohur. Pajisjet në këtë sektor kanë të integruar një njësi "dritare- mur" për të ftohur një dhomë të vetme, deri në çillera shumë të mëdhenj që prodhojnë ajër të ftohtë për shpërndarje në të gjithë ndërtesat dhe hapësira shumë të mëdha.

- Sektori i shërbimit të frigoriferëve dhe kondicionerëve.

Ky sektor përfshin të gjitha servisët e frigoriferëve dhe kondicionerëve. Këto servise kanë teknike mirëmbajtje që në shumicën e rasteve nuk janë të informuar përse i përket legjislacionit mbi emetiet e SOH dhe efektin e tyre në mjedis.

7.2.2 Rezultatet e përcaktimi sasior dhe cilësor i SOH së prodhuar apo përdorur

Rezultatet e marra gjatë vlerësimit të sektorëve kryesorë që prodhojnë dhe përdorin SOH krijuan një miniarkivë të importuesve kryesorë të SOH dhe sektorëve kryesorë që përdorin ato. Këto të dhëna përbëjnë bazën e analizës (përcaktimit sasior dhe cilësor) të SOH së prodhuar apo përdorur.

Të dhënat e marra nga kjo pjesë e studimit treguan se:

$$\text{Konsumi i SOH} = \text{Prodhim} + \text{Import} - \text{Eksport}$$

Nisur nga kjo formulë, duke qenë se Shqipëria nuk prodhon dhe eksporton substanca ozonholluese gjithë sasia e konsumit të SOH i referohet importit. Pra:

$$\text{Konsumi} = \text{Import}$$

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

Kështu si pjesë e vazhdimësisë së studimit u analizua sasia e importuar e SOH. Puna laboratorike për këtë pjesë të studimit u krye në Laboratorin e Drejtorisë së Përgjithëshme të Doganave Tiranë duke përdorur dy analizatorët e SOH Neutronics RI-2002PA dhe Ultima ID Pro RI-700H. Studimi u shtri në periudhën 2010 – 2012. Të dhënat e marra nga analizat e kryera u përpunuan dhe u raportuan si të dhëna vjetore. Ky monitorim u krye mbi bazën e plan importit të CFC dhe HCFC për Shqipërinë ^{[9], [16], [17]} i cili paraqitet në tabelën 7.3 dhe tabela 7.4.

Tabela 7.3 Kuotat vjetore të importit të CFC deri në vitin 2010.

Viti	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Niveli i konsumit të SOH (CFC) Metrik ton	68	61.2	33.2	15.2	6.2	2.2	2.2	0
Niveli i konsumit të SOH (CFC) ODP ton	68	61.2	33.2	15.2	6.2	2.2	2.2	0

Trendi i analizës në të cilën duhet të bazohemi për këtë analizë, paraqitet në figurën 7.4.

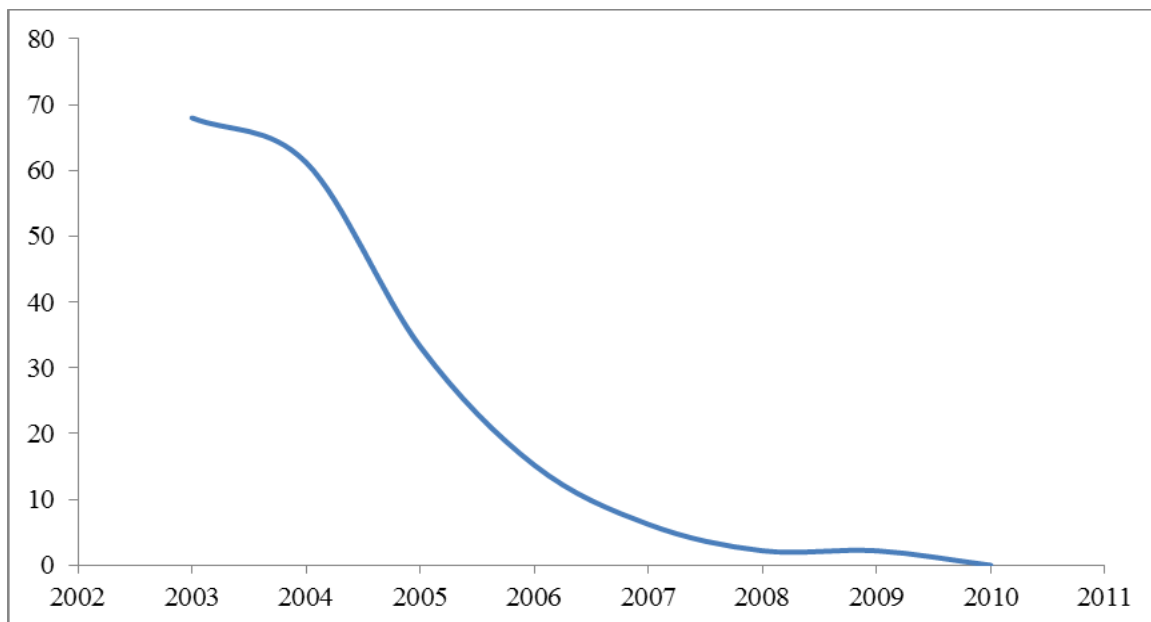


Figura 7.4 Trendi i analizës për CFC në vite (deri në vitin 2010).

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

Tabela 7.4 Kuotat vjetore të importit të HCFC deri në vitin 2040.

Viti	2010	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2030	2040
Niveli i konsumit të SOH HCFC (Metrik ton)	120	108	100	95	90	85	78	70	65	60	50	39	29
Niveli i konsumit të SOH HCFC (ODP)	6.6	5.94	5.5	5.225	4.95	4.675	4.29	3.85	3.575	3.3	2.75	2.145	1.595

Vihet re se: Në vitet 2010 -2014 do të jetë e njëjta kuotë importi për SOH, 120 ton, në vitet 2015 – 2030 do të ketë një reduktim nga 108 ton në 39 ton. Në vitin 2030 do të ulet 2.5% e sasisë së 2015 dhe kështu do të vepronet për vitet në vazhdim deri në vitin 2040.

Nisur nga këto kuota vihet re që në vendin tonë duhet të importohen klorfluorkarbonet deri në vitin 2010, dhe hidroklorfluorkarbonet pas vitit 2010.

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I
LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

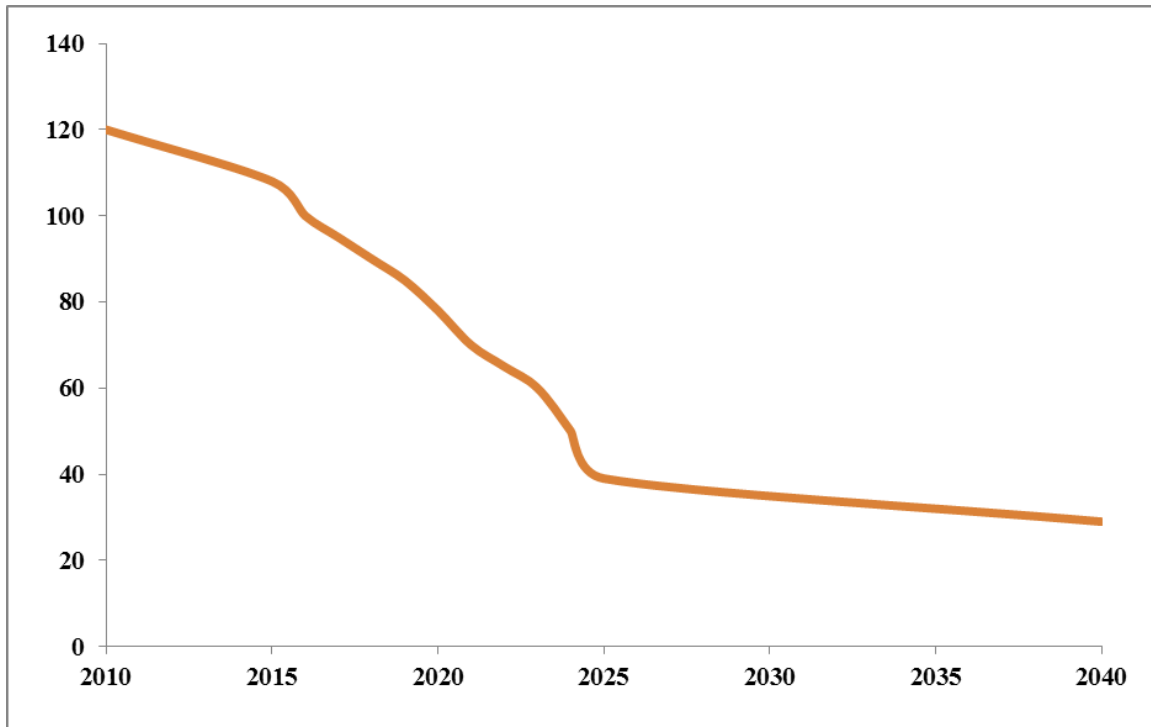


Figura 7.5 Trendi i analizës për HCFC në vite.

Rezultatet e marra gjatë analizës sasiore dhe cilësore të SOH së importuar dhe përdorur në vend gjatë viteve 2010 – 2012, janë paraqitur në tabelat 7.5; 7.6; 7.7. Sasia e SOH së përdorur është e shprehur në metrik ton dhe ODP ton.

Tabela 7.5 Sasia e SOH të importuar dhe përdorur gjatë vitit 2010.

Substanca	Metrik ton	ODP ton
CFC - 12	0	0
HCFC – 22	117.24	6.448

Bazuar në rezultatet e marra gjatë analizës së SOH, vihet re se e gjithë sasia e SOH së importuar, që përbën edhe sasinë e përdorur në vend i përket HCFC. Sasia e CFC (R – 12) të importuar është zero, ndërsa sasia e HCFC (R-22) është 117.24 metrik ton ose 6.448 ODP ton. Kjo tregohet edhe në grafikun e paraqitur në figurën 7.6.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

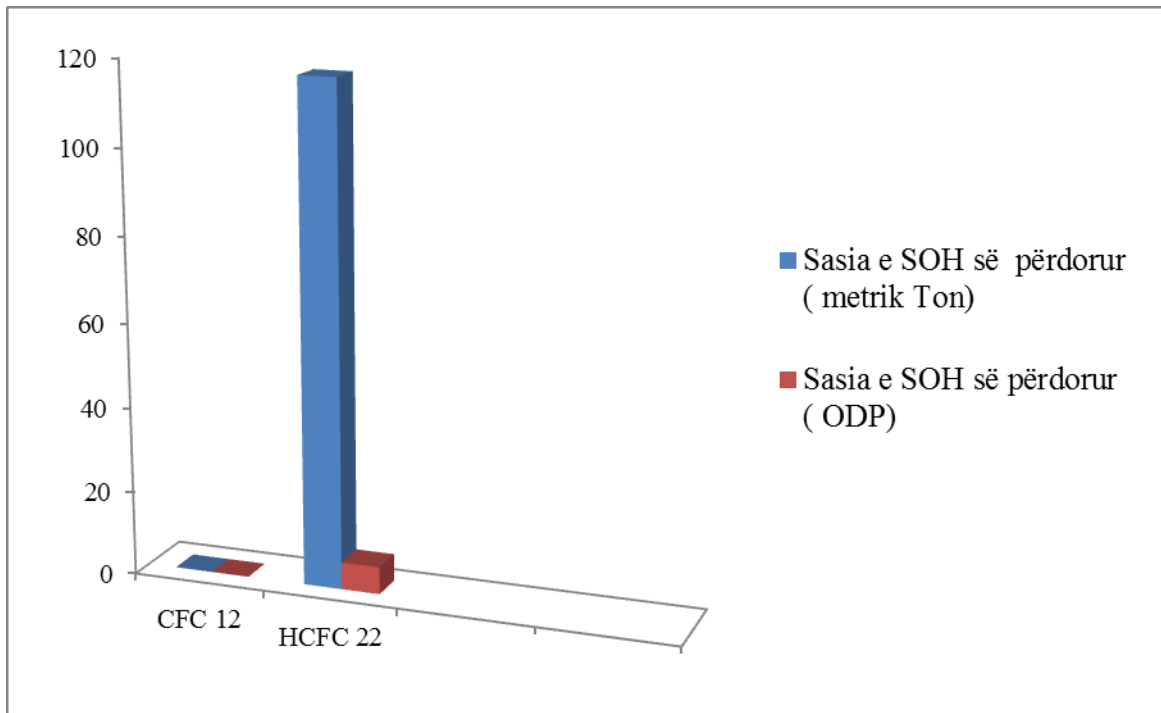


Figura 7.6 Sasia e SOH të importuar në Metrik ton dhe ODPTon gjatë vitit 2010.

Grafiku në figurën 7.7 paraqet krahasimin e sasisë reale të SOH së përdorur me sasinë që pritej bazuar në kuotat e importit.

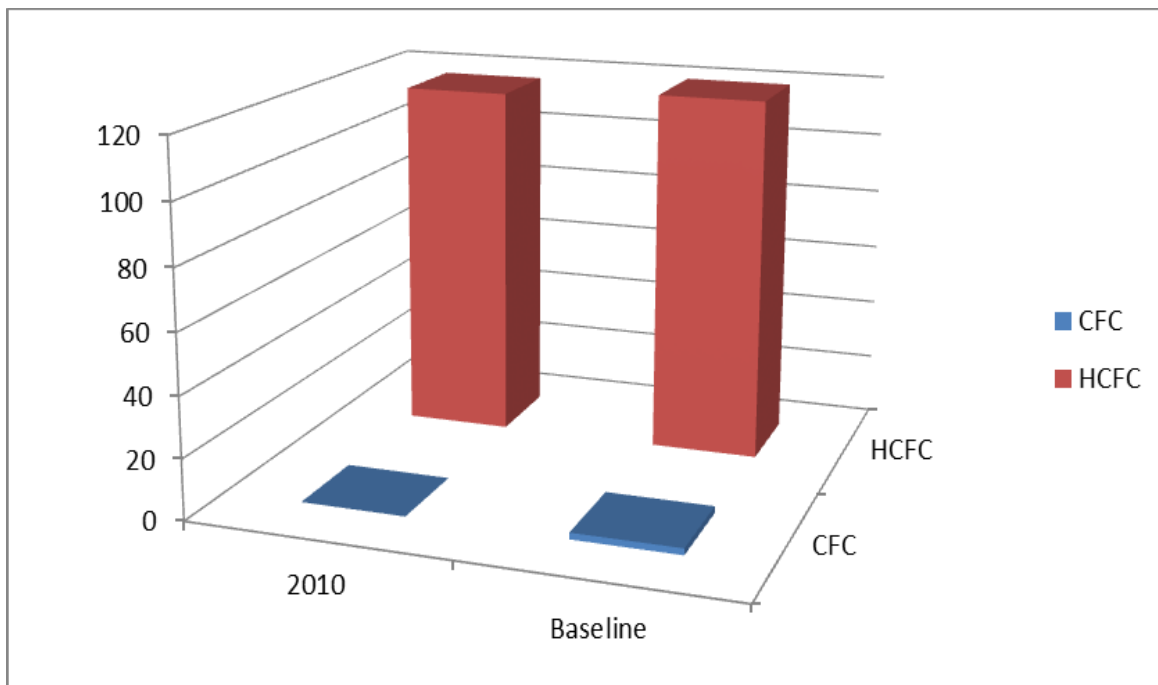


Figura 7.7 Krahasimi i SOH së importuar gjatë vitit 2010 me kuotat vjetore.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

Krahasuar me kuotat e importit, mund të themi se gjatë vitit 2010 sasia e SOH është bërë në përputhje me këto kuota. R -12 vihet re se ka dalë nga përdorimi dhe për R -22 ka filluar reduktimi i përdorimit.

Tabela 7.6 Sasia e SOH të importuar dhe përdorur gjatë vitit 2011.

Substanca	Metrik ton	ODP ton
CFC -12	0	0
HCFC-22	115.72	6.36

Bazuar në rezultatet e marra gjatë analizës së SOH për vitin 2011, vihet re se e gjithë sasia e SOH së importuar, që përbën edhe sasinë e përdorur në vend i përket HCFC. Sasia e CFC (R – 12) të importuar është zero, ndërsa sasia e HCFC (R-22) është 115.72 metrik ton. Kjo tregohet edhe në grafikun e paraqitur në figurën 7.8.

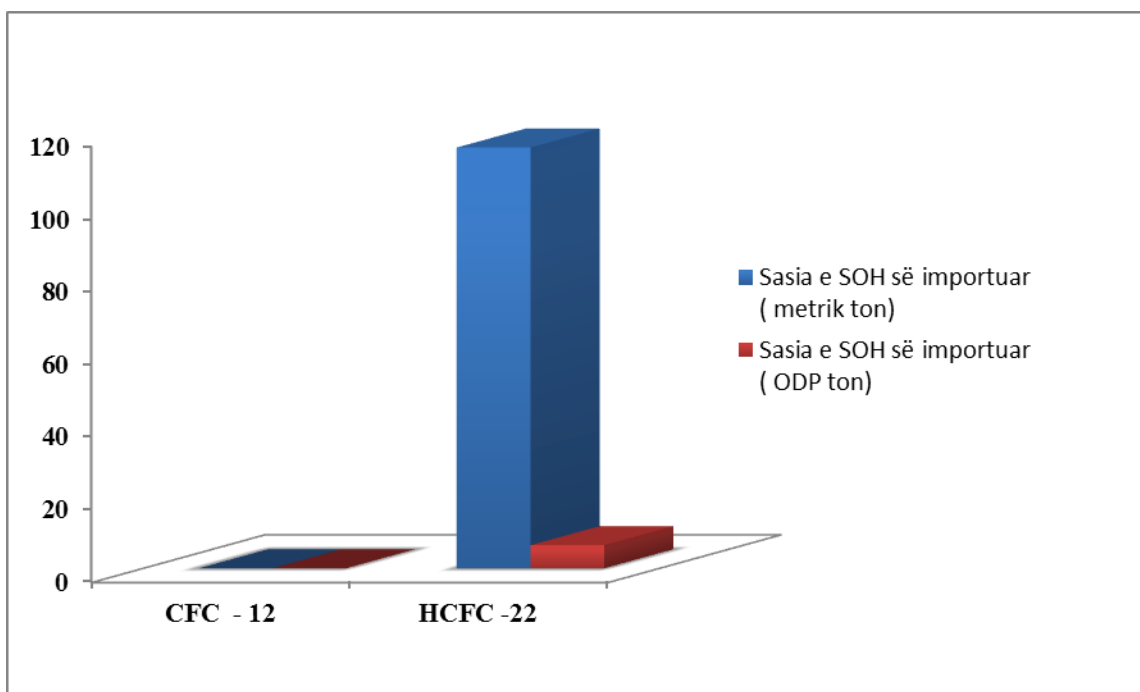


Figura 7.8 Sasia e SOH të importuar në Metrik ton dhe ODPton gjatë vitit 2011.

Grafiku në figurën 7.9 paraqet krahasimin e sasisë reale të SOH së përdorur me sasinë që pritej bazuar në kuotat e importit.

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I
LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

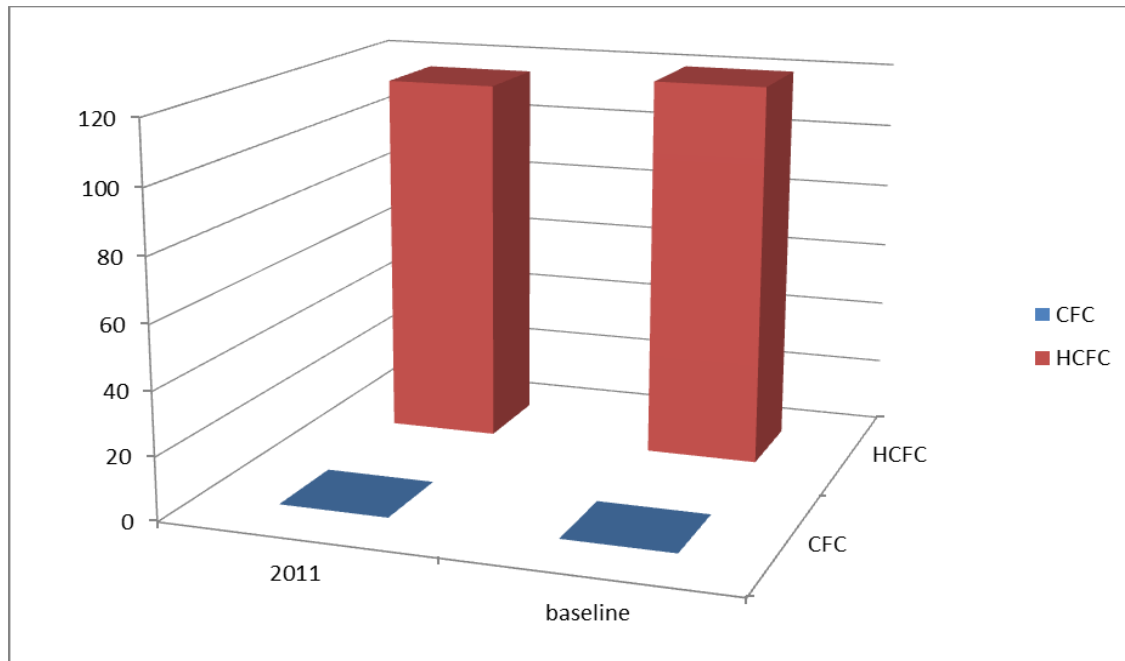


Figura 7.9 Krahasimi i SOH së importuar gjatë vitit 2011, me kuotat vjetore.

Nga grafiku vihet re se sasia e importuar e CFC gjatë vitit 2011, është bërë në përputhje me kuotat e importit. Po kështu mund të themi se sasia e HCFC vazhdon të reduktohet, pavarësisht kuotave të importit në të cilat, gjatë viteve 2010 – 2014 vlera e HCFC të importuar do të jetë e njëjtë (120 metrik ton).

Tabela 7.7 Sasia e SOH të importuar dhe përdorur gjatë vitit 2012.

Substanca	Metrik ton	ODP ton
R - 12	0	0
R – 22	119.82	6.59

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

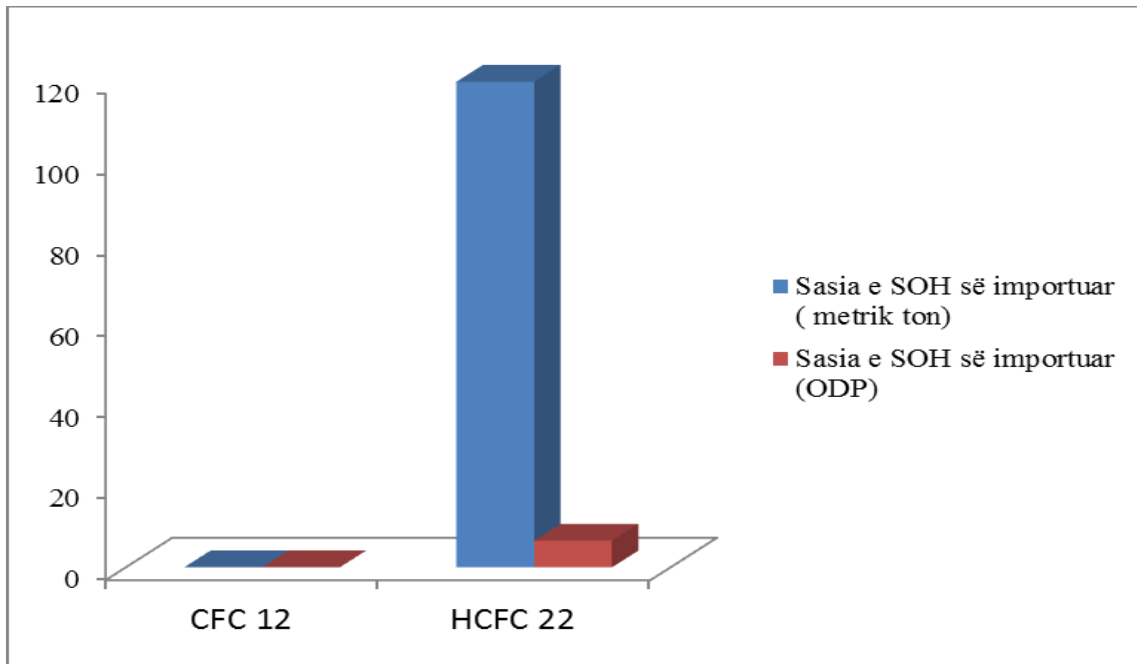


Figura 7.10 Sasia e SOH së importuar në Metrik ton dhe ODPTon gjatë vitit 2012.

Nga grafiku vihet re se sasia e importuar e CFC gjatë vitit 2012 zero, duke ruajtur kuotat e importit zero, pas vitit 2010 sikurse rekomandohet nga Protokollit i Montrealit. Po kështu mund të themi se sasia e HCFC vazhdon të reduktohet. Krahasimi i sasisë së SOH së importit me vlerat e lejuara është treguar në grafikun e figurës 7.11.

