

AMMONIAAGISISALDUSE MONITOORING LOOMAKASVATUSHOONETE ÕHUS ELEKTROKEEMILISE AMMONIAAGIANDURIGA

T. Kender, M. Arulepp, I. Veermäe

Looma- ja linnukasvatusruumide õhk sisaldab mitmesuguseid gaase, millest põhilised on ammoniaak, metaan, väävelvesinik ja süsihappegaas. Gaaside kontsentratsioon laudaõhus võib olla väga erinev, kuna sellele avaldavad mõju paljud tegurid. Nendest olulisemaks on loomade ja lindude vanus ja pidamisviis, lauda puhastamise regulaarsus, lauda kubatuur, ruumide ülemajutus loomadega, aastaaeg, väline õhutemperatuur ja -niiskus, lauda mikrokliima jne.

Ammoniaagi ohtlikkus imetajatele on seotud selle võimega difundeeruda läbi rakuseinte. Kõrgenenud NH_3 -sisaldus rakus soodustab näiteks glükolüüsi, mis viib omakorda laktaadi kuhjumisele. Üldiselt põhjustab see maksahaigusi ja pidevat erutus seisundit. Et ammoniaak lahustub hästi vees, siis adsorbeerub see silmade ja ülemiste hingamisteede limaskestadel ning kutsub esile nende ärrituse ja põletiku. Kopsualveoolide kaudu ühineb ammoniaak vere hemoglobiiniga, mistõttu gaasivahetus organismis halveneb ja võib tekkida aneemia. Enamik inimesi haistab ammoniaagisisaldust õhus alates 35 mg/m^3 . NH_3 kontsentratsioon õhus 280 mg/m^3 põhjustab kurguärritust, 1200 mg/m^3 kõha, 1700 mg/m^3 on eluohtlik ja üle 3500 mg/m^3 põhjustab surma (Environmental Health Criteria, 1986). Ammoniaagi maksimaalselt lubatud piirkontsentratsioon töötsooni õhus on 25 ppm (8-tunnise tööpäeva korral), lühiajaliselt (10 min.) on lubatud viibida töötsoonis, kus ammoniaagi piirkontsentratsiooniks on 35 ppm (Health and Safety Executive, 1992). Loomade elukeskkonnas on ammoniaagi lubatud piirkontsentratsioon 20 ppm (Comission Internationale du Genie Rural, 1984) (Wathes jt., 1994).

Kirjanduse andmetel oli ammoniaagi kontsentratsioon loomalaudas $10\text{...}25 \text{ mg/m}^3$, sagedamini ületas ammoniaagi kontsentratsioon piirnõrmi veebruari- ja märtsikuus (Bakutis jt., 1997). Saksamaal läbi viidud uurimuses mõõdeti ammoniaagi kontsentratsiooniks $5\text{...}44 \text{ ppm}$ sigalates ja $5\text{...}42 \text{ ppm}$ broilerikasvandustes, kusjuures 25% nuumsigalates ja 52% broilerifarmides ületas ammoniaagi kontsentratsioon lubatud piirnormid (Seedorf, 1977).

Ammoniaagi ja ammooniumiooni sisalduse määramiseks õhus on kasutusel mitmesugused kolorimeetrilised ja elektrokeemilised meetodid. Kolorimeetriliste meetodite kasutamisel absorbeeritakse kindel ruumala uuritavat õhku lahuses, lisatakse reaktiiv, mis annab ammooniumioonidega värvilise reaktsiooniprodukti (Nessleri reaktiiv, indofenool, Na-prussiid ja Na-dikloroisotsüanaat, P-nitrodiasobensool), ammooniumisisaldus määratakse eelnevalt koostatud kalibreerimisgraafikute alusel. Kasutatakse ka infrapunases diapsoonis töötavaid gaasianalüsaatoreid (Aerial..., 1994).