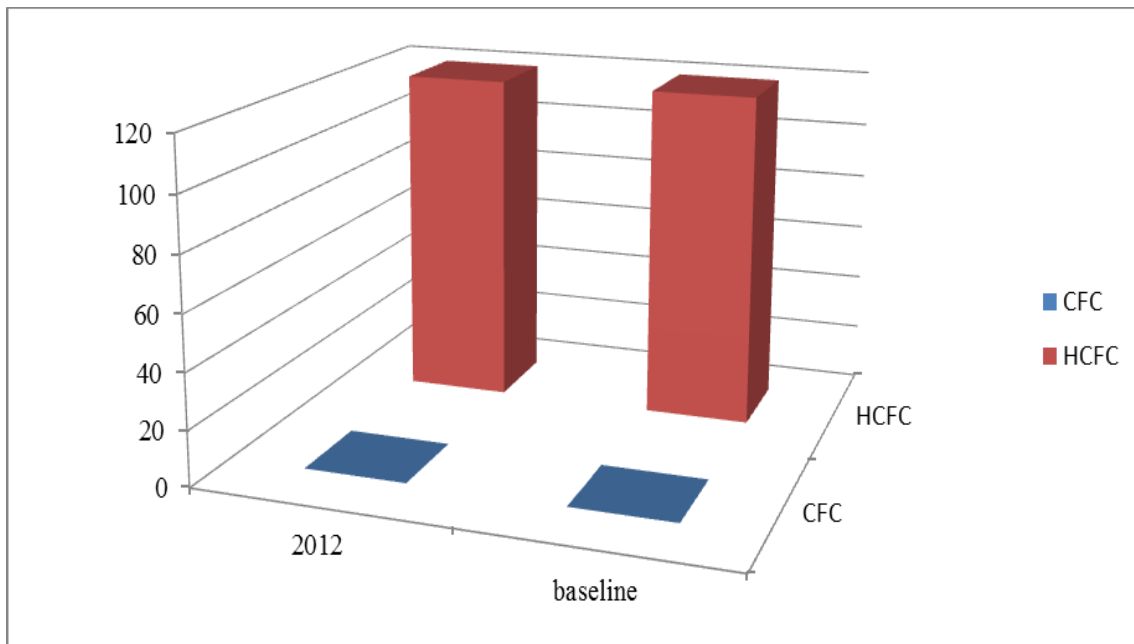


Figura 7.11 Krahasimi i SOH së importuar gjatë vitit 2012 me kuotat vjetore.

7.3 Konkluzione

Në përfundim të këtij studimi u arrit në këto konkluzione:

1. Ky studim jep një informacion të saktë mbi sektorët e prodhimit, sektorët e import eksportit, sektorët e shpërndarjes dhe fushat e aplikimit të SOH.
2. Shqipëria nuk është vend prodhues i SOH dhe nuk ka pasur asnjëherë tendencën për prodhimin e tyre.
3. Shqipëria nuk është vend eksportues i HCFC dhe pajisjeve që funksionojnë me to, por është vend importues i tyre. (pajisjeve ftohëse të reja dhe të përdorura që funksionojnë me SOH).
4. Përdorimi më i madh i SOH në të gjitha vitet ku është shtrirë ky monitorim ishte në sektorët e shërbimit të pajisjeve ftohëse dhe ajrit të kondicionuar në qytetet e Tiranës, Fierit, Kavajës, Durrësit, Elbasan.
5. Duke ditur që Konsumi i SOH = Prodhim + Import – Eksport dhe se në Shqipëri nuk prodhohen dhe eksportohen substanca ozonholluese gjithë sasia e konsumit të SOH i referohet importit.
6. Gjatë viteve 2010 – 2012, u vu re se gjithë sasia e SOH së përdorur në vend i përkiste klasës së hidroklorfluorkarboneve (R22), çfarë tregon se klorfluorkarbonet kishin dalë nga përdorimi. Ky rezultat tregon se Shqipëria përmbush detyrimet e Protokollit të Montrealit detyrim që lind nga të qenurit palë në të.
7. Përfundimet e këtij studimi shërbyen si pikënisje për analizën e SOH në ajër dhe pikërisht për përzgjedhjen e qyteteve dhe stacioneve të marrjes së mostrave të ajrit.

KAPITULLI 8

ANALIZA E SUBSTANCAVE OZONHOLLUESE NË AJËR ME TEKNIKAT KROMATOGRAFIKE

8.1 Materiale dhe metoda

Pas monitorimit të prodhimit dhe përdorimit të SOH në vend ishte e domosdoshme analiza e SOH në mostrat e ajrit, për të bërë një pasqyrë të plotë të ndikimit të shkarkimit të SOH në ajër.

Puna laboratorike për këtë pjesë të studimit u krye në Laboratorin e Analizës Organike të FSHN, Tiranë duke përdorur Kromatografinë e Gaztë. (GC). Studimi u shtri në dy vjet 2013 – 2014. U përzgjedhën për studim disa stacione në qytetet kryesore të vendit bazuar në shpërndarjen e SOH në Shqipëri dhe disa stacione në qytetin e Tiranës. Studimi i SOH në këto stacione u bë duke përzgjedhur bioindikatorë dhe indikatorë. Si bioindikatorë u përdorën gjethë pemësh dhe myshqe. Gjithashtu u përdorën dhe grimcat e precipituara të cilat u morën me anë të pambukut për sipërfaqje 1 m².

Për analizimin e SOH janë përdorur metodika sikurse rekomandohet në literaturë për përcaktimin e komponimeve volatile. ^{[14], [22]} Në këtë studim të gjitha metodikat e analizave janë modifikuar në përputhje me kushtet e punës në laboratorin tonë.

8.1.1 Baza materiale e përdorur për analizë

8.1.1.1 Reagentët kimike dhe materialet

A Reagentët kimikë të përdorur gjatë këtij studimi janë:

- Standardet individuale analitike të SOH: triklorometani, trikloro-1,1,1-etani, tetraklorometani, të përdorur për tretësira standarde të pastra individuale janë blerë nga MERCK, Damstard, Gjermani.
- Standardet individuale për klorodifluormetanin dhe tetrafluor-1,1,1,2-etanin, janë blerë në fazë të gaztë.
- Metanoli (GC grade) i blerë nga firma Sigma-Aldrich.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

B Materialet e përdorur gjatë këtij studimi janë:

- Cilindra qelqi të shkallëzuar
- Gota kimike
- Hinka qelqi
- Pipetë Pasteur
- Kolonë Florosoli
- Përqendrues Kuderna Danish
- Letër Filtri

8.1.1.2 Aparaturat

- **Gazkromatografi me dedektor me flakë të jonizuar - FID**

Aparati ku u kryhen injektimet ishte Gazkromatografi model Varian 450 i pajisur me dy injektorë PTV, dhe me dy dedektorë: dedektor me flakë të jonizuar – FID dhe dedektor me kapje elektronesh (ECD).



Figura 8.1 Gazkromatografi Varian 450 ku u realizuan analizat e SOH me GC/FID.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

- Parametrat e metodës kromatografike të përdorur janë:

Injektori (PTV)

Vëllimi i injektuar	1 μ L
Temperatura e injektimit	260 ⁰ C
Mënyra e injektimit	split (1:100)

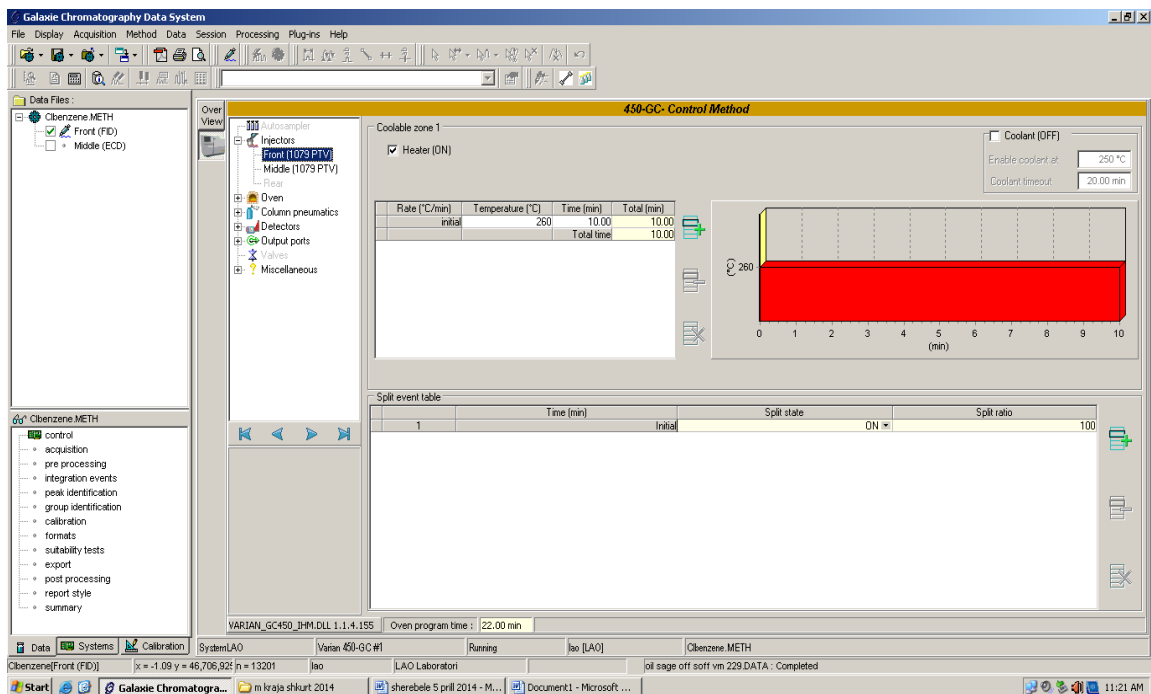


Figura 8.2 Parametrat e injektorit për analizën e SOH me GC/FID.

Kolona

Kolona kapilare	VF-1ms (pak polare)
Gjatësi	30 m
Diametër	330 μ m
Trashësia e shtresës së mbushësit	0,25 μ m
Temperatura maksimale	325 ⁰ C
Gazi mbartës	Azot
Vëllim konstant	1 mL/min

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

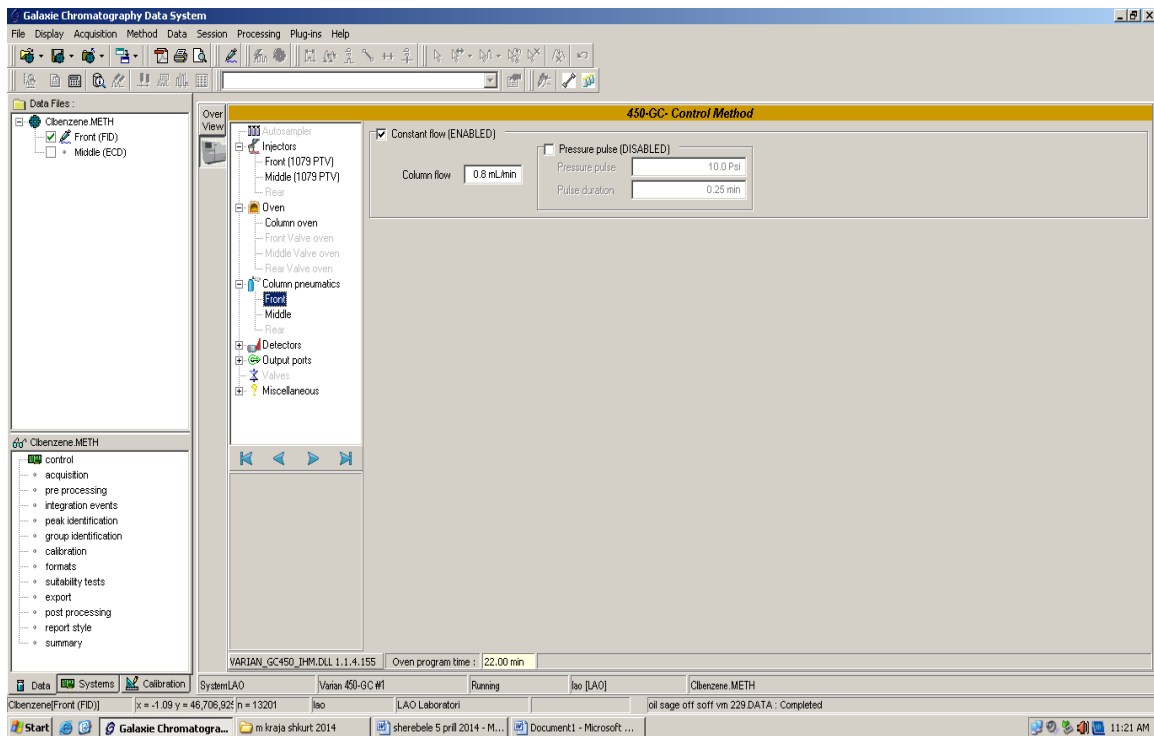


Figura 8.3 Parametrat e gazit të kolonës për analizën e SOH me GC/FID.

Furra

Tabela 8.1 Parametrat e furrës për analizën e SOH me GC/FID.

Hapat e temperaturës	Shpejtësia e rritjes të temperaturës (°C)	Temperatura finale (°C)	Koha e mbajtjes së temperaturës (min)
Hapi 1	0	50	0
Hapi 2	5	100	0
Hapi 3	10	250	0
Hapi 4	20	300	2

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

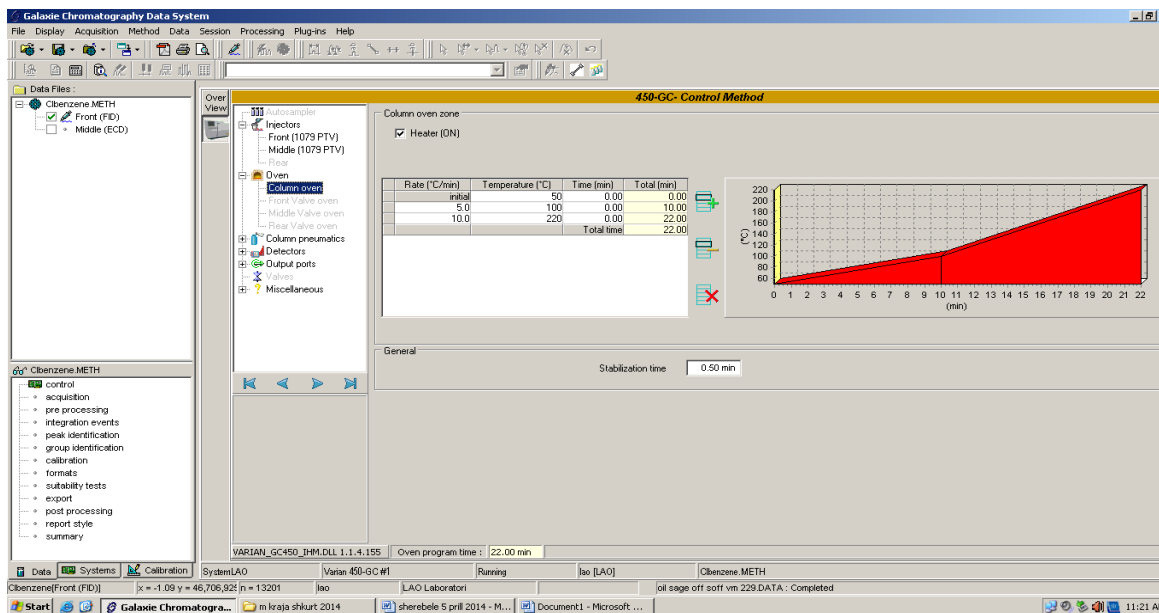


Figura 8.4 Parametrat e furrës për analizën e SOH me GC/FID.

Dedektori

Temperatura e detektorit

280 °C

Gazi ndihmës

Azot

Prurja e gazit ndihmës

25.0 mL/min (kostante)

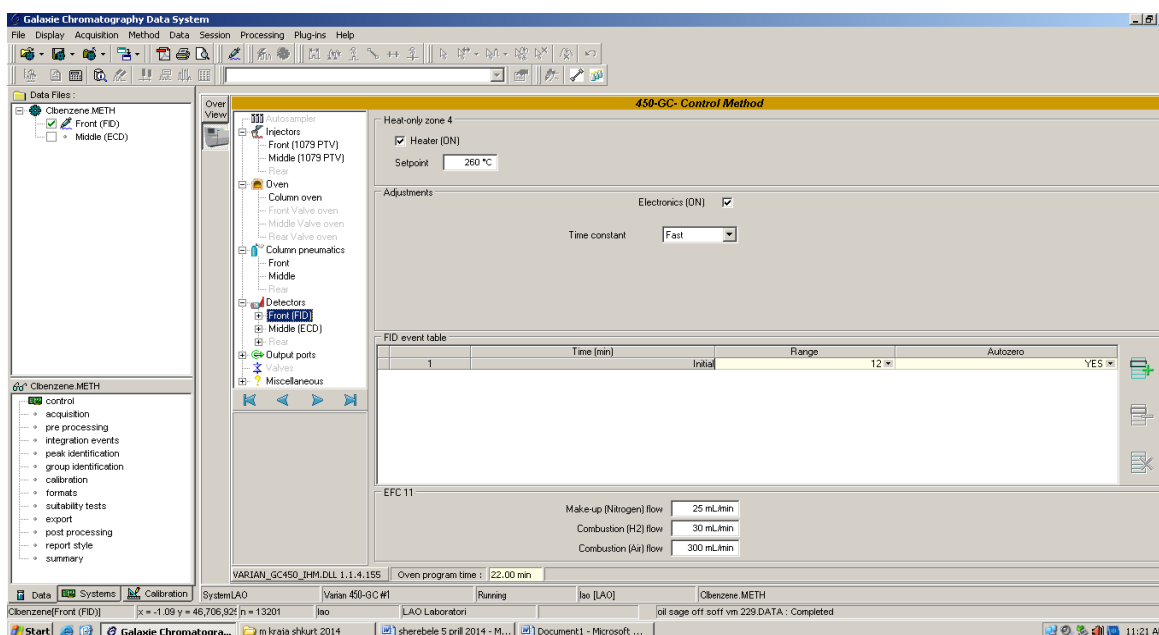


Figura 8.5 Parametrat e dedektorit për analizën e SOH me GC/FID.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

- **Gazkromatografi me dedektor me kapje elektronesh - ECD.**

Aparati ku u kryen injektimet ishte Gazkromatografi modeli HP 6890 Series II i pajisur me injektor split/splitless dhe dedektor me kapje elektronesh - ECD.



Figura 8.6 Gazkromatografi HP 6890 Series II ku u realizuan analizat e SOH me GC/ECD.

- **Parametrat e metodës kromatografike të përdorur janë:**

Injektori (split/splitless)

Vëllimi i injektuar	1 μ L
Temperatura e injektimit	260 ⁰ C
Mënyra e injektimit	split (1:100)

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I
LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

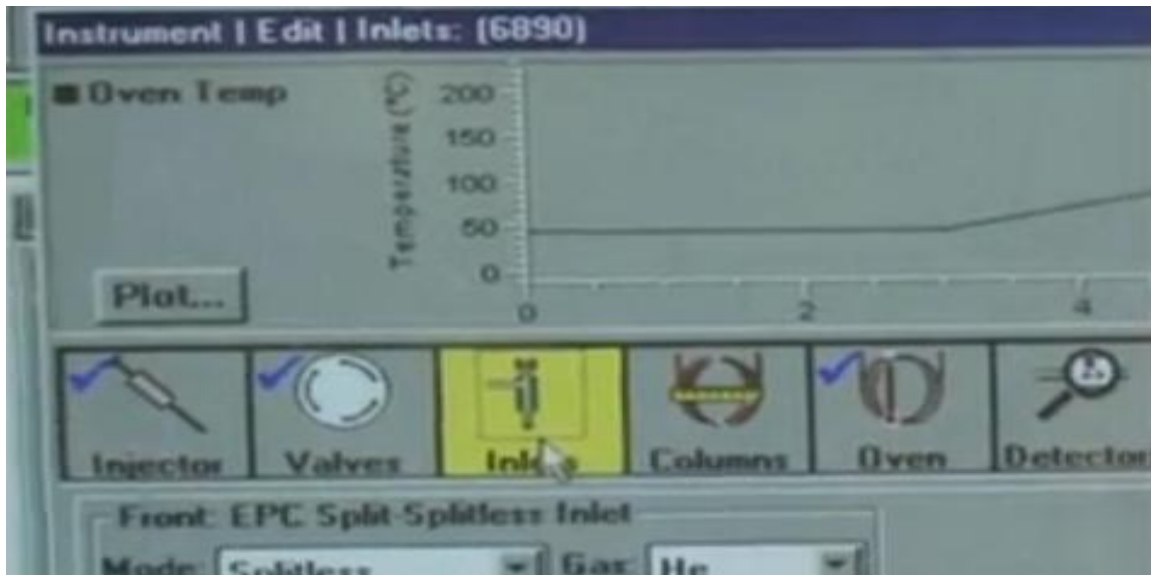


Figura 8.7 Parametrat e injektorit për analizën e SOH me GC/ECD.

Kolona

Kolona kapilare	Rtx-5 (pak polare)
Gjatësi	30 m
Diametër	330 µm
Trashësia e shtresës së mbushësit	0,25 µm
Temperatura maksimale	325 ^o C
Gazi mbartës	Azot
Vëllim konstant	1 mL/min

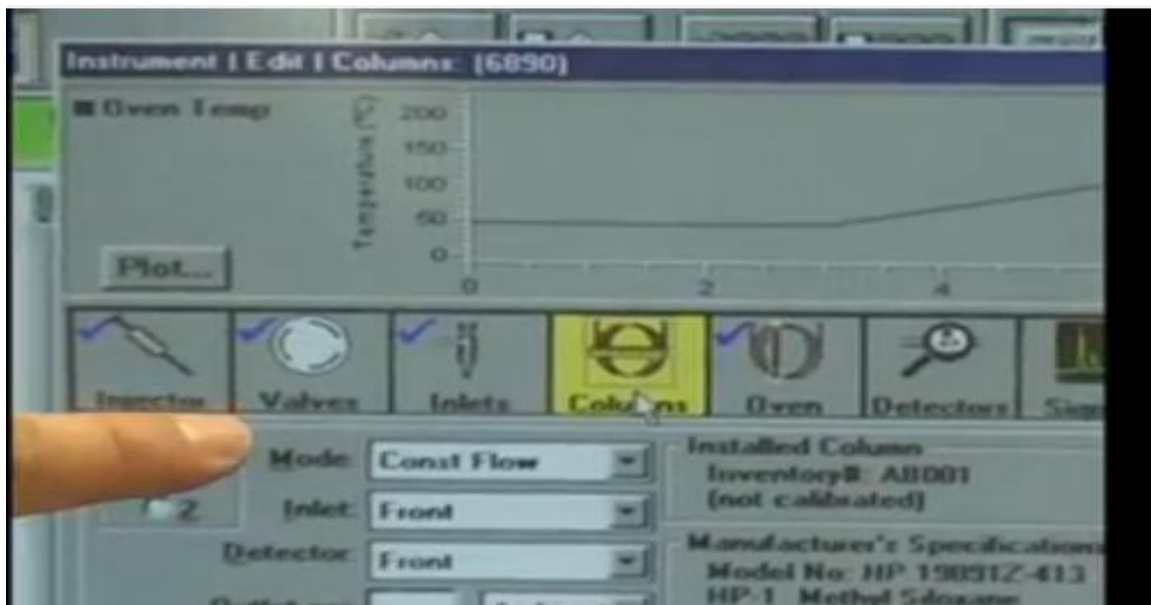


Figura 8.8 Parametrat e kolonës për analizën e SOH me GC/ECD.

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I
LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

Furra

Në tabelën 8.2 jepen parametrat e furrës për analizën e SOH me GC/ECD.

Tabela 8.2 Parametrat e furrës për analizën e SOH me GC/ECD.

Hapat e temperaturës	Shpejtësia e rritjes të temperaturës (°C)	Temperatura finale (°C)	Koha e mbajtjes së temperaturës (min)
Hapi 1	0	50	0
Hapi 2	5	100	0
Hapi 3	10	250	0
Hapi 4	20	300	2



Figura 8.9 Parametrat e furrës për analizën e SOH me GC/ECD.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

Dedektori

Temperatura e detektorit	280 °C
Gazi ndihmës	Azot
Prurja e gazit ndihmës	25.0 mL/min (kostante)

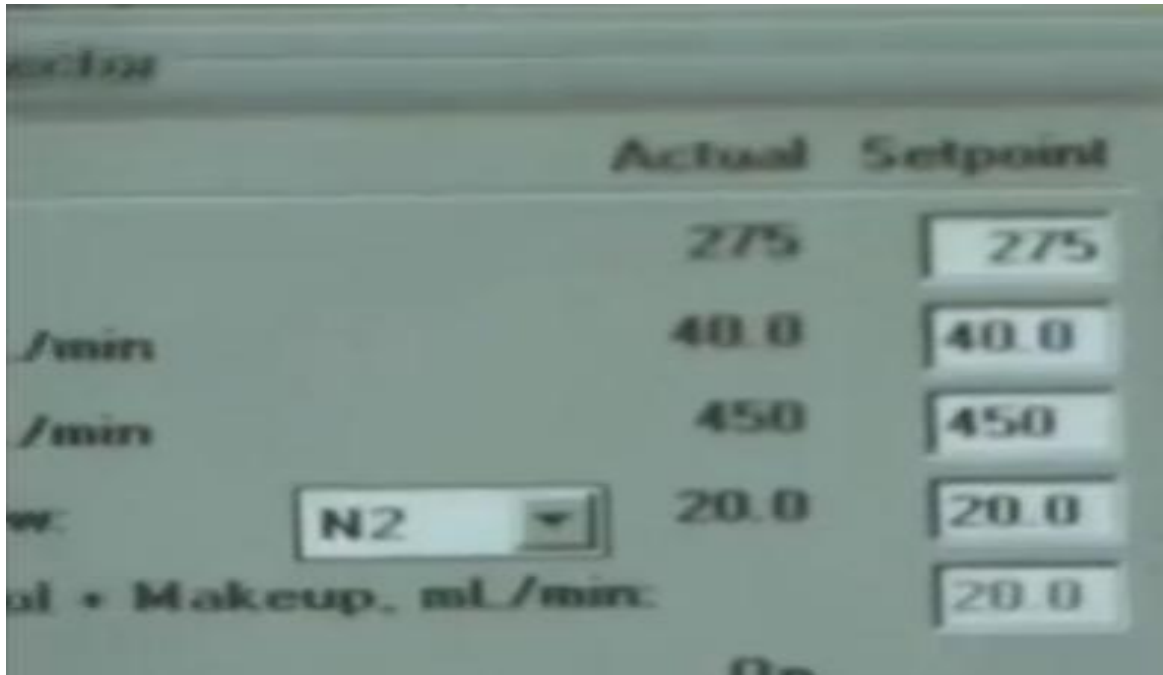


Figura 8.10 Parametrat e dedektorit për SOH me GC/ECD.

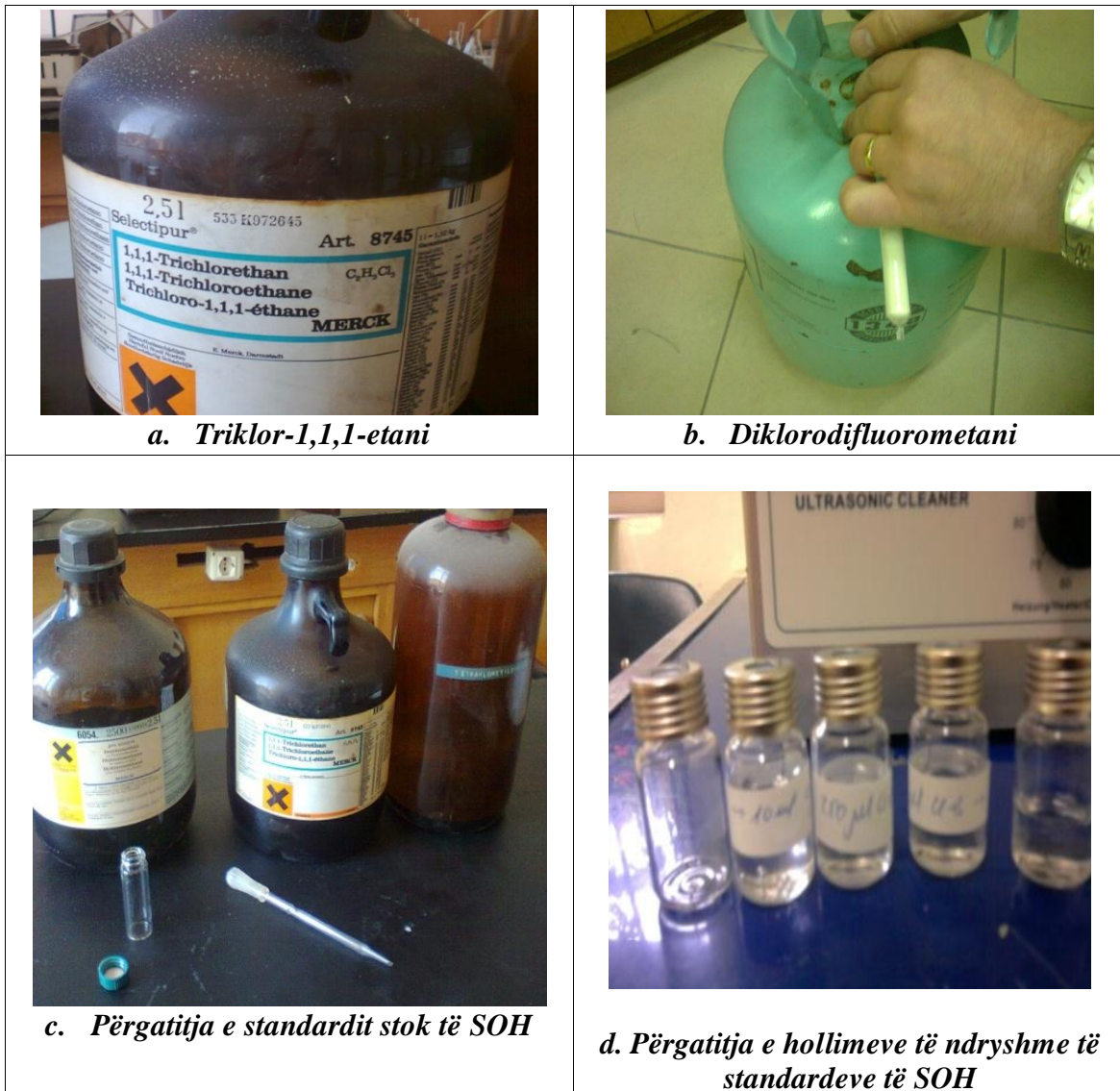
8.1.1.3 Përgatitja e tretësirave standarde dhe e përzierjeve të tretësirave standarde

- Përgatitja e tretësirave standarde

Standardet individuale analitike të SOH, triklormetani, triklor-1,1,1-etan, tetraklormetani, të përdorur për tretësira standarde të pastra individuale u blenë nga MERCK, Damstard, Gjermani.

Standardet për klorodifluormetanim dhe tetrafluor-1,1,1,2-etanin u blenë në fazë të gaztë. 20 mL prej çdo standardi të këtyre komponimeve u tret në fazë të gaztë në 10 ml metanol në temperaturën +4 °C. Përqëndrimi i tyre ishte 78 mg/mL për klordiflormetanim dhe 93mg/mL për tetrafluor-1,1,1,2-etanin. (Figura 8.11)

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË



**Figura 8.11 Përgatitja e standardeve të SOH për analizën gaz kromatografike:
a. Triklor-1,1,1-etan, b. Klorodifluorometani, c. Përgatitja e standardit stok të SOH,
d. Përgatitja e hollimeve të ndryshme të standardit të SOH.**

- **Përgatitja e përzierjeve të tretësirave standarde të SOH për analizën me gazkromatograf**

Standardet e pastër të klorodifluorometani, tetrafluor-1,1,1,2-etan, triklorometani, trikloro-1,1,1-etan, tetraklorometani, janë holluar në metanol deri në përqendrimet përfundimtare prej 500 µg/mL. Për ndërtimin e kurbave të kalibrimit të SOH u përgatitën përzierje e standardeve analitike të SOH me përqendrimet e 50, 100 dhe 250 µg/mL.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

- Rikuperimi i tretësirave standarde të SOH, në mostrat e biotës dhe mostra grimcash.

Për të llogaritur rikuperimin e tretësirave standarde të SOH, në mostrat e biotës dhe grimcave u përdor metoda "spiking". Për këtë u përdor 1 ml përzierje e tretësirës standarde të SOH me përqëndrim 250 µg/mL për spiking-un e 10 gram mostër bioindikatorësh të freskët (myshqe, gjethe pemësh) dhe 2 gram pambuk (i përdorur për marrjen e grimcave të pluhurit të precipituar në një sipërfaqe prej 1 m²) i ekstraktuar paraprakisht me metanol. Mostra është vendosur në një vend të izoluar me një temperaturë prej +4 °C. Pas 8 orësh sipërfaqet e sipërme e të mostrave janë shpëlarë me 50 mL metanol duke përdorur një pipetë Pasteur. Për pastrimin e komponimeve makromolekulare nga mostrat e biotave dhe grimcave është përdorur një kolonë florisili. Për larjen e kolonës është përdorur 10 mL metanol. Ekstraktet janë përqëndruar duke përdorur përqëndruesin Kuderna-danish deri në vëllimin përfundimtar rreth 1 mL metanol. Ekstraktet u injektuan në gazkromatograf me FID dhe ECD, për të përcaktuar shkallën e rikuperimit të tretësirave standarde në mostra biote dhe mostra grimcash të precipituara. (Figura 8.12)

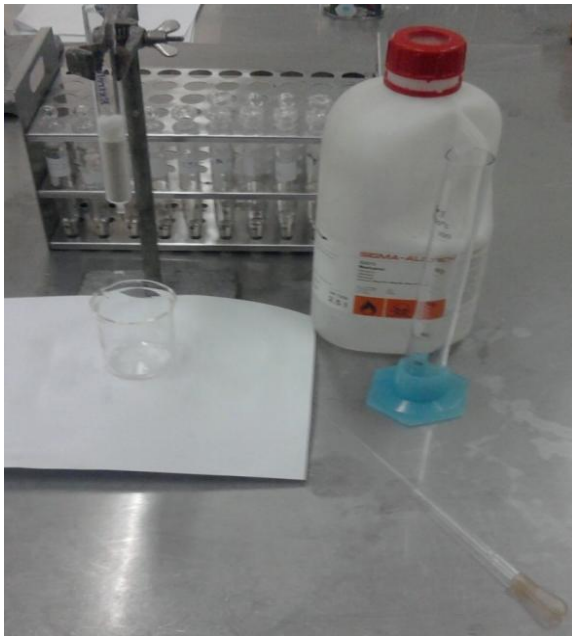


a. Mostra e pambukut e përdorur për llogaritjen e rikuperimit me anë të metodës "spiking"



b. Mostër e biote e përdorur për llogaritjen e rikuperimit me anë të metodës "spiking"

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË



c. Kolona e përdorur për izolimin e SOH.



d. Kalimi i SOH në kolonë florisili.

Figura 8.12 Rikuperimi i mostrës

8.1.2 Metodatat analitike

8.1.2.1 Marrja e mostrave biologjike në qytetet kryesore në Shqipëri.

Në këtë studim dy vjeçar (2013-2014), u përzgjedhën 11 stacione në qytetet kryesore të Shqipërisë, bazuar në të dhënat e shpërndarjes të SOH në vend. Këto stacione ndodheshin më pranë pikave të shpërndarjes të SOH në vendin tonë.

U përzgjedhën 5 stacione në Tiranë, 2 në Durrës, 2 në Fier, 1 në Elbasan dhe 1 në Kavajë, të cilat tregohen në hartën e figurës 8.13.

Studimi i SOH në këto stacione u bë duke përzgjedhur mostra biologjike (biotë) si gjethe të pemëve dhe myshqe, bioindikatore të përdorur shpesh në monitorimin e ndotësve të ajrit.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

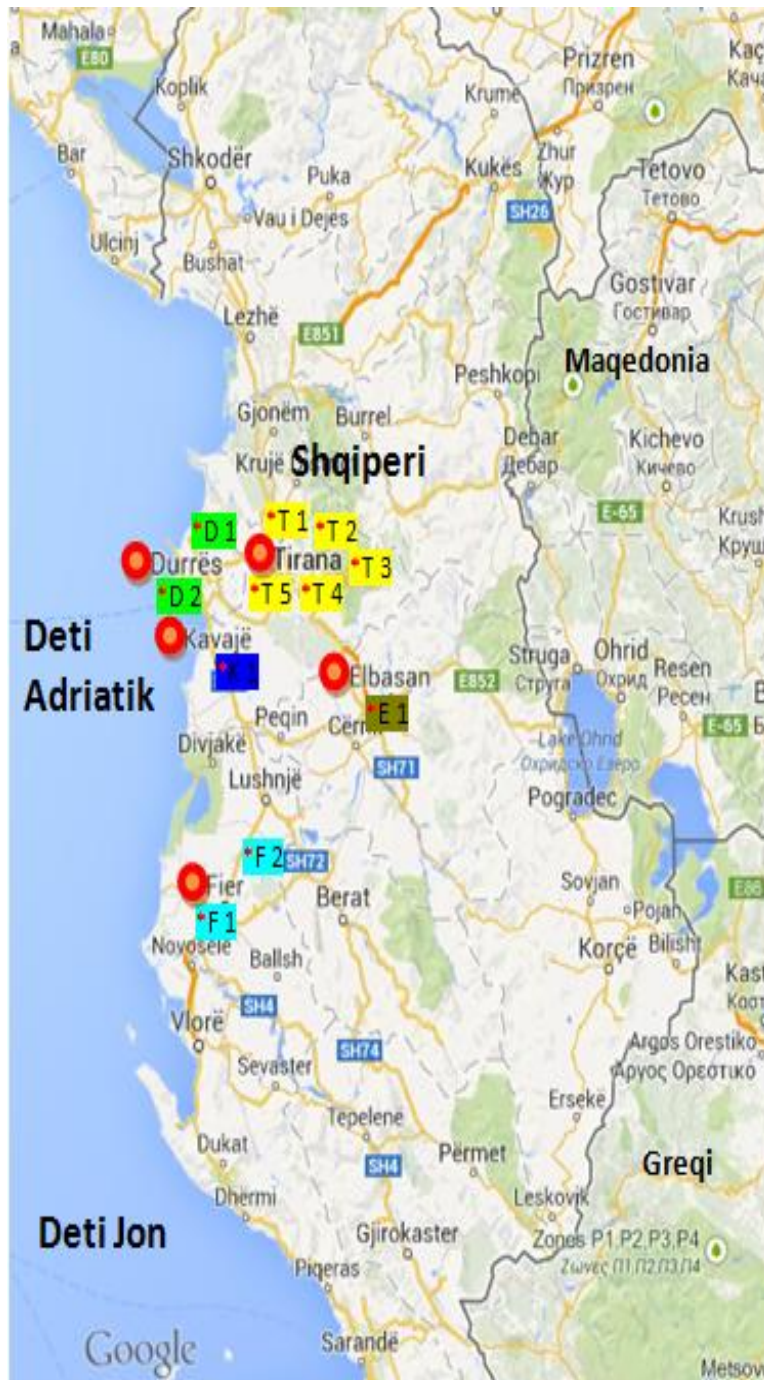


Figura 8.13 Harta e stacioneve të marrjes së mostrave për analizën e SOH në ajër në disa qytete të Shqipërisë.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

8.1.2.2 Marrja e mostrave në stacionet e Tiranës

Në qytetin e Tiranës u përzgjedhën për studim dy vjecar gjatë viteve 2013-2014, 9 stacione. Këto stacione u përzgjedhën në hapësirat dhe rrugët kryesore të qytetit. Stacionet e marrjes të mostrave e përzgjedhur për qytetin e Tiranës janë dhënë në Figurën 8.14.

Nga këto stacione u përzgjedhën të merren për analizë:

- mostra biologjike (biote) si gjethe të pemëve dhe myshqe, bioindikatorë të përdorur shpesh në monitorimin e ndotësve të ajrit.
- grimca të precipituara me anë të pambukut i cili është ekstraktuar paraprakisht me metanol.

Duhet thënë se është tentuar të merret pranë këtyre stacioneve mostra ajri duke përdorur pompë dhe filtrat e PM10, por kjo nuk dha rezultat (Figura 8.15) pasi këto filtra nuk absorbojnë asnjë nga komponimet volatile me interes për këtë studim.

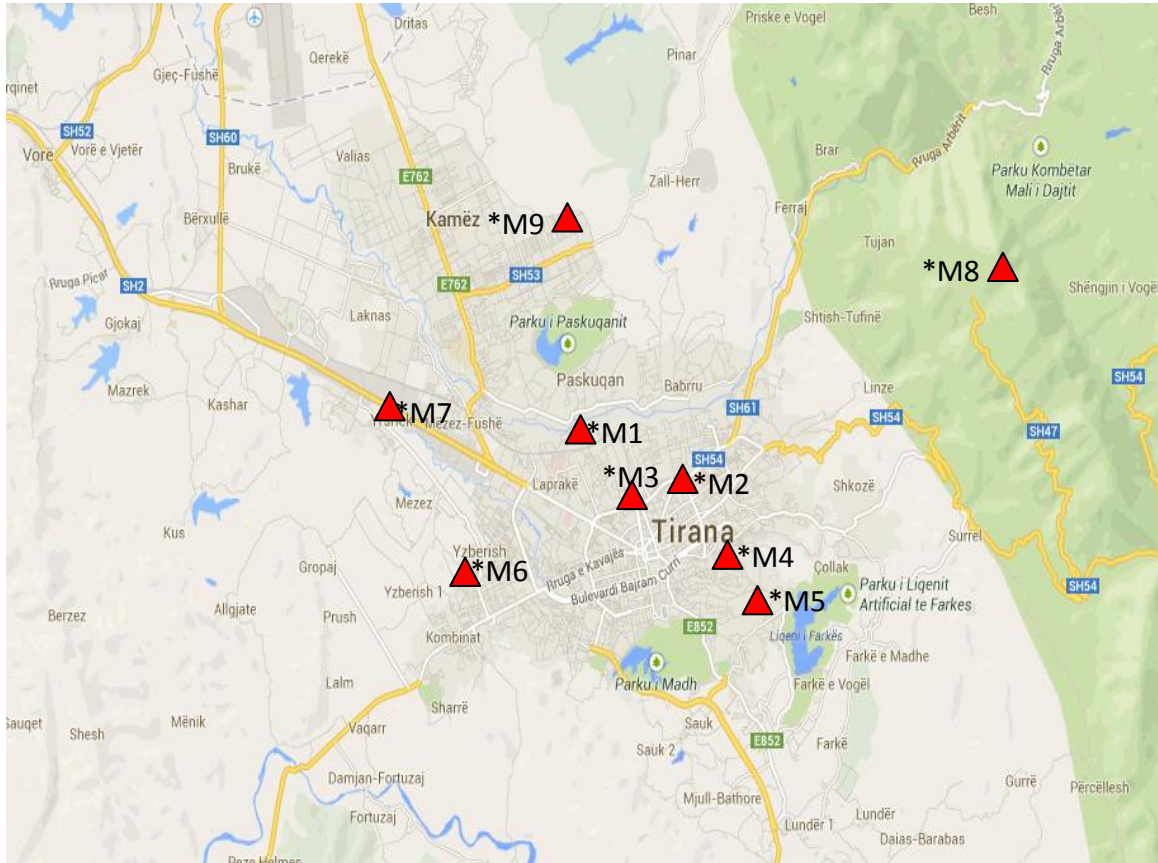


Figura 8.14. Stacionet e marrjes të mostrave për analizën e SOH në ajër, në qytetin e Tiranës

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË



Figura 8.15. Marrja e mostrave të ajrit me anë të filtrave PM10

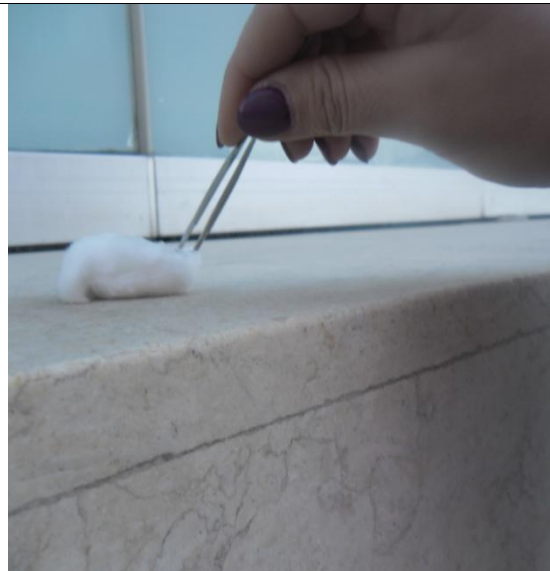


Figura 8.16. Marrja e mostrave të grimcave të ajrit me anë të pambukut



Figura 8.17. Marrja e mostrave të myshqeve



Figura 8.18. Marrja e mostrave të gjetheve

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

8.1.3 Analiza me gazkromatograf

8.1.3.1 Ndëtimi i metodës të përcaktimit të SOH me aparatit GC/FID

Ndërtohet fillimisht metoda në software-in e aparatit për përcaktimin e SOH me kolonë kapilare dhe dedektor me jonizim në flakë (GC/FID) sikurse rekomandohet në literaturë për përcaktimin e komponimeve volatile (EPA 2002, 2010)

Për të ndërtuar metodën optimale të përcaktimit të SOH me anë të metodës kromatografike u ndryshuan disa herë kushtet e punës të aparatit. Për të ndërtuar metodën kromatografike të identifikimit të SOH (analiza cilësore) u përdorën tretësirat standarde individuale të SOH të tretura në metanol e më pas u ndërtua një përzjerje e tyre me përqendrim 500 µg/mL e cila shërbeu si tretësirë standarde për përcaktimin e RT përfundimtare. Kohët e retensionit shërbejnë si mjet identifikimi i tyre në analizën kromatografike.

Më poshtë jepen disa nga pamjet e marra nga analiza cilësore e SOH me GC/FID. Analiza sasiore e tyre u realizua duke ndërtuar fillimisht kurbat e kalibrimit me tre tretësira standarde me përqendrime 50, 100 and 250 µg/mL. Mënyra e llogaritjes të rezultateve u realizua me metodën me standard të jashtëm (Figura 8.19).

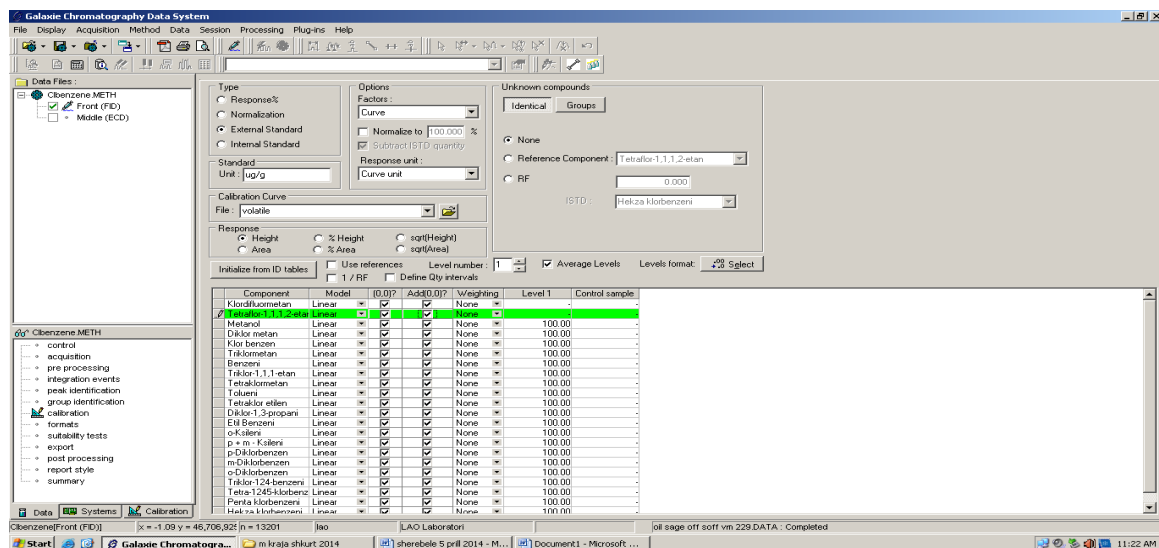


Figura 8.19 Parametrat e analizës sasiore të SOH të analizuar me GC/FID. Metoda me standard të jashtëm.

Figura 8.20 paraqet kromatogramën e tretësirave standarde të SOH të analizuar me GC/FID.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

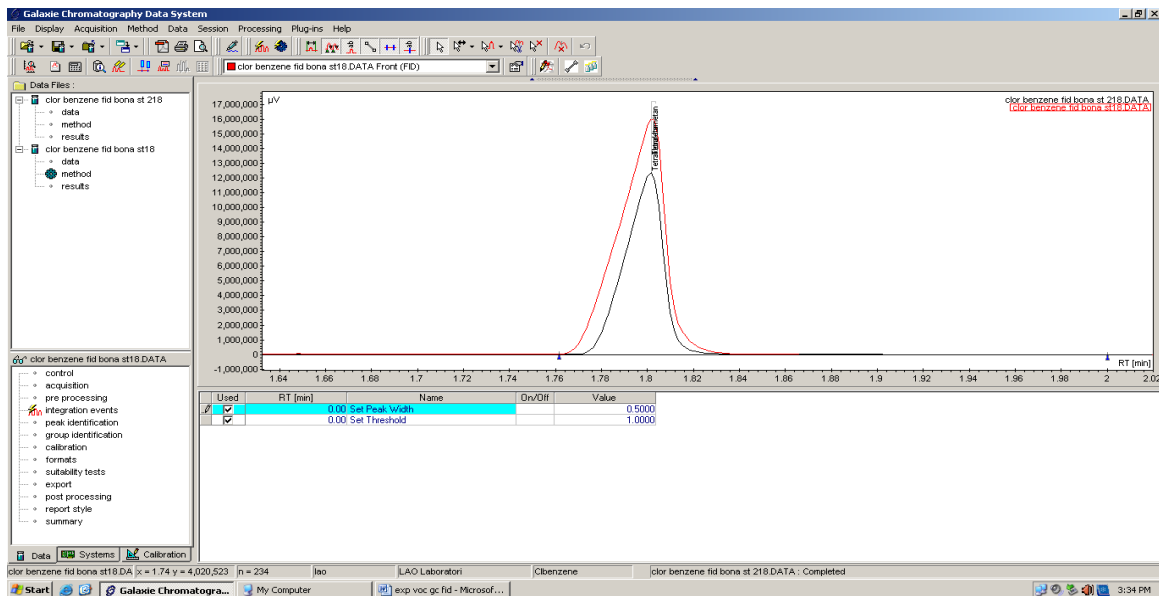


Figura 8.20 Kromatograma standarde e SOH të analizuar me GC/FID.