Keemilist analüüsi on tunduvalt lihtsustanud ioonselektiivsete elektrodide kasutamine, kuna see võimaldab analüüsi läbi viia ka kõige erinevates tingimustes kohapeal (Lark jt., 1985). Mõõtur koosneb indikaator- ja võrdluselektroodist ning mõõtmistulemus sõltub ioonselektiivsest membraanimaterjalist. Viimane määrab süsteemi selektiivsuse, reageerimiseaja, hüstereesi ja muidugi määratava(d) iooni(d). Praktikas on saadud vedelik-membraaniga ammoniaagi mõõtmispiiriks 10^{-1} kuni 10^{-5} M NH_4^+ pH vahemikus $5\text{...}8$, mõningatel juhtudel isegi pH vahemikus $2\text{...}8$ (Sankaranarayanan jt., 1985).

Ioonselektiivsete elektrodide baasil on välja töötatud õhus leiduva ammoniaagi sisalduse pideva registreerimise süsteem, mille mõõtepiirkond on $0,4$ kuni $260 \text{ } \mu\text{g/l NH}_3$ (David jt., 1987).

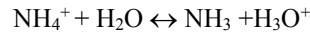
Ammoniaagi määramisel on laialt kasutamist leidnud potentsiomeetrilised membraanandurid, seda eeskätt määramise lihtsuse ja kõrge selektiivsuse tõttu. Nende anduritega määratakse kogu ammoniaakaalne lämmastik ammoniaagi vormis, eelnevalt viiakse analüüsitava lahuse pH $11,5\text{...}12$ -ni. Mõõtepiirkonnaks on saadud $5 \cdot 10^{-6}\text{...}1 \text{ M NH}_3$ (Rechnitz, 1985).

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida ammoniaagisisalduse määramise võimalust loomafarmi õhus elektrokeemilise NH_3 -anduriga. Et farmi õhu koostis sõltub paljudest teguritest, on üksikproovide kõrval oluline teada ka ammoniaagi ööpäevase sisalduse ajalist muutumist. Lähtuvalt sellest teostati eksperimentaalne osa kolmes etapis. Esmalt uuriti anduri karakteristikuid (tööpiirkonda; anduri inertsi mõjutavaid parameetreid; väljundsignaali sõltuvust temperatuurist) ammoniaaki sisaldavates vesilahustes ning seejärel lahusega tasakaalulises gaasifaasis. Viimases osas tehti välimõõtmisi loomafarmi õhus, kus paralleelselt mõõdeti NH_3 -sisaldused ka absorbeeritud proovides.

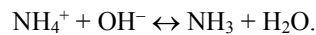
Potentsiomeetiline ammoniaagiandur koosneb plastkorpusesse monteeritud indikaator- ja võrdluselektroodist. Indikaatorelektroodina kasutatakse pH-tundlikku otselektroodi ja võrdluselektroodina Ag/AgCl elektroodi. Mõned firmad kasutavad kombineeritud klaaselektroode, kus võrdluselektrood on eraldatud täiendavalt elektroodi sillaga anduri siselahusest. Plasttoru ots on kaetud gaasi läbilaskva membraaniga, mis eraldab anduri siselahuse uuritavast keskkonnast. Anduri töö määravad põhiliselt membraani omadused. Membraan peab olema

selektiivne ammoniaagi suhtes. Sagedasti kasutatakse hüdrofobiseeritud membraane. Membraani materjalidena on kasutatud polütetrafluoreetüleen ja polüpropüleen paksusega 25...100 µm ja pooride läbimõõduga 0,03 kuni 0,6 µm, mõningatel juhtudel aga 2 kuni 3,5 µm.