8.1.3.2 Ndërtimi i metodës të përcaktimit të SOH me aparaturën GC/ECD

Ndërtohet fillimisht metoda në software-in e aparatit për përcaktimin e SOH me kolonë kapilare dhe dedektor me kapje elektrone (GC/ECD) për shkak të ndjeshmërisë të madhe të komponimeve të halogenuar që ka ky dedektor.

Për të ndërtuar metodën optimale të përcaktimit të SOH me anë të metodës kromatografike u ndryshuan disa herë kushtet e punës të aparatit. Për të ndërtuar metodën kromatografike të identifikimit të SOH (analiza cilësore) u përdorën tretësirat standarde individuale të tyre të tretura në metanol e më pas u ndërtua një përzjerje e tyre me përqendrim 500 µg/mL e cila shërbeu si tretësirë e standardit për përcaktimin e RT përfundimtare. Kohët e retonionit shërbejnë si mjet identifikues i tyre në analizën kromatografike

Më poshtë jepen disa nga pamjet e marra nga analiza cilësore e (SOH) me GC/ECD. Analiza sasiore e tyre u realizua duke ndërtuar fillimisht kurbat e kalibrimit me tre tretësira standarde me përqendrime 50, 100 and 250 µg/mL. Mënyra e llogaritjes të rezultateve u realizua me metodën me standard të jashtëm (Figura 8.21).

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

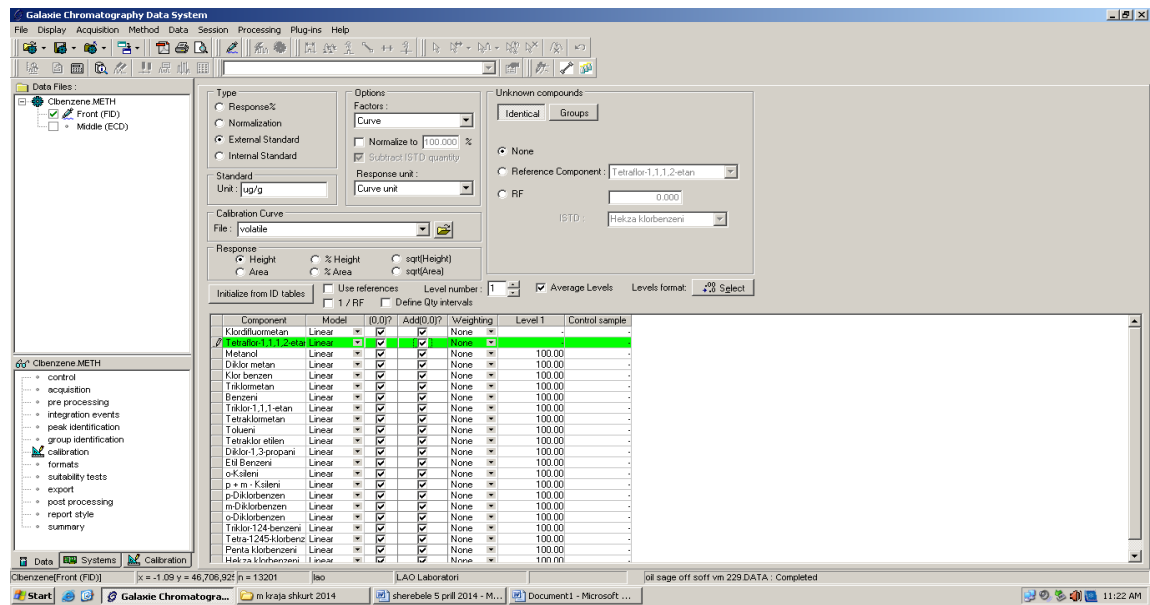


Figura 8.21 Parametrat e analizës sasiore të SOH të analizuar me GC/ECD. Metoda me standard të jashtëm.

Figura 8.22 paraqitet kromatograma e tretësirave standarde të SOH të analizuar me GC/ECD.

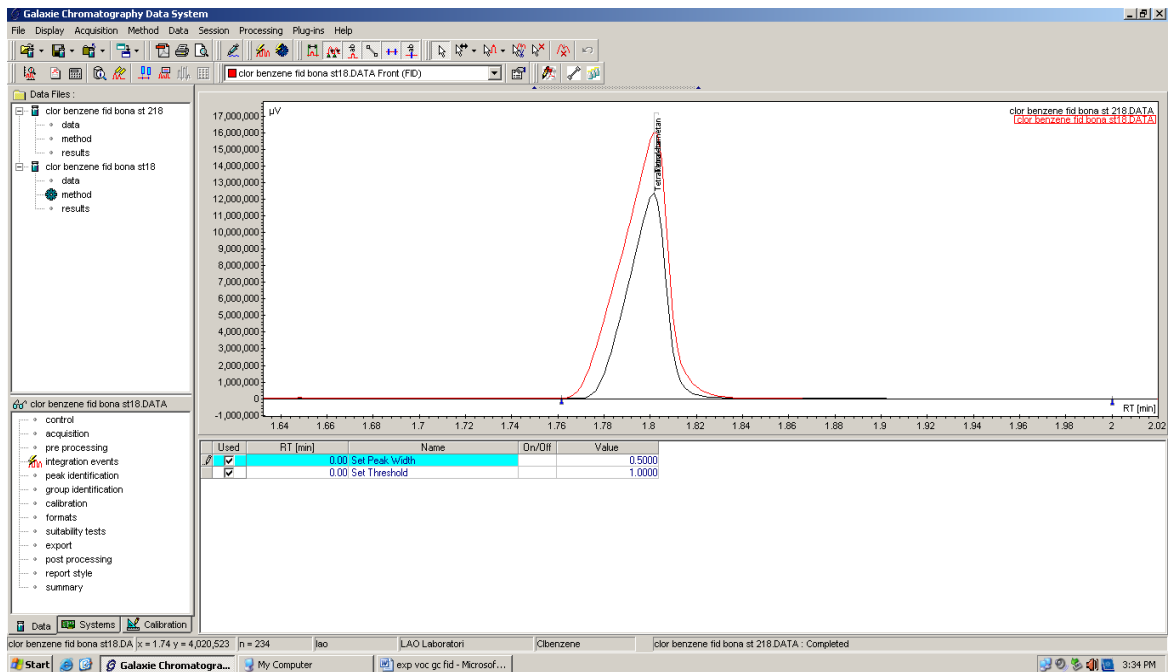


Figura 8.22 Kromatograma standarde e SOH të analizuar me GC/ECD.

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I
LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

8.2 Rezultate dhe diskutime

Analiza e tretësirave standarde të SOH të përgatitur si më sipër u krye me teknikën kromatografike GC/FID dhe GC/ECD. Të dyja metodat ishin të përshtatshme për përcaktimin e SOH.

8.2.1 Ndëtimi i metodës të përcaktimit të SOH me anë të GC/FID

Fillimisht u ndërtua metoda në software-in e aparatit për përcaktimin e SOH, me kolonë kapilare dhe dedektor me flakë të jonizuar (GC/FID) sikurse rekomandohet në literaturë për përcaktimin e komponimeve volatile.

Në tabelën 8.3 janë paraqitur rezultatet e ripërsëritshmërisë për tretësirën standarde të SOH me përqendrim 50 µg/mL, të analizuar me GC/FID.

Tabela 8.3 Ripërsëritshmëria për tretësirën standarde të SOH me përqendrim 50 µg/mL, të analizuar me GC/FID.

SOH	Ripërsëritshmëria për tretësirën standarde me përqendrimi 50 µg/mL					Cmes	STDV
	I	II	III	IV	V		
Klordifluormetani	50.24	48.35	44.25	45.32	47.88	47.208	2.412
Tetraflor-1,1,1,2-etani	48.31	45.58	47.71	50.21	44.55	47.272	2.246
Triklormetani	47.52	50.76	51.80	54.21	58.33	52.524	4.038
Triklor-1,1,1-etani	48.25	47.25	46.81	53.86	59.05	51.044	5.295
Tetraklormetani	52.34	43.65	48.38	48.28	48.37	48.204	3.079

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

Grafiku në figurën 8.23 tregon ripërsëritshmërinë për tretësitrat standarde të SOH me përqendrim 50 µg/mL të përcaktuar me GC/FID. Vihen re, vlera të pëlqyeshme të ripërsëritshmërisë të SOH të studiuara.

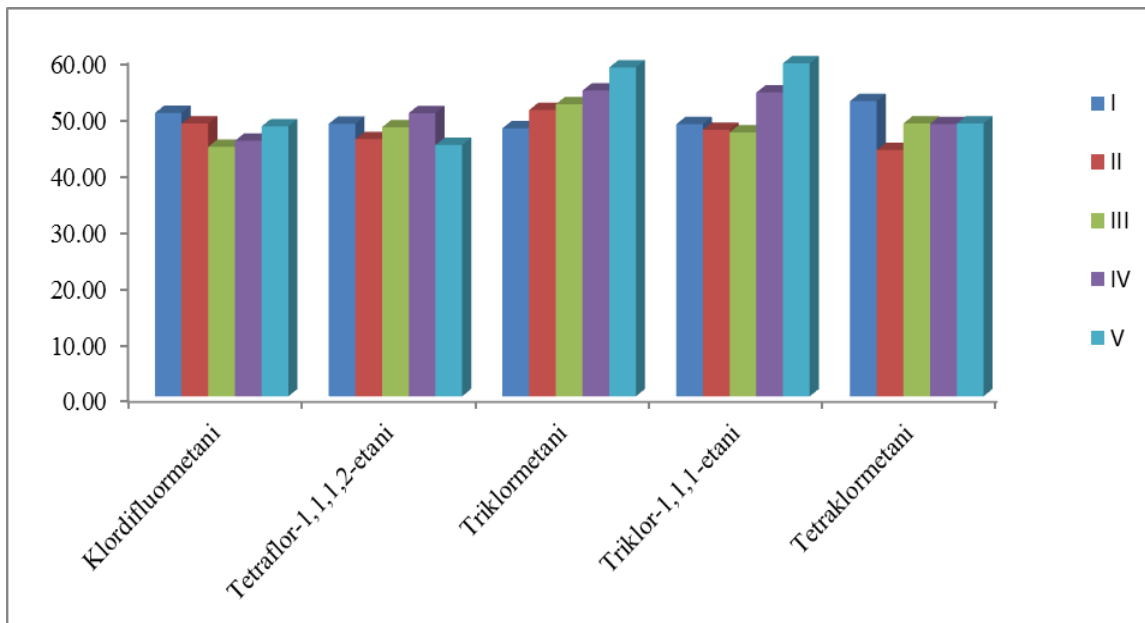


Figura 8.23 Ripërsëritshmëria për tretësitrën standarde të SOH me përqendrim 50 µg/mL të përcaktuara me teknikën GC/FID.

Grafiku në figurën 8.24 tregon përqendrimin mesatar dhe devijimin standard për tretësitrat standarde të SOH me përqendrimin 50 µg / mL të përcaktuara me teknikën GC/ FID. Përqendrimet e gjetura ishin nga 47.208 µg/ mL për klordifluormetanim deri në 52.524 µg /mL për triklormetanim. Vlerat e STDV ishin nga 2.246 për tetraflor-1,1,1,2-etanim deri në 5.295 për triklor-1,1,1-etanim.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

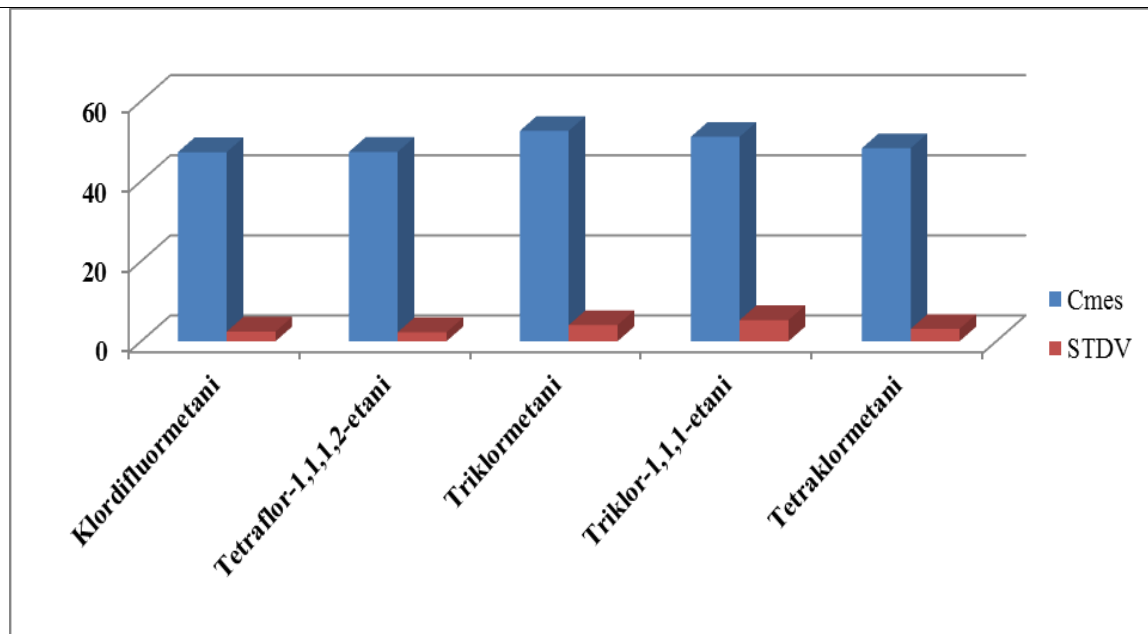


Figura 8.24 Përqendrimi mesatar dhe devijimi standard për tretësitrat standarde të SOH me përqëndrim 50 µg/mL, të analizuar me teknikën GC/FID.

Në tabelën 8.4 janë paraqitur përqendrimet mesatare për tretësitrat standarde të SOH me përqëndrim 50, 100 dhe 250 µg/mL të analizuar me GC/FID.

Tabela 8.4 Përqendrimet mesatare për tretësitrat standarde të SOH të analizuar me GC/FID.

SOH	Përqendrimet		
	50 µg/mL	100 µg/mL	250 µg/mL
Klordifluormetani	47.208	96.04	238.32
Tetrafluor-1,1,1,2-etani	47.272	99.26	244.29
Triklormetani	52.524	125.32	276.23
Triklor-1,1,1-etani	51.044	107.43	260.72
Tetraklormetani	48.204	94.26	243.07

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

Grafiku në figurën 8.25 tregon përqendrime mesatare për tretësirat standarde të SOH me përqendrime 50, 100 dhe 250 µg/mL të përcaktuara me GC / FID.

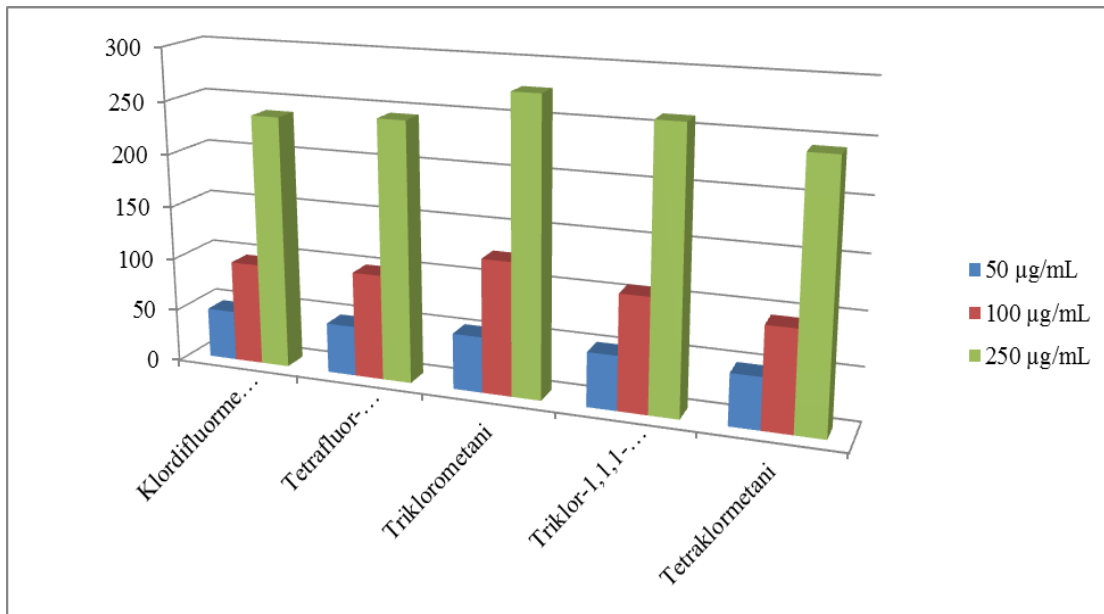


Figura 8.25 Përqendrime mesatare për tretësirat standarde SOH për përqendrime 50, 100 and 250 µg/mL të analizuar me teknikën GC/FID.

Ripërsëritshmëria e mirë e matjeve dhe teknika relativisht e thjeshtë e bëjnë këtë metodë të përshtatshme për analizën e komponimeve të halogjenuara me pika vlimi të ulëta, gjithashtu edhe të SOH.

Kjo është një teknikë që mund të sygjerohet për të gjithë laboratorët përgjegjëse të analizave të ajrit në kushte të mungesës të aparturave për marrjen e mostrave të ajrit.

Rikuperimi i përzierjeve të tretësirave standarde të SOH, në mostrat e biotës dhe mostra grimcash për analizën me GC/FID.

Llogaritja e rikuperimit të tretësirës standarde për analizën e SOH (250 µg/ml) në mostra biote dhe grimcash u realizua me anë të metodës "spiking". U përdor 1 ml tretësirë standarde e SOH me përqendrim 250 µg/ml për spiking-un e 10 gram mostër bioindikatorësh të freskët (myshqe, gjethe pemësh) dhe 2 gram pambuk (i përdorur për marrjen e grimcave të pluhurit të precipituar në një sipërfaqe prej 1 m²).

Grafiku në figurën 8.26 tregon rikuperimin e tretësirës standarde të SOH me përqendrim 250µg/ml në mostra biote dhe grimcash të përcaktuara me teknikën GC/FID.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

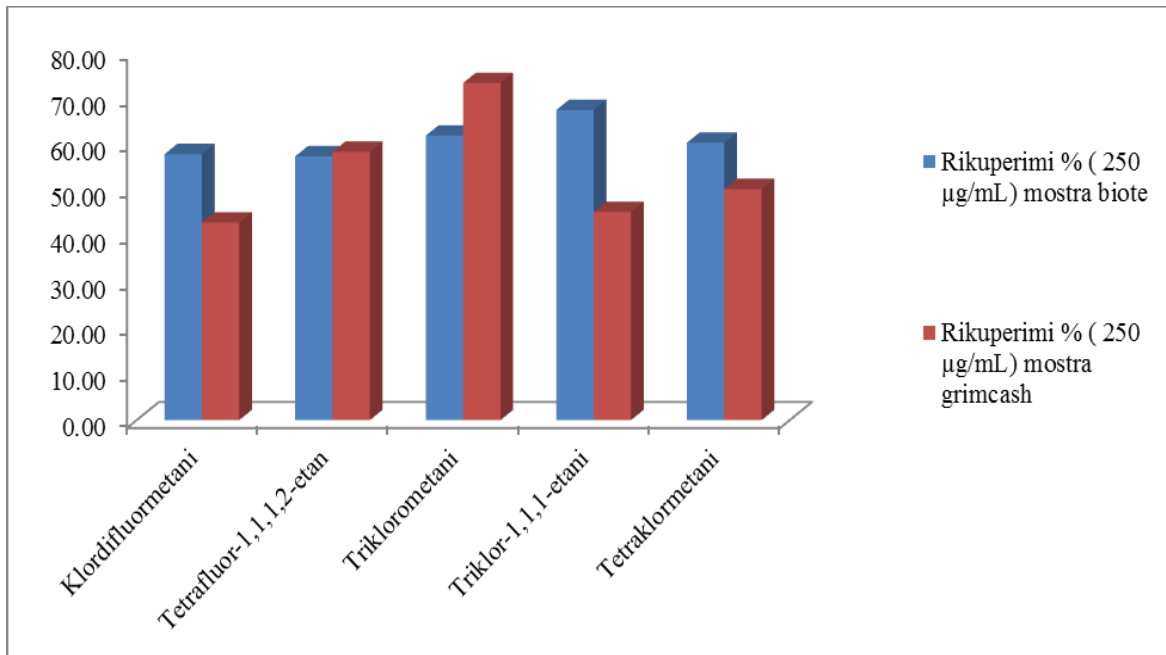


Figura 8.26 Rikuperimi i tretësirës standarde (250 µg/ml) për SOH në mostra biote dhe grimcash të analizuara me teknikën GC/FID.

Mesatarja e rikuperimit të tretësirave standarde të SOH në mostra biote ishte 60.95% dhe në mostra grimcash ishte 54.00%. Kjo është e lidhur me volatilitetin e këtyre komponimeve (mostra është lënë në temperaturën e ambjentit për 8 orë) dhe me procesin e ekstraktimit të mostrës që është një teknikë e thjeshtë e eluimit me solvent organik.

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I
LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

8.2.2 Ndëtimi i metodës të përcaktimit të SOH me anë të GC/ECD

Ndërtohet fillimisht metoda në software-in e aparatit për përcaktimin e SOH me kolonë kapilare dhe dedektor me kapje elektronesh sikurse rekomandohet në literaturë për përcaktimin e komponimeve volatile. Në tabelën 8.5 janë paraqitur rezultatet e ripërsëritshmërisë për tretësirën standarde të SOH me përqendrim 50 µg/mL, të analizuar me GC/ECD.

Tabela 8.5 Ripërsëritshmëria për tretësirën standarde të SOH me përqendrim 50 µg/mL të analizuar me GC/ECD.

SOH	Ripërsëritshmëria për tretësirën standarde me përqendrimi 50 µg/mL					Cmes	STDV
	I	II	III	IV	V		
Klordinfluormetani	50.86	44.24	47.24	40.49	48.64	46.294	3.610
Tetraflor-1,1,1,2-etani	46.08	47.54	50.34	42.61	61.15	49.544	6.316
Triklormetani	52.38	40.26	58.41	44.21	60.68	51.188	7.897
Triklor-1,1,1-etani	58.08	53.09	51.83	61.33	49.70	54.806	4.270
Tetraklormetani	46.18	53.34	60.04	44.30	58.69	52.510	6.373

Grafiku në figurën 8.27 tregon ripërsëritshmërinë për tretësirat standarde të SOH me përqendrim 50 µg/mL të përcaktuar me GC/ECD. Vihen re, vlera të pëlqyeshme të përsëritshmërisë të SOH të studiuar.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

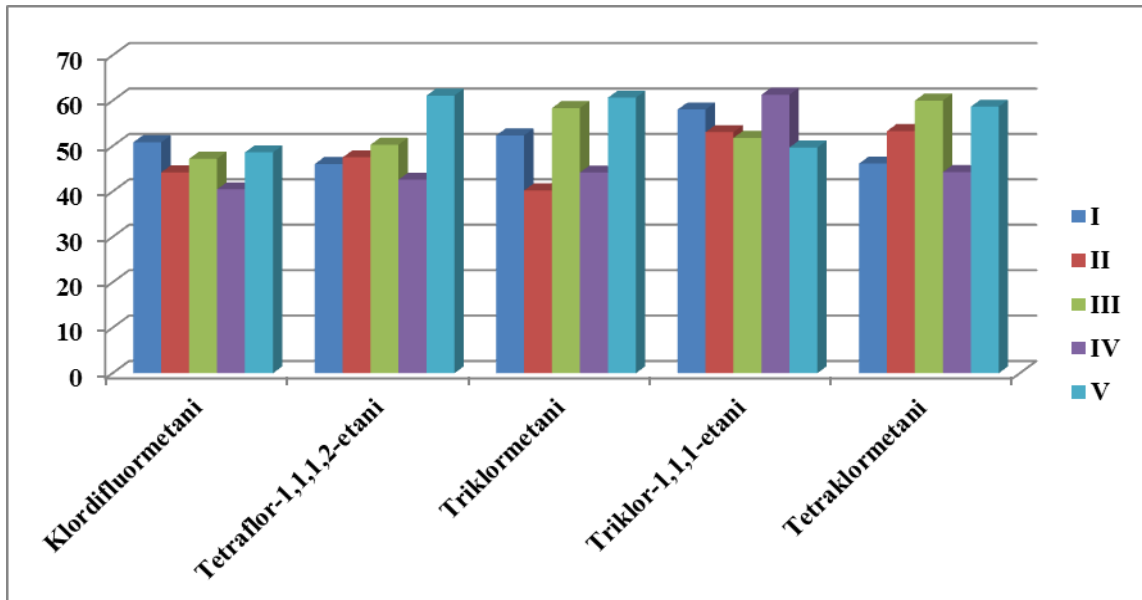


Figura 8.27 Ripërsëritshmëria për tretësinë standarde të SOH me përqendrim 50 µg/ml, të analizuar me teknikën GC/ECD.

Grafiku në figurën 8.28 tregon përqendrimin mesatar dhe devijimin standard për tretësinat standarde të SOH me përqendrimin 50 µg / mL të përcaktuara me teknikën GC / ECD.

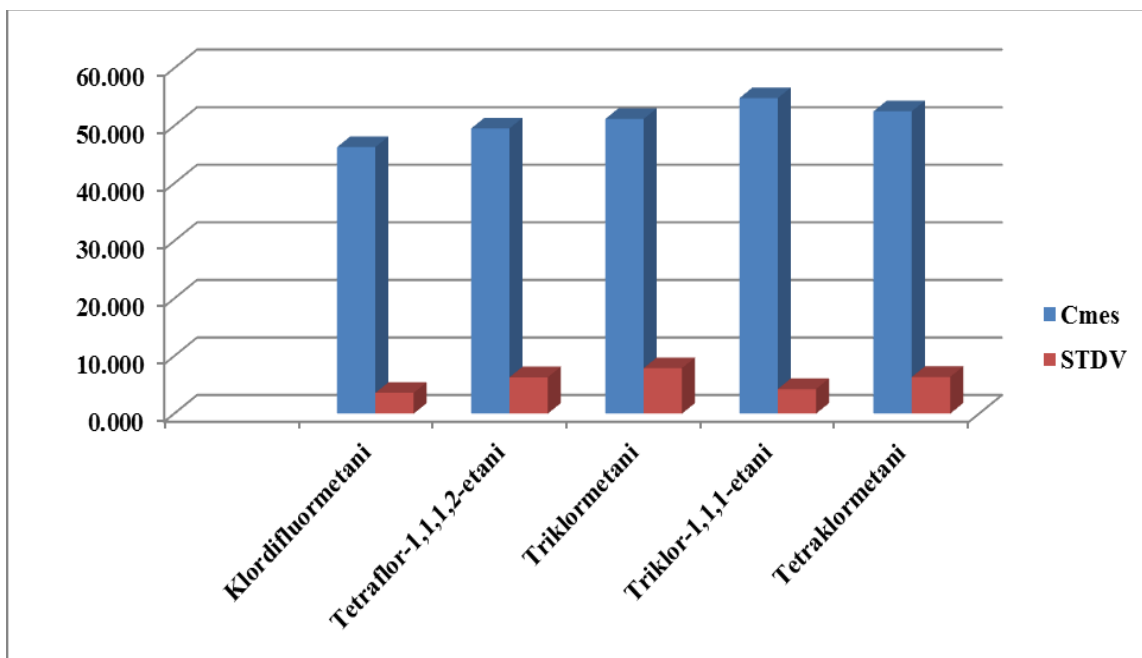


Figura 8.28 Përqendrimi mesatar dhe devijimi standard për tretësinë standarde të SOH me përqendrim 50 µg/mL, të analizuar me teknikën GC/ECD.

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I
LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

Përqendrimet e gjetura ishin nga 46.294 µg / mL për klordifluormetanin deri në 54.806 µg / mL për triklor-1,1,1-etanin. Vlerat e STDV ishin nga 3.610 për klordifluormetanin deri në 7.897 për triklormetanin.

Në tabelën 8.6 janë paraqitur përqendrimet mesatare për tretësirat standarde me përqëndrim 50, 100 dhe 250 µg/mL të SOH, të analizuar me GC/ECD.

Tabela 8.6 Përqendrimet mesatare për tretësirat standarde të SOH, të analizuar me GC/ECD

SOH	Përqendrimet		
	50 µg/mL	100 µg/mL	250 µg/mL
Klordifluormetani	46.294	112.21	259.05
Tetrafluor-1,1,1,2-etani	49.544	109.03	265.43
Triklorometani	51.188	117.54	283.08
Triklor-1,1,1-etani	54.806	90.61	246.03
Tetraklormetani	52.510	94.21	277.09

Grafiku në figurën 8.29 tregon përqendrimet mesatare për tretësirat standarde të SOH me përqëndrime 50, 100 dhe 250 µg/mL të analizuar me GC / ECD.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

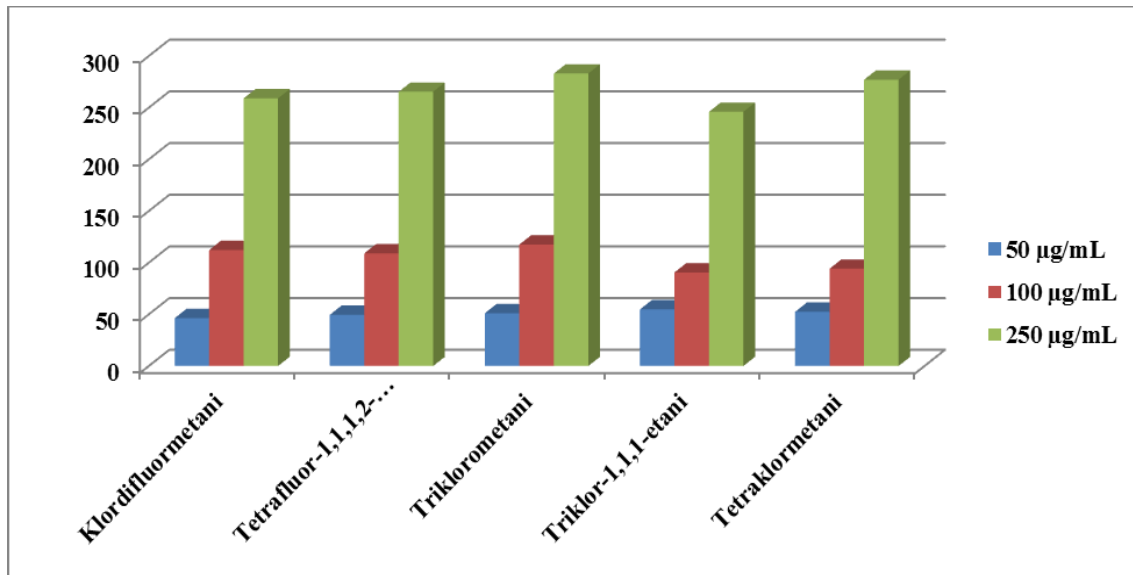


Figura 8.29 Përqendrimet mesatare për tretësirat standarde të SOH me përqendrimet 50, 100 and 250 µg/mL, të analizuar me GC/ECD.

Vihet re një ripërsëritshmëri e mirë e matjeve për tre tretësirat standarde të përgatitura, që tregon se kjo metodë është e përshtatshme për analizën e komponimeve të halogjenuara me pika vlimi të ulëta (SOH).

Rikuperimi i përzjerjeve të tretësirave standarde të SOH, në mostrat e biotës dhe mostra grimcash për analizën me GC/ECD.

Llogaritja e rikuperimit të tretësirës standarde për analizën e SOH (250 µg/mL) në mostra biote dhe grimcash u bë me anë të metodës "spiking". U përdor 1 ml tretësirë standarde e SOH me përqendrim 250 µg/mL për spiking-un e 10 gram mostër bioindikatorësh të freskët (myshqe, gjethe pemësh) dhe 2 gram pambuk (i përdorur për marrjen e grimcave të pluhurit të precipituar në një sipërfaqe prej 1 m²).

Grafiku në figurën 8.30 tregon rikuperimin e tretësirës standarde të SOH me përqendrim 250µg/mL në mostra biote dhe grimcash të përcaktuara me teknikën GC/ECD.

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I
LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

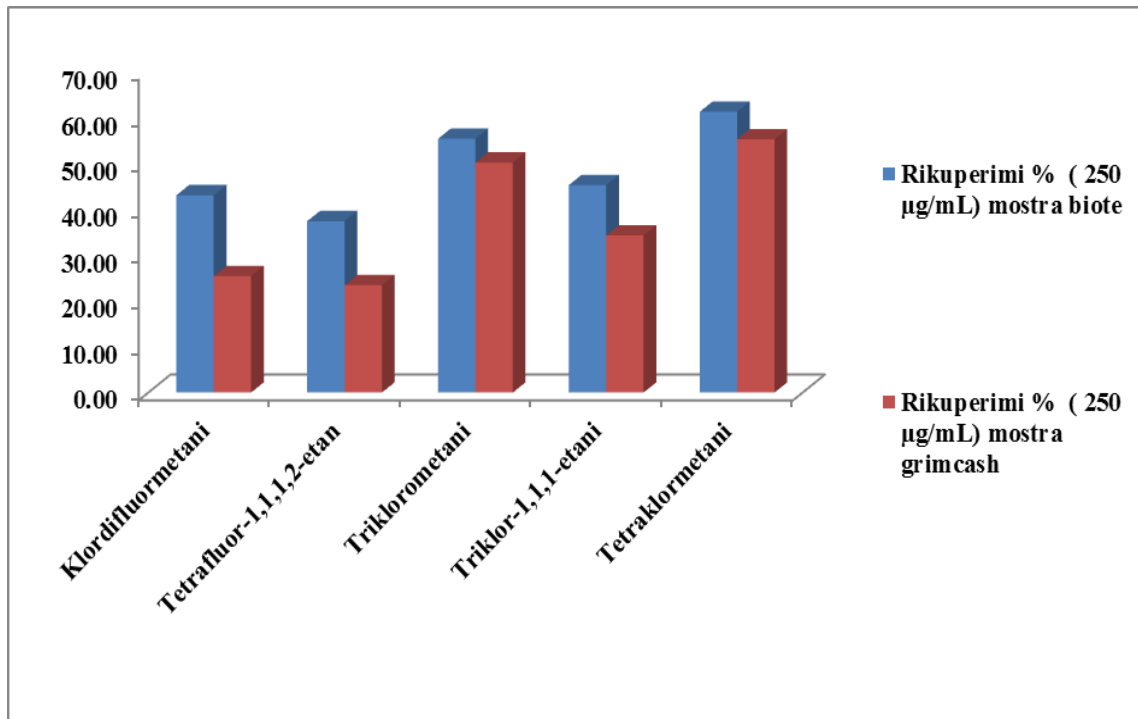


Figura 8.30 Rikuperimi i tretësirës standarde për SOH (250 µg/mL) në mostra biote dhe grimcash të analizuar me teknikën GC/ECD.

Mesatarja e rikuperimit të SOH në mostra biote ishte 48.52% dhe në mostra grimcash ishte 37.74%. Vihet re një rikuperim mesatar më i lartë në mostra biote. Kjo është e lidhur me volatilitetin e këtyre komponimeve dhe me mënyrën e marrjes së mostrave.

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET
KRYESORE TË SHQIPËRISË**

8.2.3 Rezultatet e analizave të SOH në disa qytete të Shqipërisë, të analizuara me metodën GC/FID

Analiza e SOH të mëposhtëm:

- klordifluormetani,
- tetrafluor-1,1,1,2-etani,
- triklormetani,
- triklor-1,1,1-etani,
- tetraklormetani,

në mostra biote u krye me GC/FID. Përqendrimet e SOH të përcaktuara janë shprehur në µg/g mostër të freskët. Për çdo stacion u morën bioindikatore të ndryshëm si myshqë, gjethe pemësh, likene, të cilët janë përdorur gjerësisht si bioindikatore për monitorimin e ajrit. Tabela 8.7 tregon përqendrimet e SOH në çdo stacion të përzgjedhur për studim.

Tabela 8.7 Përqendrimet (µg/g) e SOH, në stacione të ndryshme të vendit të analizuara me GC/FID

SOH	Stacionet											
	T1	T2	T3	T4	T5	D1	D2	E	K	F1	F2	
Klordifluormetani	N.D	N.D	N.D	0.036	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Tetrafluor1,1,1,2-etani	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D.	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Triklormetani	0.023	N.D	N.D	N.D	N.D.	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Triklor-1,1,1-etani	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D.	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Tetraklormetani	0.002	N.D	N.D	N.D	N.D.	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.002

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

Grafiku në figurën 8.31 paraqet përqendrimit totale të SOH në mostra të ndryshme biote të marra në stacione të ndryshme të vendit, të analizuar me GC/FID.

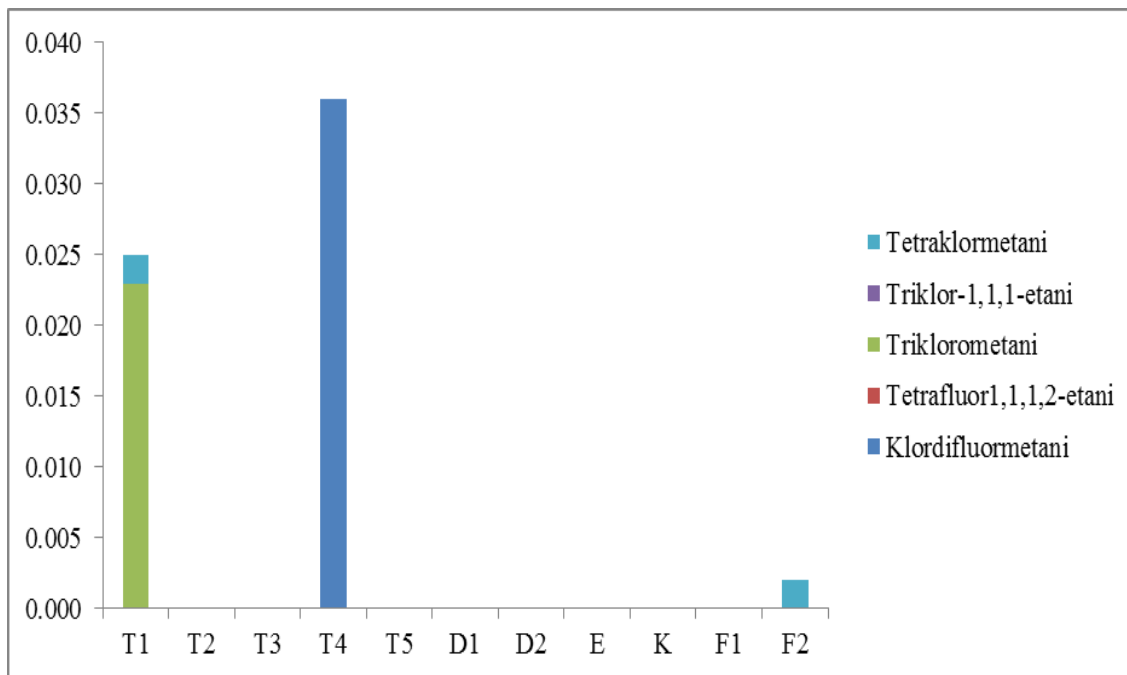


Figura 8.31 Përqendrimit totale të SOH në mostra biote, në stacione të ndryshme të vendit, të analizuar me GC/FID.

Vlera më e lartë e përqendrimit të SOH rezultoi në stacionin T4 që i përket një prej rrugëve kryesore të Tiranës. Stacioni T1 gjithashtu rezultoi i ndotur me SOH. Për gjithë stacionet e tjerë SOH nuk janë dedektuar ose përqendrimit e gjetura janë më të ulta se niveli i dedektimit të aparatit.

Grafiku në figurën 8.32 tregon shpërndarjen e SOH të analizuar me GC/FID në mostra biote në stacione të ndryshme të vendit të përzgjedhur për studim.

Nga rezultatet e marra vihet re se përqendrimit e SOH janë gjetur sipas kësaj shkalle: klorodifluormetani > triklormetan > tetraklormetani.

Ky rezultat është i lidhur me origjinën e këtyre komponimeve në atmosferë dhe me stabilitetin e tyre kimik në mjedis.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

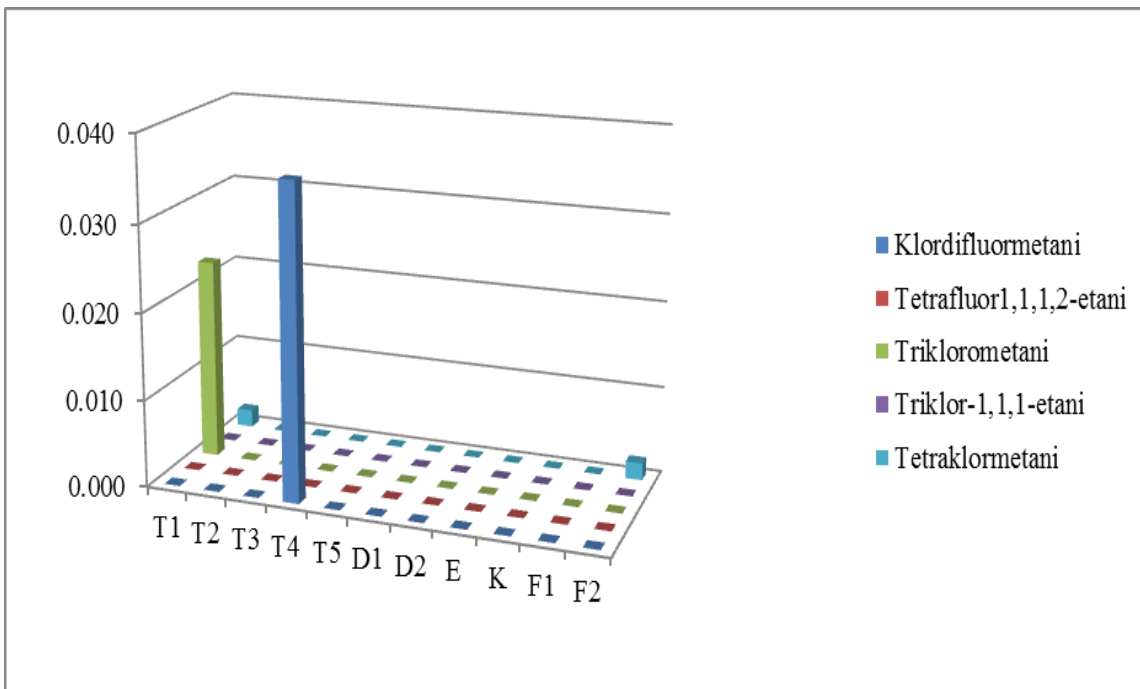


Figura 8.32 Shpërndarja e SOH në mostra biote, në stacione të ndryshme të vendit, të analizuar me GC/FID.

8.2.3.1 Analiza statistikore multivariate. Analiza e grupeve

Bazuar në rezultatet e marra nga analiza me gazkromatograf u bë përpunimi statistikor duke përdorur analizën statistikore multivariate – analiza e grupeve (cluster analysis – CA).^{[4], [5]} Kjo analizë u realizua nëpërmjet programit kompjuterik Minitab. Qëllimi i analizës së grupeve është që të grupojë stacionet në kategori duke iu referuar shkallës së ngjashmërisë së tyre, për të evidentuar stacionet më të ndotur. Grafiku është paraqitur në figurën 8.33.

Cluster Analysis of Observations: C1, C2, C3, C4, C5

Euclidean Distance, Single Linkage
Amalgamation Steps

Step	Number of clusters	Similarity level	Distance level	Clusters joined	New cluster	Number of obs. in new cluster
1	10	100.000	0.000	9	10	2
2	9	100.000	0.000	8	9	3
3	8	100.000	0.000	7	8	4
4	7	100.000	0.000	6	7	5
5	6	100.000	0.000	5	6	6
6	5	100.000	0.000	3	5	7
7	4	100.000	0.000	2	3	8
8	3	95.323	0.002	2	11	9

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I
LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

9	2	46.220	0.023	1	2	1	10
10	1	15.823	0.036	1	4	1	11

Final Partition
Number of clusters: 1

	Number of observations	Within cluster sum of squares	Average distance from centroid	Maximum distance from centroid
Cluster1	11	0.0016656	0.0081311	0.0327960

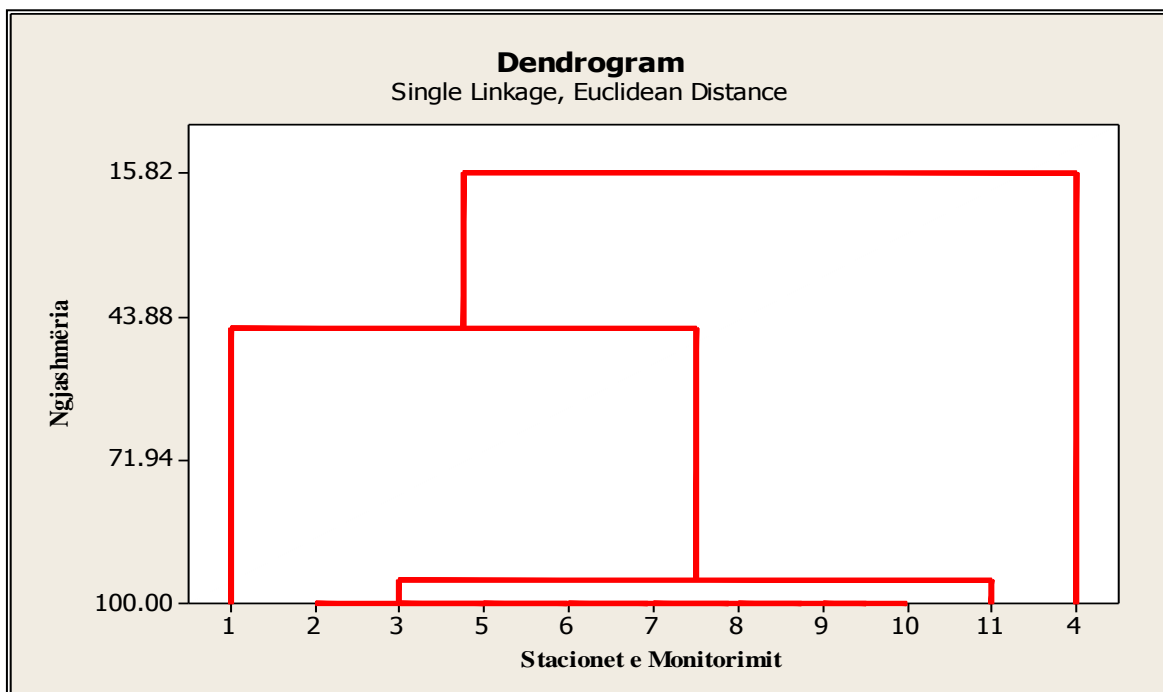


Figura 8.33 Diagrama e analizës Cluster për SOH në stacione të ndryshme të vendit, të analizuar me GC/FID.

Përpunimi statistikor nëpërmjet analizës së grupeve sipas ngjashmërisë, i rezultateve të marra nga analiza e SOH me GC/FID në stacione të ndryshme të vendit, i klasifikoi stacionet në disa grupe:

Grupi i parë që përfshin stacionet (T2, T3, T5, D1, D2, E, K, F1) përbën grupin më të madh. Në këtë grup përfshihet pjesa më e madhe e stacioneve të monitorimit. Stacionet e këtij grupi kanë ngjashmëri 100% me njëri tjetrin. Për këto stacione përqendrimet e SOH janë më të ulta se niveli i dedektimit të aparatit ose janë zero.

Grupi i dytë (stacioni F2) ka një ngjashmëri me grupin e parë prej 95.323%. Në këtë stacion rezultuan vlera të ulta të përqendrimeve të SOH.

Grupi i tretë i stacioneve (stacioni T1 dhe T4) është grupi që ka vlerat më të larta të përqendrimeve të SOH.

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET
KRYESORE TË SHQIPËRISË**

8.2.4 Rezultatet e analizave të SOH në disa qytete të Shqipërisë, të analizuara me metodën GC/ECD

Analiza e SOH të mëposhtëm:

- klordifluormetani
- tetrafluor-1,1,1,2-etani
- triklormetani
- triklor-1,1,1-etani
- tetraklormetani

në mostra biote u krye me GC/ECD. Përqendrimet e SOH të përcaktuara janë shprehur në µg/g mostër të freskët. Për çdo stacion u morën bioindikatore të ndryshëm (si myshqe, gjethe pemësh) .

Tabela 8.8 tregon përqendrimet e SOH në çdo stacion të përzgjedhur për studim.

Tabela 8.8 Përqendrimet (µg/g) e SOH, në stacione të ndryshme të vendit të analizuara me GC/ECD.

SOH	Stacionet										
	T1	T2	T3	T4	T5	D1	D2	E	K	F1	F2
Klordifluormetani	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Tetrafluor1,1,1,2-etani	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Triklormetani	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	3.039	0.00	0.00	0.00
Triklor-1,1,1-etani	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.243	0.00	0.032	0.00	0.00
Tetraklormetani	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.651	1.047	0.065	0.00	0.00

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

Grafiku në figurën 8.34 paraqet përqendrimit totale të SOH në mostra të ndryshme biote të marra në stacione të ndryshme të vendit të analizuar me GC/ ECD.