Ammoniaagianduri siselahusena kasutatakse 0,01 M NH₄Cl ja 0,1 M KCl-i segu. KCl lisamine on vajalik Ag/AgCl võrdluselektroodi tööks. Siselahuses esineb järgmine tasakaal:



Et ammoniaak on võimeline läbima membraani ainult gaasifaasis, siis tasakaalu korral on NH₃ osarõhud mõlemal pool membraani võrdsed. Mõõtmiste käigus uuritav lahus leelistatakse, pH väärtus viiakse 11,5-ni.



Vastavalt Le Chatelier' printsiibile nihkub tasakaal paremale ja vaba ammoniaak difundeerub läbi membraani andurisse. Klaaselektroodi ja membraani vahelises lahusekihis (töölahuses) reageerib NH₃ veega ja vabanevad OH⁻-ioonid kutsuvad esile lahuse pH muutuse, mida registreerib klaaselektrood. Sisuliselt mõõdab selline andur lahusega tasakaalus oleva vaba ammoniaagi kontsentratsiooni. Praktikas kasutatavate andurite alumiseks määramispiiriks on saadud 10⁻⁴ kuni 10⁻⁵ M NH₃/l. Kirjanduse andmetel on saadud määramispiiriks isegi 10⁻⁶ M NH₃/l (Ross jt., 1973). Madalatel NH₃ kontsentratsioonidel (pNH₃≥6) esineb kõrvalekalle lineaarsest sõltuvusest, mis on tingitud tasakaalu püstitumisest olukorras, kus lahuses ammoniaakaalne lämmastik praktiliselt puudub. Ülemine määramispiir on vahemikus 10⁻³...10⁻¹ M NH₃/l. Kõrgetel kontsentratsioonidel ilmneb ammoniaagi toime Ag/AgCl võrdluselektroodile, kuna võrdluselektrood lahustub ammoniaagi juuresolekul.

Väljundsignaali stabiliseerumise aeg sõltub tervest reast teguritest: anduri ehitusest, membraani materjalist, temperatuurist, ammoniaagi kontsentratsioonist. Mõõtmiste suhteliseks veaks on saadud 2 kuni 10% sõltuvalt ammoniaagi kontsentratsioonist (Baylly jt., 1977).

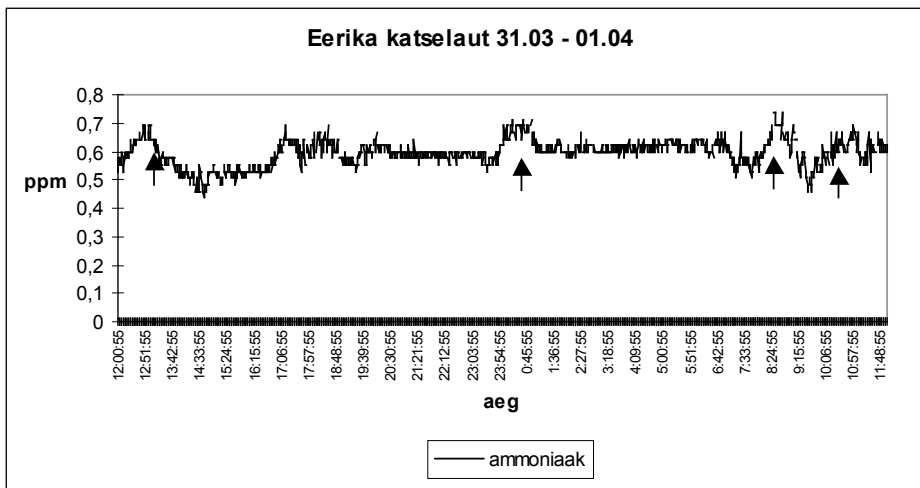
Käesolevas töös uuriti firma Cole-Parmer potentsiomeetrilise ammoniaagianduri kasutamise võimalusi ammoniaagi määramiseks gaasifaasis. Usaldusväärsete tulemuste saamiseks uuriti anduri karakteristikuid: inertsi ja mõõtepiirkonna väljundsignaali temperatuurisõltuvusi vahemikus 10...25 °C leelistatud lahustes. Andur oli koonilise kolviga sukeldatud konstantse temperatuuriga vette, kogu mõõtmise vältel segati lahust magnetsegistiga. NH₃- ja pH-andurite signaalid suunati varjestatud kaabli abil läbi kommutaatori kõrgoomilise sisendiga voltmeetrise ning arvutisse. Anduri väljundsignaali stabiilsust hinnati meeriku abil. Katsetest tulenes, et antud E, log c kõveratel algab Nernsti ala kontsentratsioonist 0,5 mg/l, tõusude väärtused saadi keskmiselt 56±3 mV. Anduri väljundsignaali stabiliseerumiseks kulus ligikaudu 30 sekundit, mis kõrgematel kontsentratsioonidel lühenes veelgi.