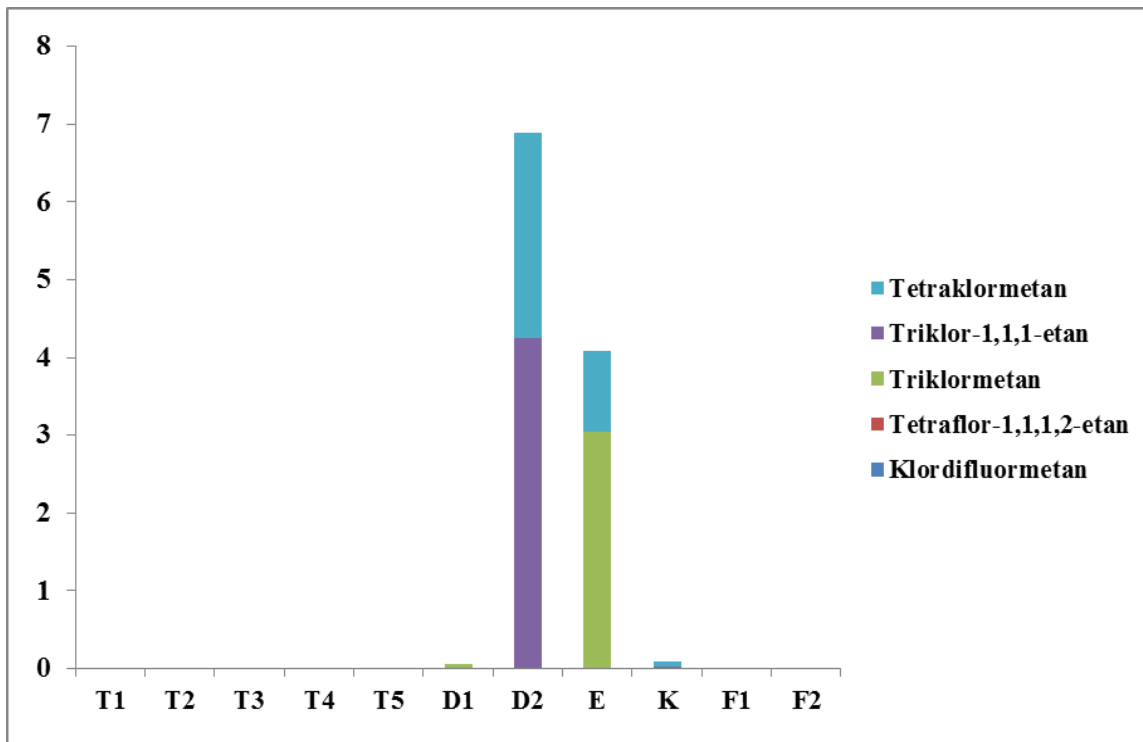


Figura 8.34 Përqendrimit totale të SOH në mostra të ndryshme biote në stacione të ndryshme të vendit të analizuar me GC/ ECD.

Siç shihet dhe nga grafiku vlera më e lartë e përqendrimit të SOH rezultoi në stacionin D2 që përket qytetit të Durrësit. Stacioni E gjithashtu rezultoi i ndotur me SOH. SOH më të dedektuar janë triklor-1,1,1-etani, tetraklormetani, dhe triklometani. SOH e tjerë nuk janë dedektuar ose përqendrimit e gjetura janë më të ulta se niveli i dedektimit të aparatit.

Grafiku në figurën 8.35 tregon shpërndarjen e SOH të analizuar me GC/ECD në mostra biote në stacione të ndryshme të vendit të përzgjedhur për studim.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

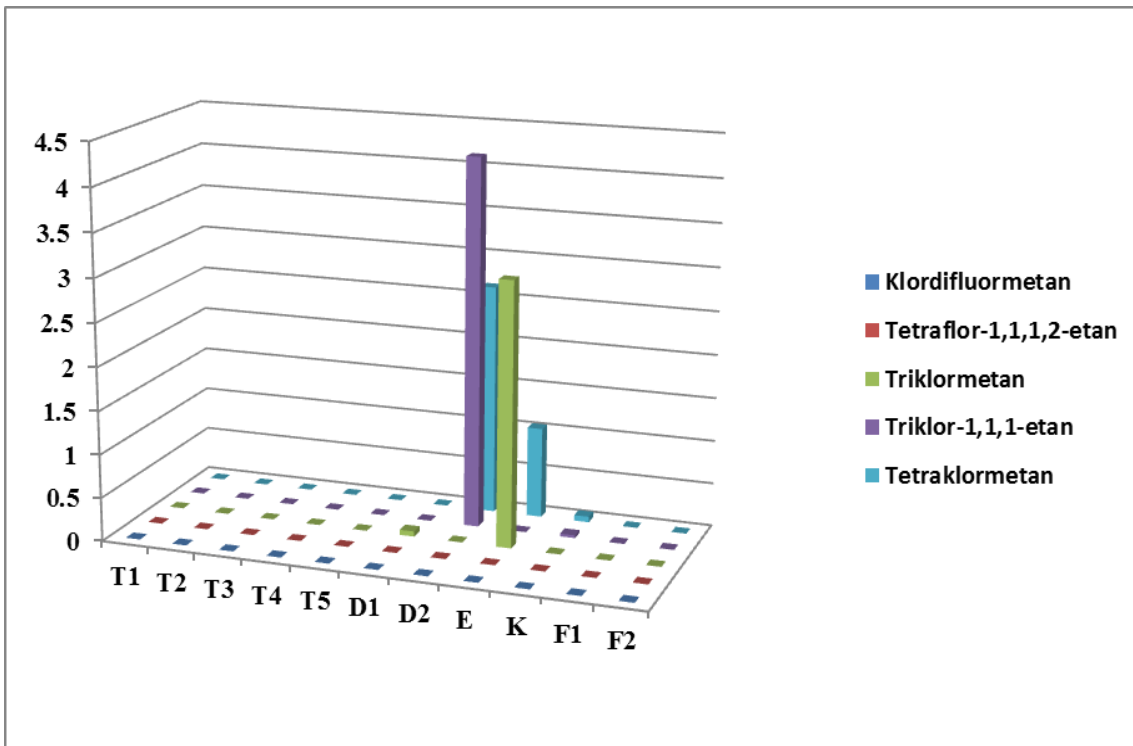


Figura 8.35 Shpërndarja e SOH në mostra biote në stacione të ndryshme të vendit, të analizuar me GC/ECD.

Vlera më e lartë e përqendrimit të SOH rezultoi për triklor-1,1,1-etanin. Përqendrimet u gjetën sipas kësaj shkalle: triklor -1,1,1-etani > triklorometani > tetraklormetani. Përqendrimet dhe shpërndarja e tyre në sipërfaqet e bimëve të marra për analiza vjen kryesisht nga qëndrueshmëria e tyre në mjedis.

8.2.4.1 Analiza statistikore multivariate. Analiza e grupeve

Bazuar në rezultatet e marra nga analiza me gazkromatograf u bë përpunimi statistikor duke përdorur analizën statistikore multivariate – analiza e grupeve (cluster analysis – CA), për të evidentuar stacionet më të ndotur. Grafiku është paraqitur në figurën 8.36.

Cluster Analysis of Observations: C1, C2, C3, C4, C5

Euclidean Distance, Single Linkage
Amalgamation Steps

Step	Number of clusters	Similarity level	Distance level	Clusters joined	New cluster	Number of obs. in new cluster
1	10	100.000	0.00000	10	10	2
2	9	100.000	0.00000	5	10	3
3	8	100.000	0.00000	4	5	4
4	7	100.000	0.00000	3	4	5
5	6	100.000	0.00000	2	3	6

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

6	5	100.000	0.00000	1	2	1	7
7	4	98.901	0.06000	1	6	1	8
8	3	98.673	0.07245	1	9	1	9
9	2	42.168	3.15763	1	8	1	10
10	1	9.493	4.94165	1	7	1	11

Final Partition
Number of clusters: 1

	Number of observations	Within cluster sum of squares	Average distance from centroid	Maximum distance from centroid
Cluster1	11	31.5496	1.14507	4.50184

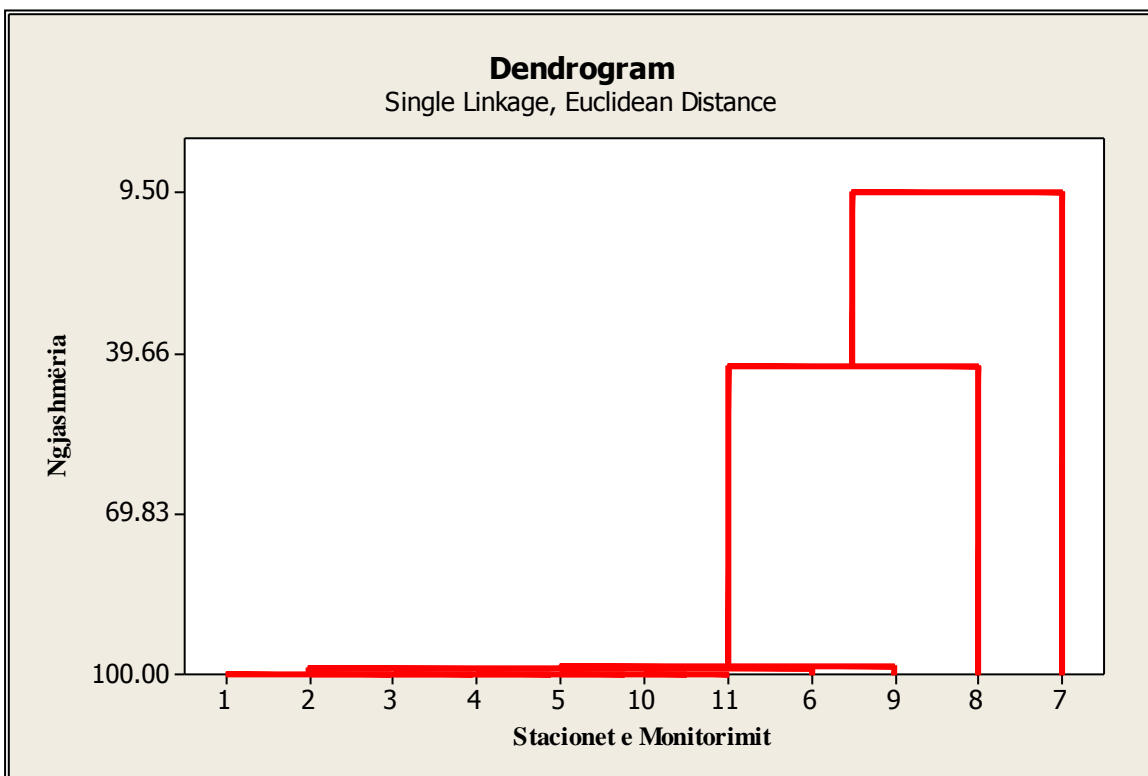


Figura 8.36 Diagrama e analizës Cluster për SOH në mostra biote në stacione të ndryshme të vendit, të analizuar me GC/ECD.

Bazuar në analizën e grupeve stacionet e marra në studim u klasifikuan në tre grupe:

Grupi i parë i stacioneve (T1, T2, T3, T4, T5, F1, F2) është grupi më i madh për të cilin mund të themi se është grupi për të cilin nuk janë dedektuar SOH ose përqendrimi i gjetur është më e vogël se niveli i dedektimit.

Grupi i dytë (stacioni D1 dhe K) ka një ngjashmëri me grupin e parë prej 98% dhe ngjashmëri afërsisht 100% me njëri tjetrin. Për këto dy stacione u gjetën vlera të konsiderueshme të SOH.

Grupi i tretë i stacioneve (D2 dhe E) është grupi që ka vlerat më të larta të përqendrimeve të SOH.

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I
LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

8.2.5 Rezultatet e analizave të SOH në stacionet e Tiranës, të analizuara me metodën GC/FID

Analiza e SOH të mëposhtëm:

- klordifluormetani,
- tetrafluor 1,1,1,2-etan,
- triklormetani,
- triklor -1,1,1, etani,
- tetraklormetani,

u krye me GC/FID. Për këtë ndarje u përdor kolona kapilare VF-1ms (pak polare). Për studim u përzgjedhën gjithsej 9 stacione, në rrugët kryesore dhe qendra e Tiranës. Për çdo stacion u morën:

- mostra biote si myshqe, gjethe pemësh, likene
- mostra grimcash të precipituara..

Vlerat e përqendrimeve të SOH të përcaktuara në mostra biote dhe në grimcat e precipituara janë dhënë në µg/g.

8.2.5.1 Rezultatet e analizave të SOH në stacionet e Tiranës, në mostra biote të analizuara me GC/FID

Në tabelën 8.9 janë paraqitur përqendrimet e SOH në mostra biote, në stacionet e Tiranës të analizuara me GC/FID.

Tabela 8.9 Përqendrimet (µg/g) e SOH në mostra biote, në stacionet e Tiranës të analizuara me GC/FID

SOH	Stacionet								
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9
Klordifluormetani	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.036	0.00
Tetrafluor-1,1,1,2-etani	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Triklormetani	0.00	0.00	0.00	0.00	0.023	0.00	0.00	0.00	0.00
Triklor-1,1,1-etani	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Tetraklormetani	0.00	0.00	0.00	0.00	0.002	0.02	0.00	0.00	0.00

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

Grafiku në figurën 8.37 tregon përqendrimit totale të SOH për mostra biote në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/FID.

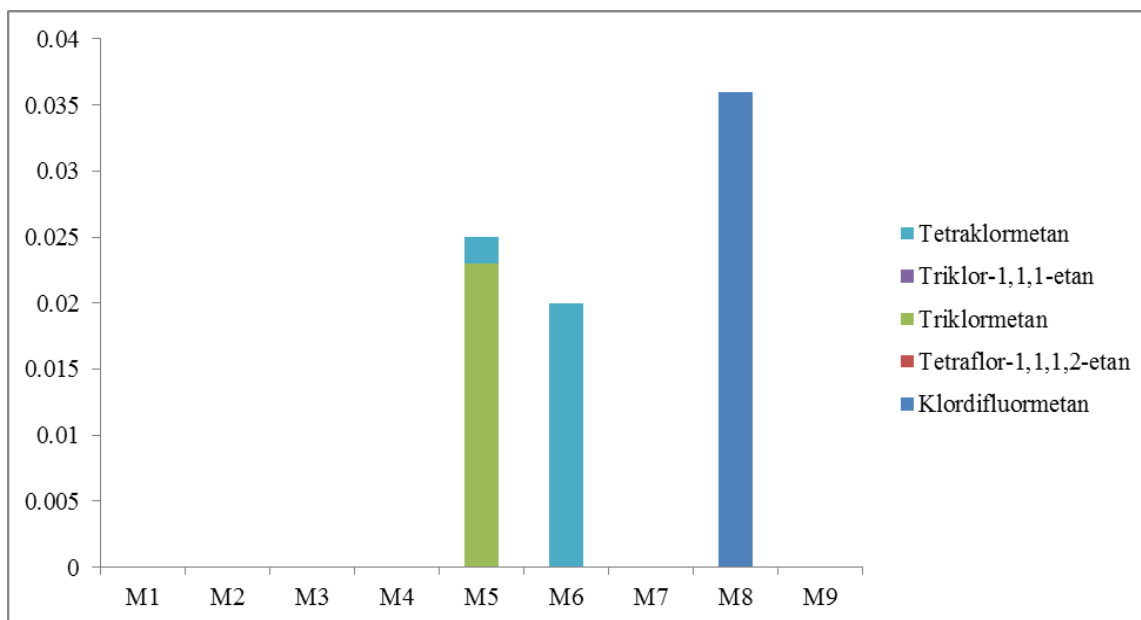


Figura 8.37 Përqendrimit totale të SOH ($\mu\text{g/g}$) në mostra biote në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/FID

Vlera më e lartë e përqendrimit të SOH rezultoi në mostrat e biotës të marra në stacionin M8 ($0.036\mu\text{g/g}$), që i përkiste stacionit të Linzës, afër Malit Dajt. Stacioni i dytë, në të cilin u gjetën vlera të larta të SOH ishte stacioni M5 në Sauk. Stacioni i tretë me një përqëndrim të konsiderueshëm të SOH ishte stacioni M6 që i përkiste stacionit të Kombinatit. Për stacionet e tjerë, SOH nuk janë dedektuar ose përqendrimit e gjetura ishin më të ulta se niveli i dedektimit të aparatit.

Grafiku në figurën 8.38 tregon shpërndarjen e SOH në mostra biote në stacionet e Tiranës të analizuar me GC/FID.

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I
LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

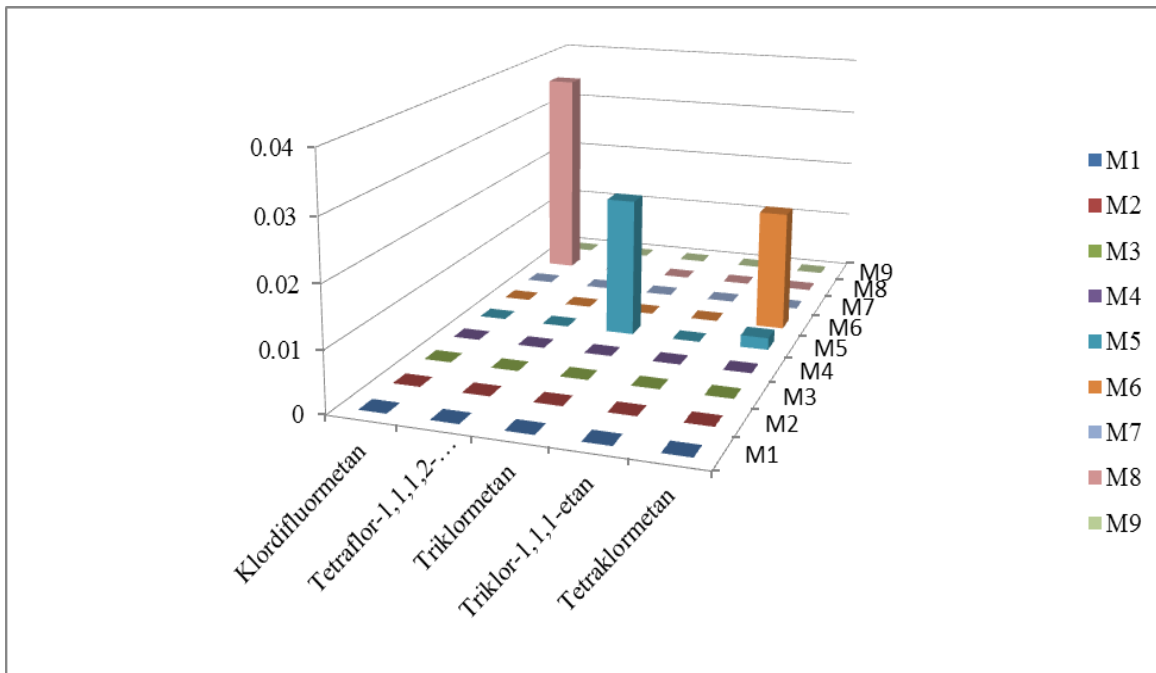


Figura 8.38 Shpërndarja e SOH në mostra biote, në stacionet e Tiranës të analizuar me GC/FID.

Përqendrimet e SOH ju gjetën sipas kësaj shkalle: klorodifluorometani > triklormetani, tetraklormetani. Ky rezultat është i lidhur me origjinën e këtyre komponimeve në atmosferë dhe me stabilitetin e tyre kimik në mjedis.

Interesante është prania e madhe e tyre pranë zonave më pak të populluara me bimësi më të madhe si tek Mali i Dajtit. Kjo mund të vijë edhe si pasojë e zhvendosjeve vertikale dhe horizontale të rrymave ajrore. Ndryshimet prej disa gradësh nga qendrat e banuara mund të stimulojnë sasi të mëdha të kondensimit të tyre në këto stacione.

8.2.5.2 Analiza statistikore multivariate. Analiza e grupeve

Bazuar në rezultatet e marra nga analiza me gazkromatograf u bë përpunimi statistikor duke përdorur analizën statistikore multivariate – analiza e grupeve (cluster analysis – CA), për të evidentuar stacionet më të ndotur. Grafiku është paraqitur në figurën 8.39.

Cluster Analysis of Observations: C1, C2, C3, C4, C5

Euclidean Distance, Single Linkage
Amalgamation Steps

Step	Number of clusters	Similarity level	Distance level	Clusters joined	New cluster	Number of obs. in new cluster
1	8	100.000	0.0000000	7 9	7	2
2	7	100.000	0.0000000	4 7	4	3

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

3	6	100.000	0.0000000	3	4	3	4
4	5	100.000	0.0000000	2	3	2	5
5	4	100.000	0.0000000	1	2	1	6
6	3	53.235	0.0200000	1	6	1	7
7	2	46.017	0.0230868	1	5	1	8
8	1	15.823	0.0360000	1	8	1	9

Final Partition
Number of clusters: 1

	Number of observations	Within cluster sum of squares	Average distance from centroid	Maximum distance from centroid
Cluster1	9	0.0019724	0.0114725	0.0321948

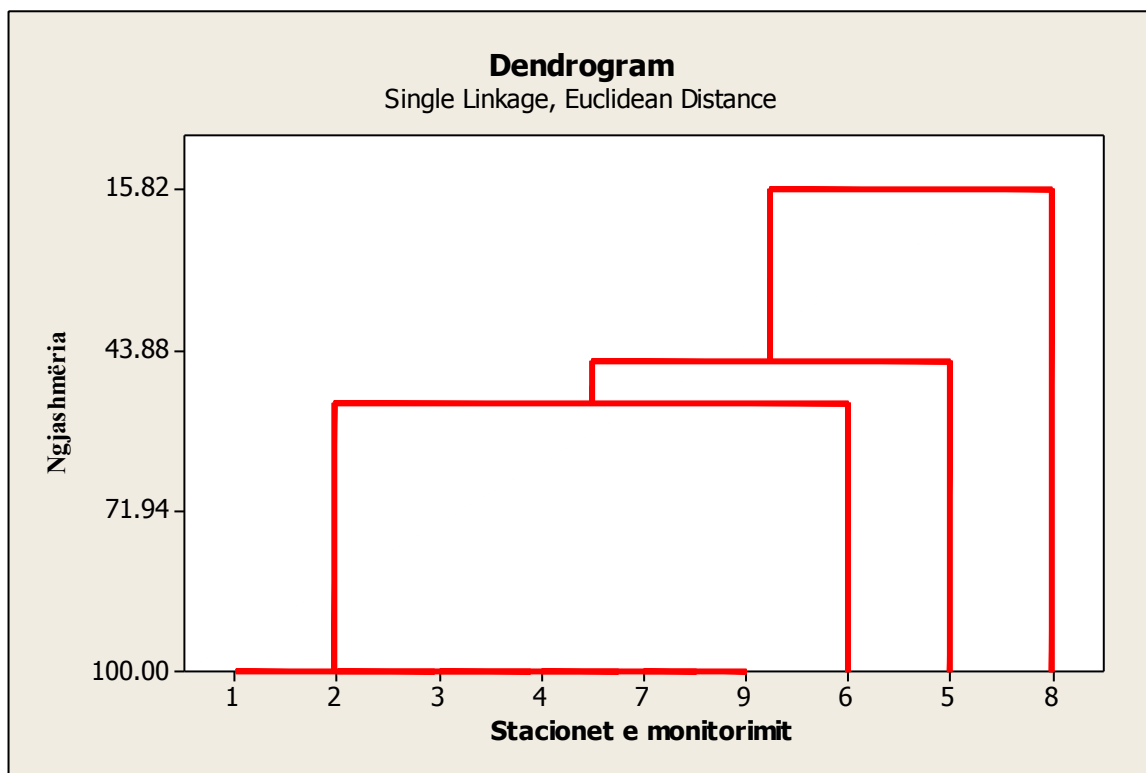


Figura 8.39 Diagrama e analizës Cluster për SOH në mostra biote, në stacionet e Tiranës të analizuara me GC/FID.

Analiza e grupeve sipas ngjashmërisë i klasifikon stacionet në dy grupe:

Grupi i parë përfshin stacionet M1, M2, M3, M4, M7, M9 për të cilët themi se vlerat e përqëndrimeve të SOH nuk janë dedektuar ose përqëndrimet e gjetur janë më të ulta se niveli i dedektimit të aparatit.

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I
LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

Grupi i dytë përfshin stacionet M6, M5, M8. Ky grup dallohet për vlera të konsiderueshme të SOH. Brenda këtij grupi stacionet përbëjnë secili nga një nëngrup nisur nga vlerat e dedektuar e përqendrimit të SOH.

8.2.5.3 Rezultatet e analizave të SOH, në mostra grimcash, në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/FID

Në tabelën 8.10 paraqiten përqendrimet e SOH, në mostra grimcash, në stacionet e Tiranës të analizuar me GC/FID.

Tabela 8.10 Përqendrimet (µg/g) e SOH në mostra grimcash, në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/FID

SOH	Stacionet								
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9
Klordinfluormetani	0.049	0	0.058	0	0.012	0.03	0	0.02	0
Tetraflor-1,1,1,2-etani	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Triklormetani	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Triklor-1,1,1-etani	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Tetraklormetani	0	0.022	0	0	0	0	0.01	0.05	0.077

Grafiku në figurën 8.40 tregon përqendrimet totale të SOH për mostra grimcash në stacionet e Tiranës.

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I
LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

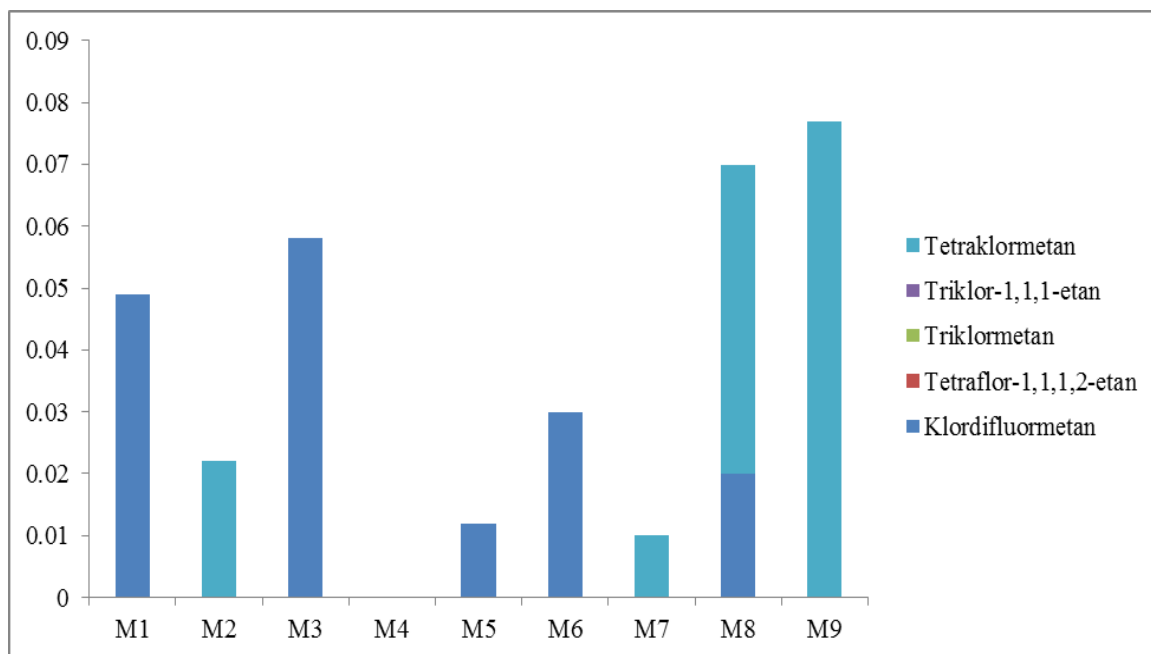


Figura 8.40 Përqendrimit totale të SOH (µg/g) në mostra grimcash në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/FID.

Vlera më e lartë e përqendrimit të SOH rezultoi në mostrat e grimcave të marra në stacionin M9 (0.077 µg/g), që i përkiste stacionit së Kamzës. Vlerë e lartë e përqendrimit të SOH rezultoi edhe në mostrat e grimcave të marra në stacionet M8 që i përkiste stacionit të Linzës dhe M3 (stacioni i 21 Dhjetorit).

Grafiku në figurën 8.41 tregon shpërndarjen e SOH në mostra grimcash.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

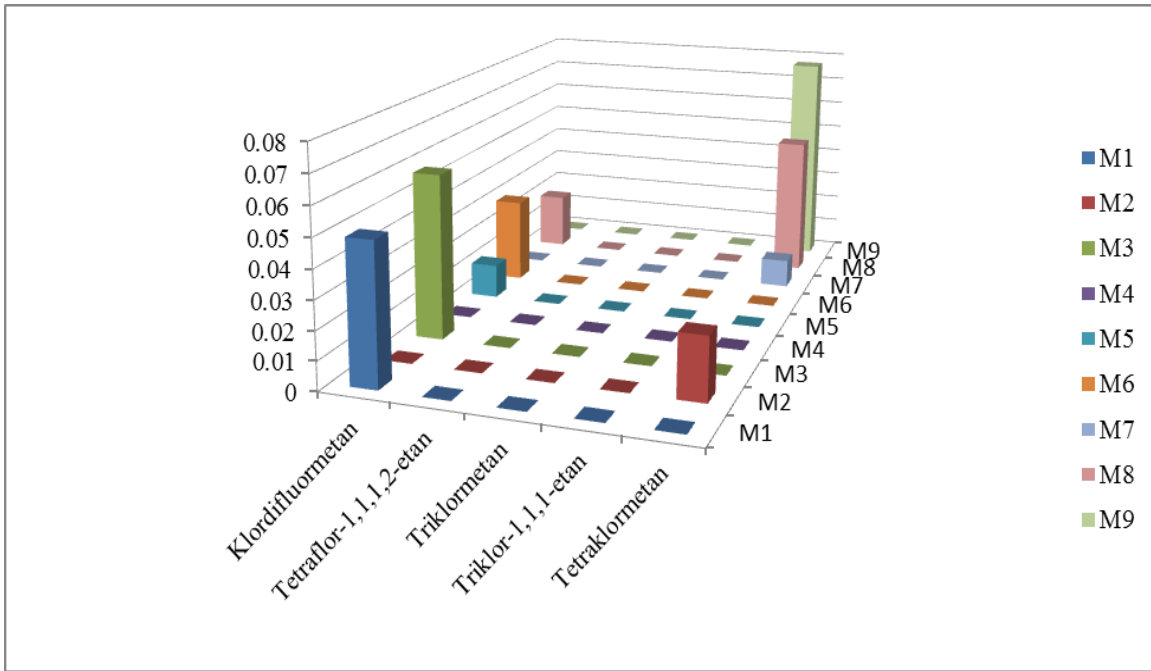


Figura 8.41 Shpërndarja e SOH, në mostra grimcash në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/FID.

Përqendrimet e SOH u gjetën sipas kësaj shkalle: klorodifluorometani > tetraklormetani. Ky rezultat është i lidhur me origjinën e këtyre komponimeve në atmosferë dhe me stabilitetin e tyre kimik në mjedis. Origjina kryesore në atmosferë e këtyre substancave mund të jetë aktiviteti njerëzor ose burime të jashtme si emisionet afatshkurtër (prishja e valvulave të sigurisë, tubacionet dhe pompat, rrjedhjet gjatë ngarkim / shkarkimit, të cilindrave mbartës të SOH apo pajisjeve RAC).

8.2.5.4 Analiza statistikore multivariate. Analiza e grupeve

Rezultateve të marra nga analiza me gazkromatograf iu bë përpunimi statistikor duke përdorur analizën statistikore multivariate – analiza e grupeve (cluster analysis – CA) për të evidentuar stacionet më të ndotur. Grafiku është paraqitur në figurën 8.42.

Cluster Analysis of Observations: C1, C2, C3, C4, C5

Euclidean Distance, Single Linkage
Amalgamation Steps

Step	Number of clusters	Similarity level	Distance level	Clusters joined	New cluster	Number of obs. in new cluster
1	8	90.6639	0.0090000	1 3	1	2
2	7	89.6266	0.0100000	4 7	4	2
3	6	87.5519	0.0120000	2 4	2	3

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I
LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

4	5	87.5519	0.0120000	2	5	2	4
5	4	81.3278	0.0180000	2	6	2	5
6	3	80.2905	0.0190000	1	2	1	7
7	2	65.1447	0.0336006	8	9	8	2
8	1	64.3058	0.0344093	1	8	1	9

Final Partition
Number of clusters: 1

	Number of observations	Within cluster sum of squares	Average distance from centroid	Maximum distance from centroid
Cluster1	9	0.0102396	0.0308669	0.0622338

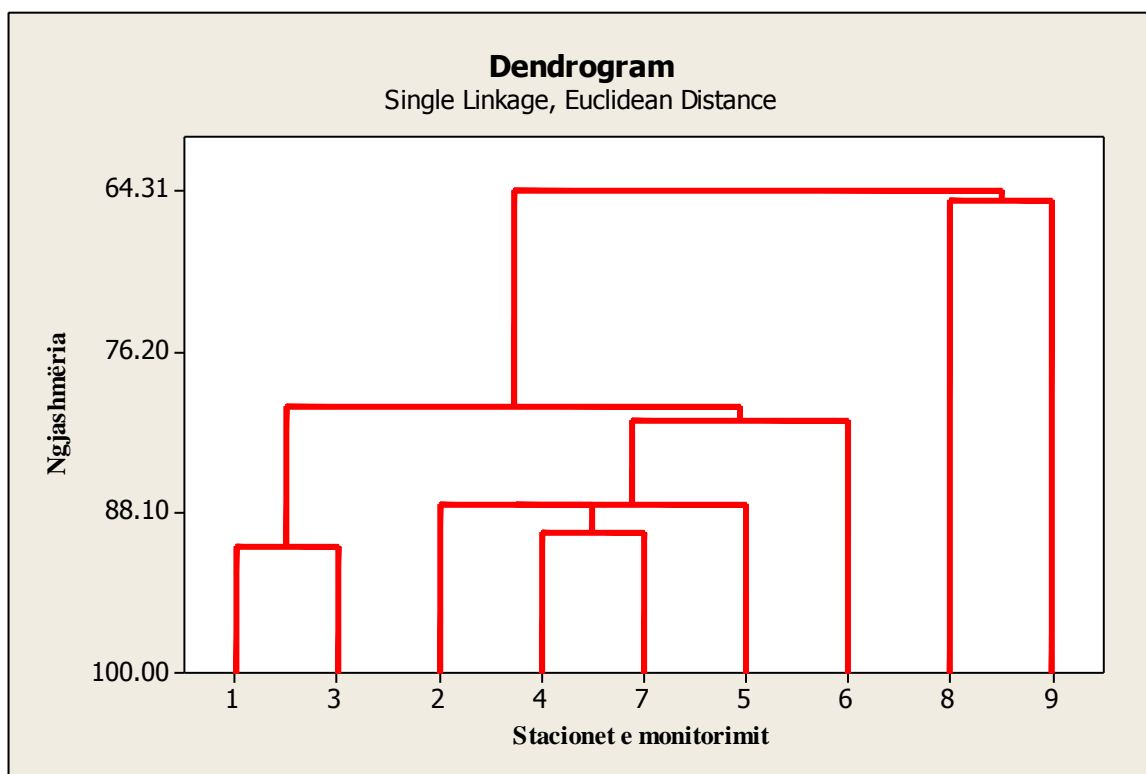


Figura 8.42 Diagrama e analizës Cluster për SOH në mostra grimcash në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/FID.

Analiza e grupeve sipas ngjashmërisë i klasifikon stacionet në disa grupe:

Grupi i parë përfshin stacionet M2, M4, M5, M6, M7, përbën grupin më të madh. Brenda këtij grupimi ka tre grupe: (M4, M7) kanë ngjashmëri me njëri tjetrin pasi kanë vlera 0 ose shumë të vogël të SOH të marrë për analizë, (M2, M5) kanë ngjashmëri me njëri tjetrin pasi kanë vlera afërta të përqendrimit të SOH të marrë për analizë, dhe M6 i cili ka vlerat më të larta të SOH për këtë grup.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

Grupi i dytë përfshin stacionet M1, M3. Ky grup dallohet për vlera të konsiderueshme të përqendrimeve të SOH.

Grupi i tretë përfshin stacionet M8 dhe M9 i cili ka vlerat më të larta të përqendrimeve të SOH të marra për analizë.

Grafiku në figura 8.43 paraqet përqendrimet totale të SOH në mostra biote dhe grimcash në stacionet e Tiranës të analizuar me GC/FID.

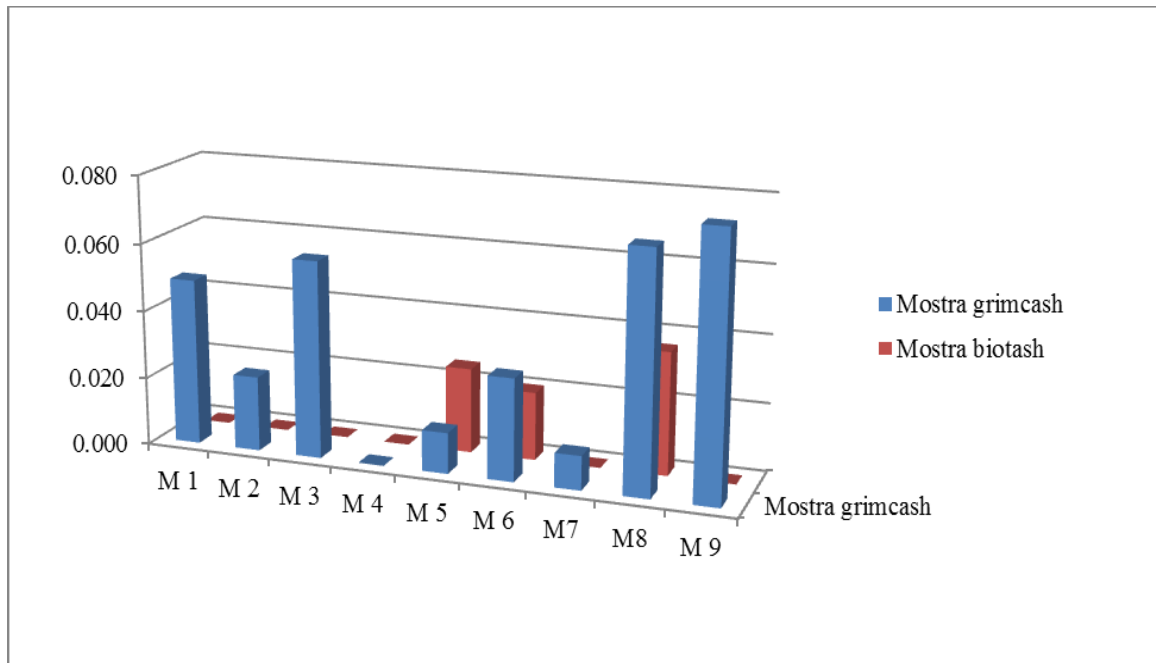


Figura 8.43 Përqendrimet totale të SOH ($\mu\text{g/g}$) në mostra biotash dhe grimcash në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/FID

U vu re prania e SOH në pjesën më të madhe të mostrave të grimcave për të gjithë stacionet e përzgjedhur për monitorim. Mostrat e grimcave rezultuan më të ndotura me SOH me përqëndrim mesatar prej $0.036 \mu\text{g/g}$ krahasuar me mostra biote me një përqëndrim mesatar, prej $0.009 \mu\text{g/g}$.

Grafiku në figurën 8.44 paraqet shpërndarjen e SOH në mostra biote dhe grimcash.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

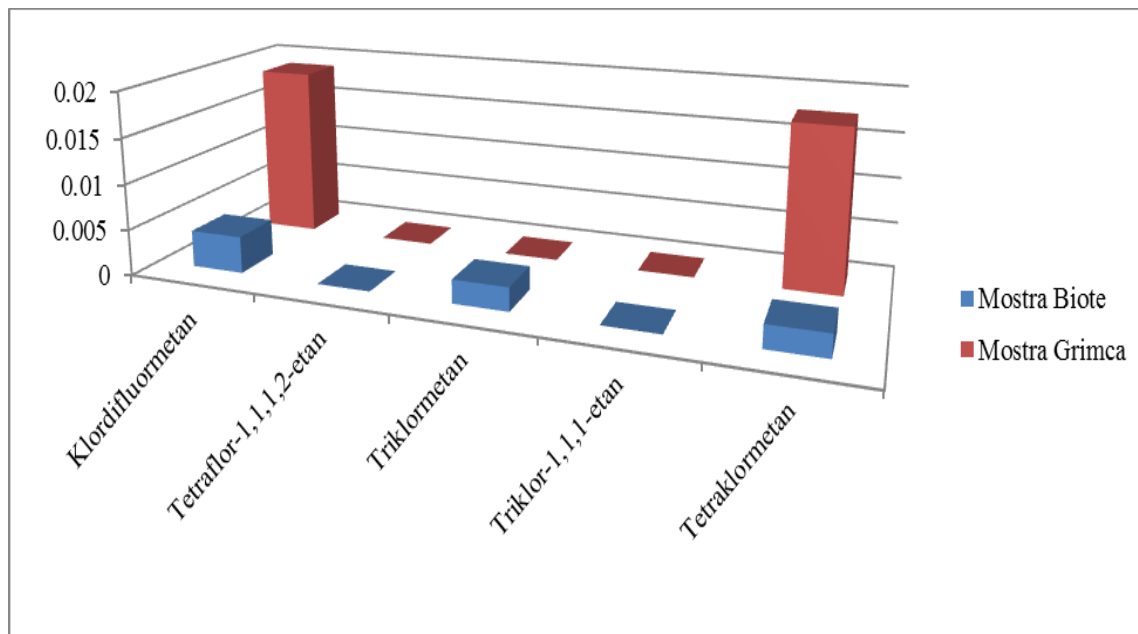


Figura 8.44 Shpërndarja e SOH në mostra biote dhe mostra grimcash, në stacionet e Tiranës të analizuar me GC/FID.

8.2.6 Rezultatet e analizave të SOH në stacionet e Tiranës, të analizuar me metodën GC/ECD

Analiza e SOH të mëposhtëm:

- klordifluormetan,
- tetrafluor 1,1,1,2-etan,
- triklormetani,
- triklor –1,1,1, etani,
- tetraklormetani

u krye me GC/ECD. Për këtë ndarje u përdor kolona kapilare Rtx-5.

Për monitorim u përzgjedhën gjithsej 9 stacione, në rrugët kryesore dhe qendra e Tiranës. Për çdo stacion u morën:

- mostra biote si myshqe, gjethe pemësh, likene,
- mostra grimcash të precipituara.

Vlerat e përqendrimeve të SOH për mostra biote dhe mostra grimcash të precipituara janë dhënë në $\mu\text{g/g}$.

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I
LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

8.2.6.1 Rezultatet e analizave të SOH në mostra biote, në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/ECD

Në tabelën 8.11 janë paraqitur përqendrimet e SOH në mostra biote, në stacionet e Tiranës të analizuar me GC/ECD.

Tabela 8.11 Përqendrimet ($\mu\text{g/g}$) e SOH, në mostra biote, në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/ECD.

SOH	Stacionet								
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9
Klordifluor metani	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Tetraflor-1,1,1,2-etani	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Triklormetani	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Triklor-1,1,1-etani	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Tetraklormetani	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Vihet re se në stacionet e përzgjedhur për këtë studim SOH nuk u dedektuan ose përqendrimi i gjetur i tyre ishte më i vogël se niveli i dedektimit të aparatit.

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I
LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

8.2.6.2 Rezultatet e analizave të SOH, në mostra grimcash në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/ECD

Në tabelën 8.12 janë paraqitur përqendrimit e SOH në mostra grimcash, në stacionet e Tiranës të analizuar me GC/ECD.

Tabela 8.12 Përqendrimit ($\mu\text{g/g}$) e SOH, në mostra grimcash, në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/ECD.

SOH	Stacionet								
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9
Klordifluormetani	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Tetrafluor-1,1,1,2-etani	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Triklormetani	0.00	0.00	0.061	2.037	0.00	0.00	0.00	0.00	2.037
Triklor-1,1,1-etani	0.001	0.00	0.125	0.046	0.00	0.00	0.00	0.00	0.046
Tetraklormetani	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Grafiku në figurën 8.45 paraqet përqendrimit totale të SOH për mostra grimcash në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/ECD.

Vihet re se vlera më e lartë e përqendrimit të SOH, u gjet në mostrat e grimcave të marra në stacionin M9 dhe M4.

Përqendrimit e SOH u gjetën sipas kësaj shkalle: triklormetani>triklor-1,1,1-etani. Për SOH e tjerë mund të themi se nuk u dedektuan ose përqendrimit e tyre ishin më të ulta se niveli i dedektimit të aparatit. Vlera mesatare e SOH të përcaktuar është $0.484 \mu\text{g/g}$.

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I
LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

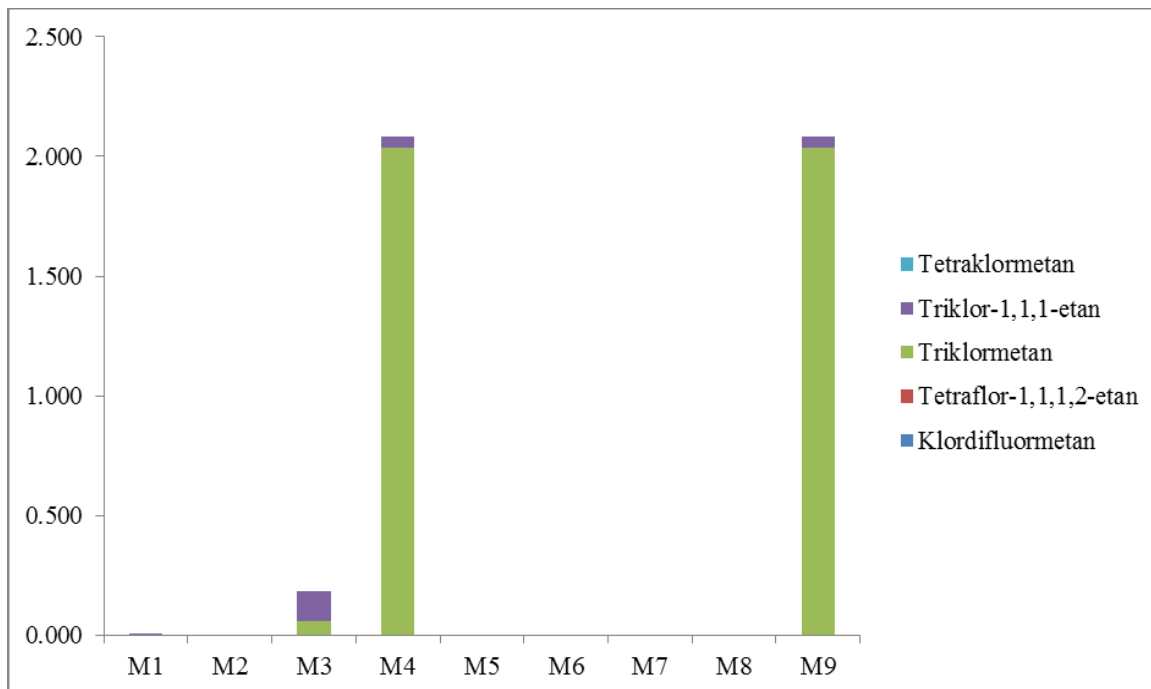


Figura 8.45 Përqendrimit totale të SOH në mostra grimcash, në stacionet e Tiranës të analizuar me GC/ECD.

Grafiku në figurën 8.46 tregon shpërndarjen e SOH në stacionet e ndryshme të Tiranës.

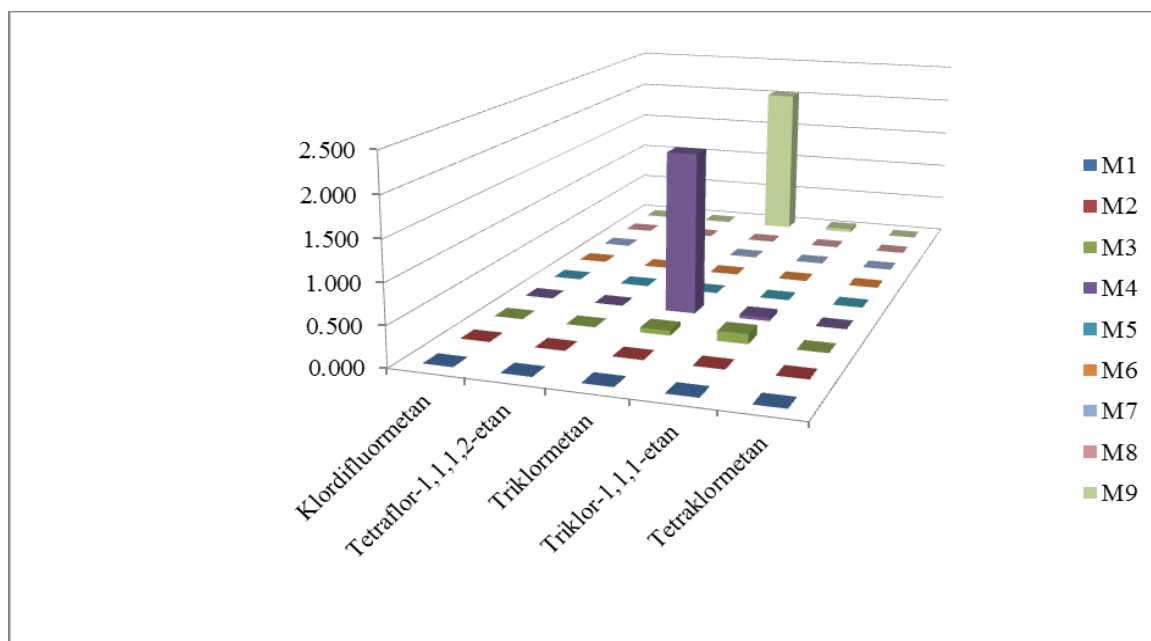


Figura 8.46 Shpërndarja e SOH në mostra grimcash në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/ECD.