Ammoniaagi mõõtmine lahusega tasakaalulises gaasifaasis teostati analoogse seadmega, kuid NH₃-andurit ei sukeldatud lahusesse, vaid paigaldati lahuse kohale. Selles süsteemis muudeti vaba NH₃ kontsentratsiooni kindla arvutatud koguse NH₄Cl sisaldava standardlahuse pH varieerimisega, viimase väärtust kontrolliti eelnevalt kalibreeritud pH-meetriga. Lahuse pH vahemik 6,5...12 saavutati kaaliumhüdrosiidiga tiitrimisel ja selle tulemusena muutus tasakaalulise ammoniaagi kontsentratsioon vahemikus 0,05 kuni 30 ppm. Sama standardlahuse tiitrimisel soolhappega uuriti anduri tööd kontsentratsiooni vähenemise suunas. Selgus, et näidu püstitumiseks gaasifaasis kulus 5...10 minutit (Arulepp jt., 1997).

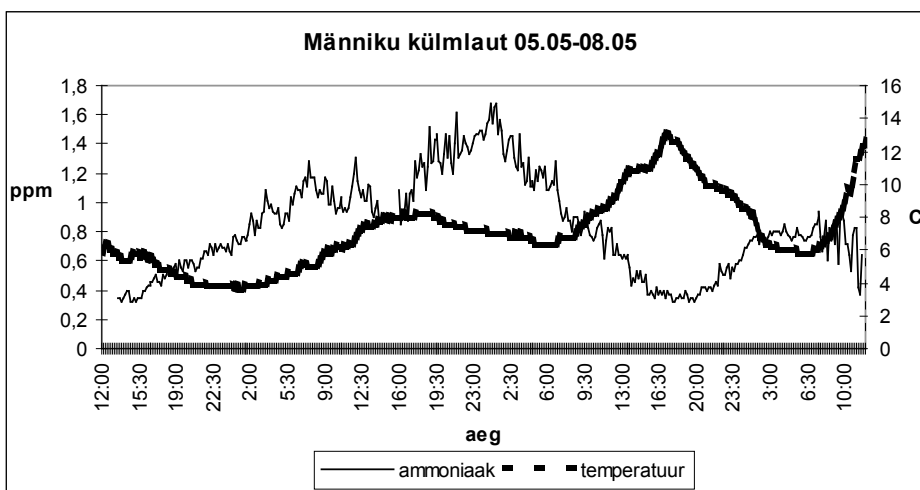
Ammoniaagi välimõõtmistel juhiti ammoniaagianduri signaal läbi digitaal-analoogmuunduri arvutisse. Eelnevalt kalibreeriti andur laudaõhu temperatuuril standardlahustes 0,1 ja 1,0 ppm NH₃. Seejärel viidi andur ööpäevaseks monitooringuks ühenduskaabliga lehmade hingamistsooni tasemele. Paralleelselt koguti ka õhuproovid 0,005 M väävelhappega täidetud absorberitesse. Mitme absorberi järjestikune ühendamine oli vajalik NH₃ kõrge lenduvuse tõttu. Õhku aspireeriti 10 minutit jõudlusega 0,5 l/min. Õhuproovide võtmisel kasutati Krasnogvardejetsi tehase aspiraatorit (mudel 822). Analüüsiks võeti 5 ml uuritavat lahust kõigist kolmest absorberist ja viidi katseklaasi. Seejärel lisati kõikidesse katseklaasidesse 0,5 ml Nessleri reaktiivi. Lahuseid segati ja seejärel mõõdeti optilised tihedused lainepikkusel 450 nm 1,5 cm paksuste küvettidega 0,005 M H₂SO₄-lahuse suhtes.

Lauda välis- ja sisetemperatuuri ning õhu niiskuse dünaamika automaatseks salvestamiseks kasutati Inglismaal valmistatud aparatuuri Grant squirrel datalogger SQ-1001, mis on varustatud kahe temperatuuri ja kahe õhu niiskust registreeriva anduriga ning vahenditega salvestatud andmete automaatseks ülekandmiseks arvutisse. Analüüsi tulemused on toodud joonistel 1...3 ja tabelis 1.

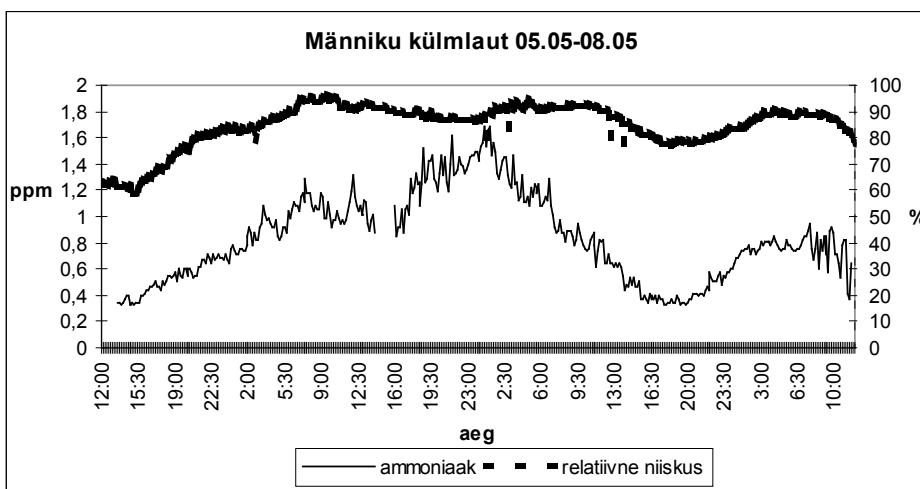
Tabelist selgub, et Nessleri meetodil saadud tulemused on tavapäraselt 2...3 korda suuremad. Ammoniaagi sisaldus soojustatud laudas oli suurusjärgus 1...3 ppm, mis on tunduvalt väiksem sanitaarnormidega kehtestatud piirkontsentratsioonist. Ööpäevasest monitooringust nähtus, et kõige vähem on ammoniaaki laudas kella 14...17 ajal, laudaõhu ammoniaagisisaldus tõusis lühiajaliselt sõnnikutranspordööri töötamise ajal.



Joonis 1. Ammoniaagisisalduse monitoring. ↑ – sõnnikukoristuse aeg
Figure 1. Monitoring of ammonia concentrations. ↑ - manure cleaning time



Joonis 2. Külmlauda õhu ammoniaagisisalduse ja temperatuuri dünaamika ($r = -0,25$, $P < 0,01$)
Figure 2. Dynamics of ammonia concentrations and temperature in the air ($r = -0.25$, $P < 0.001$)



Joonis 3. Külmlauda õhu ammoniaagisisalduse ja relatiivse niiskuse dünaamika ($r = 0,71$, $P < 0,01$)
Figure 3. Dynamics of ammonia concentrations and relative humidity in the air ($r = 0.71$, $P < 0.001$)