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I
LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

8.2.6.3 Analiza statistikore multivariate. Analiza e grupeve

Rezultateve të marra nga analiza me gazkromatograf iu bë përpunimi statistikor duke përdorur analizën statistikore multivariate – analiza e grupeve (cluster analysis – CA) për të evidentuar stacionet më të ndotur. Grafiku është paraqitur në figurën 8.47.

Cluster Analysis of Observations: C1, C2, C3, C4, C5

Euclidean Distance, Average Linkage
Amalgamation Steps

Step	Number of clusters	Similarity level	Distance level	Clusters joined	New cluster	Number of obs. in new cluster
1	8	100.000	0.00000	4	9	2
2	7	100.000	0.00000	7	8	2
3	6	100.000	0.00000	6	7	3
4	5	100.000	0.00000	5	6	4
5	4	100.000	0.00000	2	5	5
6	3	100.000	0.00000	1	2	6
7	2	93.173	0.13913	1	3	7
8	1	2.927	1.97817	1	4	9

Final Partition

Number of clusters: 1

	Number of observations	Within cluster sum of squares	Average distance from centroid	Maximum distance from centroid
Cluster1	9	6.41942	0.703109	1.57797

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I
LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

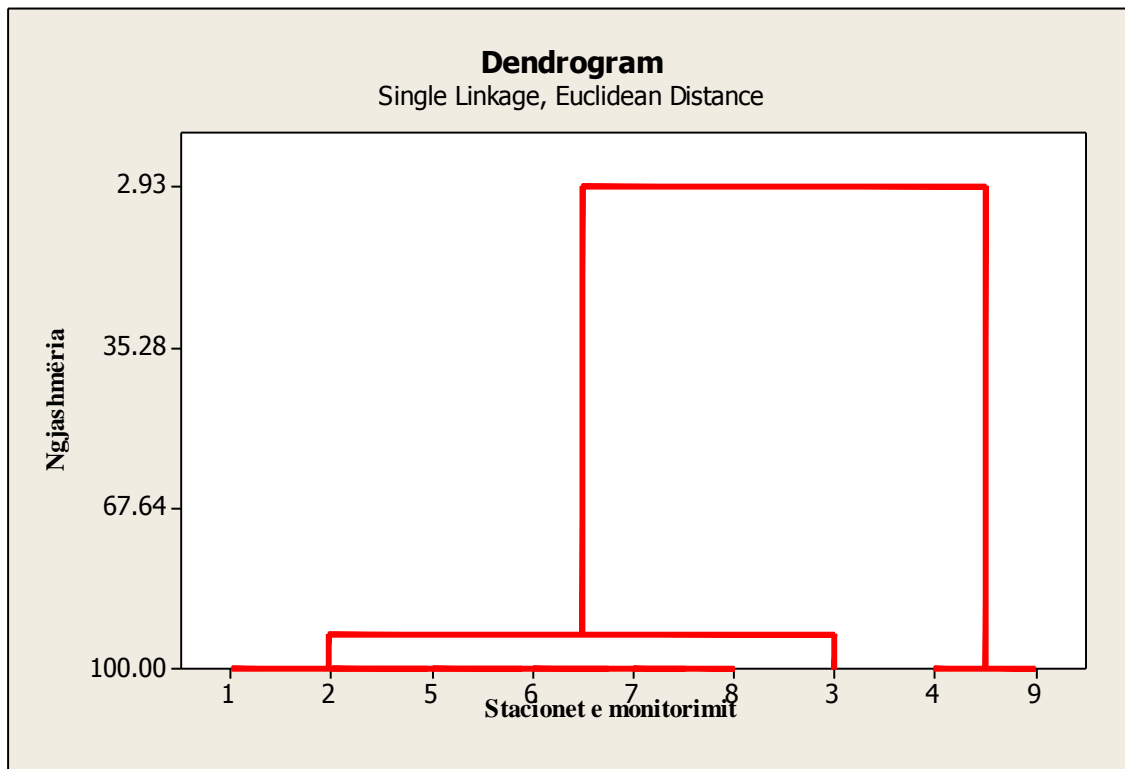


Figura 8.47 Diagrama e analizës Cluster për SOH në mostra grimcash në stacionet e Tiranës të analizuara me GC/ECD.

Përsa i përket stacioneve të marra në studim, vihet re se analiza e grupeve sipas ngjashmërisë i ka klasifikuar në tre grupe:

Grupi i parë i stacioneve (M1, M2, M5, M6, M7, M8) është grupi më i madh për të cilin mund të themi se është grupi me vlera të përqendrimeve të SOH më të ulta se niveli i dedektimit të aparatit.

Grupi i dytë (stacioni M3) ka një ngjashmëri me grupin e parë prej 93.173%. Ky stacion kishte vlera të konsiderueshme të përqendrimeve të SOH.

Grupi i tretë i stacioneve është grupi që kishte vlerat më të larta të përqendrimeve të SOH.

Grafiku në figurën 8.48 paraqet përqendrimet totale të SOH në mostra biote dhe grimcash në stacionet e Tiranës të analizuara me GC/ECD. Grafiku në figurën 8.49 paraqet shpërndarjen e SOH në mostra biote dhe grimcash. Niveli më i lartë i SOH është gjetur në mostra grimcash e marrë në stacionin M9 dhe M4. Mostrat e grimcave janë më të ndotura me SOH me përqëndrim mesatar 0.484 µg/g krahasuar me mostra biote me një përqëndrim mesatar, prej 0.00 µg/g.

Përqendrimet e SOH janë gjetur sipas kësaj shkalle: triklorometani > triklor-1,1,1-metani.

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

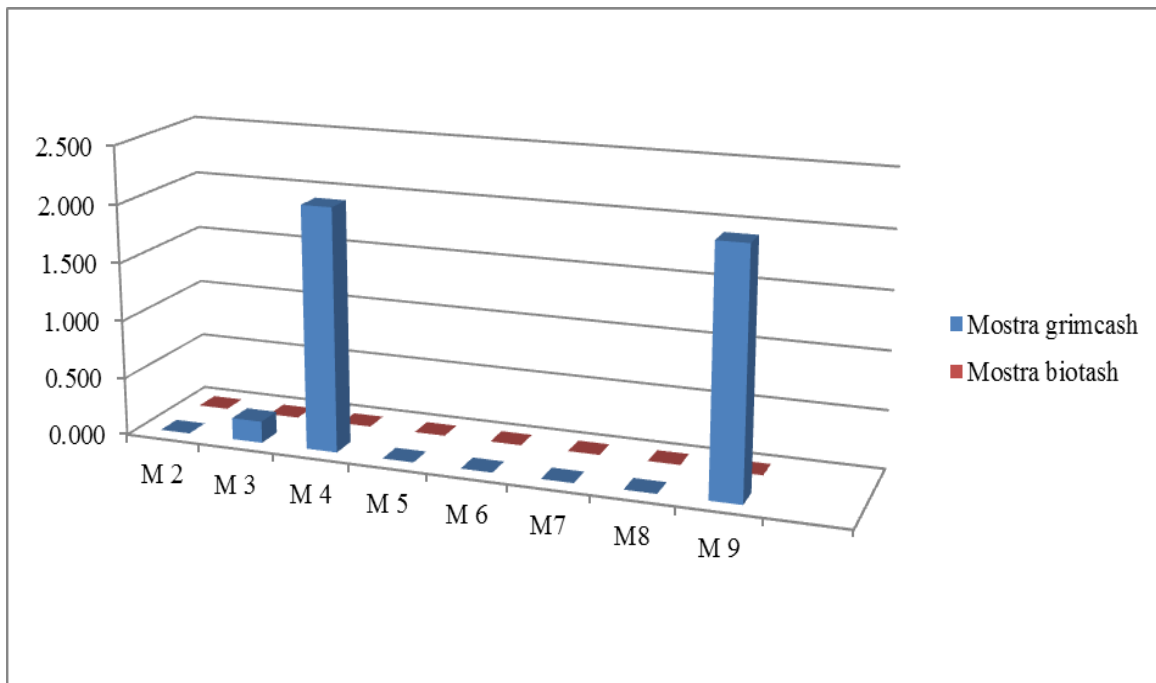


Figura 8.48 Përqendrimit totale të SOH (µg/g) në mostra biotash dhe grimcash në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/ECD.

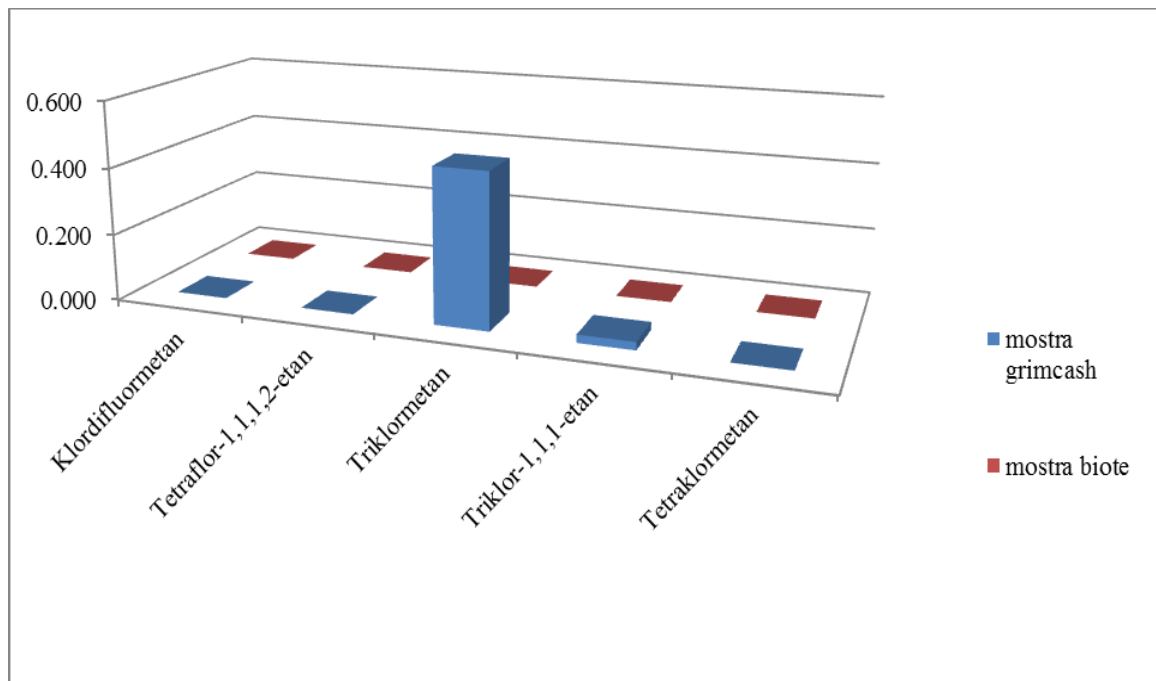


Figura 8.49 Shpërndarja e SOH, (µg/g) në mostra biote dhe grimcash në stacionet e Tiranës, të analizuar me GC/ECD.

8.3 KONKLUZIONE

Në përfundim të studimit mbi analizën e SOH në ajër me metoda kromatografike duke përdorur indikatorë të ndryshëm, u arrit në konkluzionet e mëposhtme:

1. Për analizën e substancave ozonholluese në ajër janë përdorur dy metoda kromatografike sikurse rekomandohet në literature nga EPA 2010, EPA 2002:
 - Metoda kromatografike për analizën e SOH me kolonë kapilare dhe dedektor me jonizim me flakë.
 - Metoda kromatografike për analizën e SOH me kolonë kapilare dhe dedektor me kapje elektronesh.
2. Të dy metodat kanë një përgjigje të mirë për analizën e SOH në ajër.
3. U vunë re, vlera të pëlqyeshme të përsëritshmërisë të SOH të studiuara me të dyja metodat. Ripërsëritshmëria e mirë e matjeve dhe teknika relativisht e thjeshtë bëjnë që këto metoda të jenë të përshtatshme për analizën e komponimeve të halogjenuara me pika vlimi të ulëta, në rastin tonë të SOH.
4. Studimi i SOH në ajër, u bë duke përzgjedhur mostra biote dhe mostra grimcash të precipituara, dhe kjo tregon një mundësi të mirë për studimin e substancave ozonholluese në ajër.
5. **Prandaj këto teknika mund të sygjerohen për të gjithë laboratorët e institucioneve përgjegjëse të analizave të ajrit, në kushte të mungesës të aparturave për marrjen e mostrave të ajrit.**
6. Mesatarja e rikuperimit të tretësirave standarde të SOH të analizuar me GC/FID në mostra biote ishte 60.95% dhe në mostra grimcash ishte 54.00%. Kjo është e lidhur me volatilitetin e këtyre komponimeve (mostra është lënë në temperaturën e ambientit për 8 orë) dhe me procesin e ekstraktimit të mostrës që është një teknikë e thjeshtë e eluimit me solvent organik.
7. Mesatarja e rikuperimit të SOH të analizuar me GC/ECD në mostra biote ishte 48.52% dhe në mostra grimcash ishte 37.74%.
8. Me të dyja metodat u kryhen analizat e SOH të mëposhtme:
 - klordifluormetani,
 - tetrafluor-1,1,1,2-etan,
 - triklormetani,
 - triklor-1,1,1-etani,
 - tetraklormetani

STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË

Numri i kufizuar i SOH të analizuara është e kushtëzuar nga kushtet e laboratorit ku u kryen matjet, sigurimi i tretësirave standarde, etj.

9. SOH më të dedektuar janë: klorodifluormetani, triklormetani, tetraklormetani, dhe triklor -1,1,1-etani. Ky rezultat është i lidhur me origjinën e këtyre komponimeve në atmosferë dhe me stabilitetin e tyre kimik në mjedis. Origjina kryesore mund të jetë aktiviteti njerëzor ose burime të jashtme si emisionet afatshkurtër (prishja e valvulave të sigurisë, tubacionet dhe pompat, rrjedhjet gjatë ngarkim / shkarkimit, të cilindrave mbartës të SOH apo pajisjeve RAC).
10. Interesante është prania e SOH të studiuara, edhe pranë zonave më pak të populluara me bimësi më të madhe si tek Mali i Dajtit. Kjo mund të vijë edhe si pasojë e zhvendosjeve vertikale dhe horizontale të rrymave ajrore. Ndryshimet prej disa gradësh nga qendrat e banuara mund të stimulojnë sasi të mëdha të kondensimit të tyre në këto stacione.
11. Vihet re prania e SOH në pjesën më të madhe të mostrave të grimcave të precipituara për të gjithë stacionet e përzgjedhur për monitorim. Kjo tregon se për komponimet organike të paqëndrueshme, në mostra grimcash të precipituara, kondensimi i ujit ose shiu mund të shërbejë si tregues i depozitimit.
12. Në vendin tonë studimi i cilësisë së ajrit nisur nga shkarkimi i SOH është një temë risi që trajtohet për herë të parë prandaj ky studim jep kontributin e tij në njohjen e metodave të përshtatshme të analizës, aparaturave të përshtatshme të përcaktimit të SOH në ajër dhe mund të shërbejë si pikënisje për studime të mëtejshme, të vazhdueshme. Prandaj rekomandohet analiza të vazhdueshme të SOH në ajër, duke ndikuar dhe në rritjen e cilësisë së ajrit.
13. Kjo mund të shërbejë si një pikënisje për monitorimin sistematik të SOH në ajër.

KAPITULLI 9

LITERATURA

1. Abarca JF, Casiccia CC (December 2002). "[Skin cancer and ultraviolet-B radiation under the Antarctic ozone hole: southern Chile, 1987–2000](#)". *Photodermatol Photoimmunol Photomed* **18** (6): 294–302. doi:10.1034/j.1600-0781.2002.02782.x.PMID [12535025](#).
2. Ace. mmu.ac.uk. "Trace Gases" Archived from the original on 9 October 2010. Retrieved 2010-10-1.
3. Andrew E. Dessler, (2000). "The Chemistry and Physics of Stratospheric Ozone". Volume 74 pg 41 – 42.
4. Arabie, P. Hubert, L.and Soete, G.D. (1996) An overview of combinatorial data analysis. Clustering and claficitation. World Scientific. 188-217.
5. Ball, G.and Hall, D. (1997). A clustering technique for summarizing multivariate data. *Behavior Sciences*, 12, 153-155.
6. [Brigitte Bressac-de-Paillerets](#), [Marie-Françoise Avril](#), [Agnès Chompret Florence Demenais \(January 2002\)](#), "Genetic and environmental factors in cutaneous malignant melanoma" Elsevier, [Biochimie](#), [Volume 84, Issue 1](#), Pages 67–74.
7. B. Zabiegała (2006). "Organic Compounds in Indoor Environments", *Polish Journal of Environment Study*. No. 3 Vol. 15 pg 383-393.
8. Çullaj.A (2005). "Kimia e mjedisit" pg 18 – 19, 23 – 38, 54 – 61.
9. Decision XIX/6 –Article 5 countries, www.unep.org
10. Dobson, R. (2005). "Ozone depletion will bring big rise in number of cataracts". *BMJ* 331 (7528): 1292–1295. doi:10.1136/bmj.331.7528.1292-d. PMC 1298891.
11. Edward A. Parson (2003). "Protecting the Ozone Layer: Science and Strategy". Oxford University Press. New York. pg 3, 14.

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I
LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

12. EPA 430-F-10-026 (June 2010) "Health Effects of Overexposure to the Sun"
www.epa.gov/ozone/strathome.html.
13. EPA (2010) "[Volatile Organic Compounds | Indoor Air | US Environmental Protection Agency](#)". Retrieved 2012-07-03.
14. EPA (2002, 2010) EPA Test Method 8265, Volatile organic compounds in water, soil, soil gas, and air by direct sampling ion trap mass spectrometry (DSITMS).
<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/pdfs/8265.pdf>
15. Fears TR, Bird CC, Guerry D, et al. (July 2002). "[Average midrange ultraviolet radiation flux and time outdoors predict melanoma risk](#)". Cancer Res. **62** (14): 3992–6. PMID [12124332](#).
16. Fletorja Zyrtare e Republikës së Shqipërisë Nr.56 (2005). Vendimi i Këshillit të Ministrave Nr 453, mbi "Rregullat procedurat e administrimit deri në heqjen nga përdorim të lëndëve ozonholluese dhe pajisjeve që i përdorin ato".
17. Fletorja zyrtare e Republikës së Shqipërisë Nr.62 (2010). Vendimi i Këshillit të Ministrave Nr 290, "Mbi disa ndryshime të Vendimit Nr. 453, datë 23.06.2005 të Këshillit të Ministrave".
18. Frank R. de Gruijl (Summer 1995). "[Impacts of a Projected Depletion of the Ozone Layer](#)". Consequences **1**(2).
19. Günter Siegemund, Werner Schwertfeger, Andrew Feiring, Bruce Smart, Fred Behr, Herward Vogel, Blaine McKusick (2002) "Fluorine Compounds, Organic" Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim,. doi:10.1002/14356007.a11_349.
20. Harris, Daniel C. (1999), "24. Gas Chromatography", Quantitative chemical analysis (Chapter) (Fifth ed.), W. H. Freeman and Company, pp. 675–712, ISBN 0-7167-2881-8
21. Hogan, C. (2012). Halocarbon. Retrieved from <http://www.eoearth.org/view/article/171124>
22. Ho-Sang Shin (2012). Determination of limit of detection (LOD) and limit of quantitation (LOQ) was used to undertake quality control of the method.
23. <http://www.wfu.edu/chem/courses/organic/GC/index.html> "Wake Forest University. Gas Chromatography" (11-29-08).
24. Journal of the Atmospheric Sciences. (1993) "Stratopause" v 50; pp 3608-24.

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I
LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

25. Louise Helen Crawley (2008). Application of Non-Dispersive Infrared (NDIR). Spectroscopy to the Measurement of Atmospheric Trace Gases.
26. Mediaj. B Albanian Environment Legislation, Tirana 2008. www.moe.gov.al.
27. Minnesota Department of Health (April 2010). Volatile Organic Compounds (VOCs) in Your Home. pg 1- 3.
28. McGraw-Hill. (1984). "Troposphere. It contains about four-fifths of the mass of the whole atmosphere". Concise Encyclopedia of Science & Technology.
29. National Cancer Institute (1/1/2001), <http://visualsonline.cancer.gov/details.cfm?imageid=2184>.
30. Neutronics® Model RI-2002PA Portable Automotive Refrigerant Identifier Operation Instruction Manual.
31. NIOSH (2010) Manual of Analytical Methods 4th - US Dept of Health and Human Services Publication.
32. NOAA, Earth System Research Laboratory (updated 2013-03). Carbon dioxide. IPCC TAR table 6.1, (updated to 1998) Methane . The NASA total was 17 ppmv over 100%, and CO₂ was increased here by 15 ppmv. To normalize, N₂ should be reduced by about 25 ppmv and O₂ by about 7 ppmv.
33. Official Journal of the European Communities (29.9.2000) L 244/1 "REGULATION (EC) 2037/2000 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 29 June 2000 on substances that deplete the ozone layer".
34. Official Journal, of the European Communities (14/06/2006). L 161 "Regulation (EC) No 842/2006 of the European Parliament and of the Council of 17 May 2006 on certain fluorinated greenhouse gases" Pg 0001 - 0011.
35. Prof. Jose-Luis Jimenez (2005). "Atmospheric Chemistry. Photochemistry of Important Atmospheric Species". Lecture 7.
36. Randy Russell (2008). "[The Thermosphere](#)". Retrieved 2013-10-18.
37. Refrigerant Identifier Ultima ID Pro RI-700H Operation Instruction Manual.
38. Rossberg, M. et al (2006). "Chlorinated Hydrocarbons" Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley VCH, Weinheim. doi:10.1002/14356007.a06_233.pub2.

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I
LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

39. Setlow RB, Grist E, Thompson K, Woodhead AD (July 1993). "Wavelengths effective in induction of malignant melanoma". Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **90** (14): pp 6666–6670
70. Bibcode: [1993PNAS...90.6666S](#). doi: [10.1073/pnas.90.14.6666](#). [PMC 46993](#). [PMID 8341684](#).
40. Slanina S. (2012). Impact of ozone on climate change. <http://www.eoearth.org/view/article/153776>.
41. States, Robert J, Gardner, Chester S. (January 2000). "Thermal Structure of the Mesopause Region (80–105 km) at 40°N Latitude. Part I: Seasonal Variations". Journal of the Atmospheric Sciences 2000 57: pg 66–77.
42. [The London Amendment \(1990\): "The amendment to the Montreal Protocol agreed by the Second Meeting of the Parties" \(London, 27–29 June 1990\) : <http://ozone.unep.org>](#).
43. [The Copenhagen Amendment \(1992\): "The amendment to the Montreal Protocol agreed by the Fourth Meeting of the Parties" \(Copenhagen, 23–25 November 1992\) : <http://ozone.unep.org>](#)
44. Thomas G. Chasteen. <http://www.shsu.edu/~chemistry/primers/pdf/>. Department of Chemistry Sam Houston State University. Split/Splitless Gas Chromatography Injection.
45. [The Montreal Amendment \(1997\): "The amendment to the Montreal Protocol agreed by the Ninth Meeting of the Parties" \(Montreal, 15–17 September 1997\) : <http://ozone.unep.org>](#).
46. [The Beijing Amendment \(1999\): "The amendment to the Montreal Protocol agreed by the Eleventh Meeting of the Parties" \(Beijing, 29 November - 3 December 1999\) <http://ozone.unep.org>](#).
47. UNEP (2008). "The Compilation of the Program for addition of the Ozone Secretariat". UNEP /OzL.Pro / EXCOM / 54/53.
48. UNEP, (2000) "ENVIRONMENTAL EFFECTS OF OZONE DEPLETION AND ITS INTERACTIONS WITH CLIMATE CHANGE The effects of solar UV radiation on the eye" ISBN 92-807-2312-X pg 33 – 35.
49. UNEP, Ozone Secretariat. "The Montreal Protocol on Substances that Depleting the Ozone". <http://ozone.unep.org>
50. UNEP, Ozone Secretariat "The Vienna Convention for the Protection of the Ozone Layer" <http://ozone.unep.org>.

**STUDIMI I CILËSISË SË AJRIT DUKE U NISUR NGA SHKARKIMI I
LËNDËVE OZONHOLLUESE NË QYTETET KRYESORE TË SHQIPËRISË**

51. UNEP, Ozone Secretariat (1999). "Synthesis of the Reports of scientific, environmental effects and technology and economic assessment panels of the Montreal Protocol ", pg 112- 113.
52. UNEP, UNIDO, NOPIU, (2005) " Hollimi i Shtresës së Ozonit ", pg 11 – 23, 26 – 27.
53. UNEP, NOPIU, (2012) " Kodi i praktikave të mira për frigoriferët e sistemet ftohës të ajrit të kondicionuar" pg 62 – 63, 67 – 69, 86 -87.
54. UNIDO, UNIDO "Data Collection Questionnaire for the Preparation of HCFC Phase out Management Plan ", doc.
55. Wallace, John M. and Peter V. Hobbs. (2006) "Atmospheric Science. An Introductory Survey. Elsevier. Second Edition, Chapter 1. ISBN 978-0-12-732951-2.
56. Wang W, Schnoor J, Doi J. Eds. (1996) Volatile Organic Compounds in the Environment: A Multimedia Perspective. ASTM STP 1261 pg 7- 34, 55.