Tabel 1. Erinevate meetoditega saadud ammoniaagisaldused loomafarmi õhus
Table 1. Concentrations of ammonia in the air of cattle farm obtained by different methods

Kuupäev <i>Date</i>	Farm <i>Farm</i>	Andur <i>Electrochemical sensor,</i> ppm	Nessleri meetodil määratud <i>By th Nessler method</i> ppm
19.02.97	Eerika	0,31	1,10
26.02.97	Männiku	0,21	0,68
5.03.97	Eerika	0,47	1,54
12.03.97	Männiku	0,26	1,37
19.03.97	Eerika	0,68	1,86
27.03.97	Eerika	0,84	2,13

Külmlaudas olid ammoniaagi kontsentratsioonid ligikaudu kaks korda väiksemad. Temperatuuri tõusmisel ammoniaagi kontsentratsioon vähenes ($r=-0,25$, $P<0,01$), mis on seletatav ammoniaagi lenduvusega. Tugev positiivne korrelatsioon relatiivse õhuniiskusega ($r=0,71$, $P<0,01$) on osaliselt seletatav ammoniaagi hea lahustuvusega, kuid ilmselt on siin vajalikud edaspidised uuringud.

Kirjandus

- Aerial environment in animal housing. Concentrations in and Emissions from Farm Buildings. – CIGR Working Group Report Series 1994, vol 1, p. 25...38.
- Arulepp M., Kender T., Loodmaa V., Tenno T. Measurement of ammonia in air with electrochemical NH₃-sensor. 23rd Estonian chemistry days. – Abstracts of Scientific Conference, Tallinn, 1997. – 17 p.
- Bakutis B., Kalinskyte L. Studies on microclimate parametres of a cattle barn and on microscopic fungi and their biological traits. – 9th International Congress in Animal Hygiene, Finland, p. 63...67, 1997.
- Baylly P. L., Riley M. Analyst, vol. 102, p. 213...217, 1997.
- David M., Parnitis M., Meyerhoff E. Analytical chemistry, vol. 59, p. 2345...2350, 1987.
- Environmental Health Criteria. Vol. 54. Ammonia. – Geneva, 1986.
- Lark, Meyerhoff E. Analyst, vol. 110, p. 371...376, 1985.
- Rechnitz G. A. Israel Journal of Chemistry, vol. 26, p. 35...39, 1985.
- Ross J. W., Riesmann G. H., Krugel J. J. Pure Appl. Chem., vol. 36, p. 473, 1973.
- Sankaranarayanan A., Awasthy S. P., Sundaresen M. Transactions of the SAEST, vol. 20, p. 127...133, 1985.
- Seedorf J. Peak concentrations of pollutants in the air of piggeries and broiler houses in Germany. – 9th International Congress in Animal Hygiene, Finland, p. 192...195, 1977.
- Whates C. M., Charles D. R. Livestock Housing, UK, p. 124...130, 1994.

Uurimisprogrammi finantseerib Eesti Teaduse Sihtasutus (grant 1966).

Measurement of Ammonia Concentrations in the Air of Livestock Building With the Aid of Ammonium Selective Electrochemical Sensor

T. Kender, M. Arulepp, I. Veermäe

Summary

Possibilities of continuous measurement of ammonia concentrations to establish diurnal patterns under varying micro-climate conditions in cattle-sheds were studied. The performance characteristics of the Cole-Parmer produced electrochemical ammonia sensors (output signal, inertia, temperature dependancies of the measuring range) were studied. The concentration of ammonia varied from 0.3 to 1.0 ppm in insulated cattle farm (the results obtained by the Nessler method were from 1.0 to 2.5 ppm). There was variability from 0.35 to 1.5 ppm in ammonia concentrations in uninsulated cattle farm, depending on the air temperature ($r=-0,25$, $P<0,01$) and relative humidity ($r=0,71$, $P<0,01$).