

MÖNINGATE SAASTEAINETE KESKKONNAANALÜÜSI PROBLEEMID *

Uuve KIRSO^a, Rein OTSON^b, Natalja IRHA^a, Risto TANNER^a,
Heikki TANNER^a, Aarne BOGDANOV^a

^a Eesti Teaduste Akadeemia Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut, Rävala pst. 10,
EE-0100 Tallinn, Eesti

^b Health Canada, Environmental Health Directorate (Kanada Tervishoiuministeerium,
Keskonna Tervishoiu Direktoraat). EHC, Tunney's Pasture, Ottawa, Ontario, Canada
K1A 0L2

Toimetusse saabunud 15. juunil 1994, avaldamisele lubatud 11. juulil 1994

Annotatsioon. Üks keskkonnaseisundi hindamise aluseid on keemiliste analüüside andmed. Viimaste adekvaatsuse määrvad kasutatud metoodika õigsus ja analüütiliste protseduuride täpne jälgimine. Töös on kritiliselt hinnatud ametlike meetodeid naftasüsivesinike, polütsükliliste aromaatsete süsivesinike, fenoolide, kloororgaaniliste ühendite, nitraatide ja toksiliste metallide määramiseks vees ja ümbrissevas õhus. Erilist tähelepanu on pööratud hüdrofoobsete orgaaniliste ühendite proovide võtmise, säilitamise ja eeltöötluse vilsidele. On täheldatud, et võimalik vigade allikas laboratoories töös on sise- ja väliskontrolli puudumine.

Võtmesõnad: keemiline analüüs, ümbrisev keskkond, nafta süsivesinikud, polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud (PAH), fenoolid, kloororgaanilised ühendid, PCB, nitraatioid, toksilised metallid.

SISSEJUHATUS

Keskonnaseisundi hindamine põhineb veest, õhust, mullast ja bioloogilistest objektidest võetud proovide keemilise analüüsi andmetel. Et hindang peegeldaks tegelikku olukorda, peaks analüüsimeetoodika olema kontrollitud ja õige, analüüs täpselt tehtud ning tulemused interpreteeritud ja objektiivselt avalikustatud (publitseeritud).

Teades kasutusel olnud metoodikate paljust, vananenud aparatuuri olemasolu ja möningates ametkondades töötavate spetsialistide ettevalmistuse taset, on alust kahelda endises Nõukogude Liidus (NL) keskkonnaseisundi kohta ilmunud andmete töepärasuses. Lisaks avaldati laiale üldsusele kättesaadavates trükitest ohtlike ja mürgiste ainete sisalduse kohta keskkonnas ainult need väärtsused, mis ei ületanud lubatud piirkontsentraatsiooni (LPK).

Pärast NL-i lagunemist ei olnud võimalik kohe kasutusele võtta uusi, lääne päritolu metoodilisi juhendeid, sest need baseeruvad tänapäevase aparatuuri kasutamisel ja nõuavad puhtaid reageente, standardaineid jpm.

* Uurimuses on kasutatud autorite materjali, mis on kogutud Ülemaailmse Tervishoiuorganisaatsiooni grandi toel ja publitseeritud töös: WHO Report «Assessment of Environmental Monitoring in Estonia». Copenhagen, 1993, 123 lk.

Samal ajal puudub vajadus asendada õigeid tulemusi andev keemiline metoodika uuega. Seetõttu on käesoleva töö ülesanne kriitiliselt hinnata endises NL-is kasutusel olnud ja praegugi kasutatavaid keskkonna analüüs metoodikaid ning kontrollida võimalusi nende rakendamiseks käesoleval ajal.

Keskkonda satub väga palju keemilisi ühendeid. Prioriteetsed ained selekteeriti järgmiste kriteeriumide alusel:

- laialdane levik endise NL-i territooriumil,
- märkimisväärne füsioloogiline aktiivsus (toksilisus, mutageensus, kantserogeensus),
- nende määramiseks kasutatava keemilise analüüs keerukus.

Sellest tulenevalt on käsitletud nafta süsivesinike, mitmetuumaliste aromaatsete süsivesinike (*polycyclic aromatic hydrocarbons* — PAH), fenoolide ja kloororgaaniliste ühendite analüüs metoodikaid ning nende rakendamise probleeme. Anorgaanilistest saasteainetest on valitud välja nitraatioon ning toksilised metallid As, Hg, Cr, Cd ja Pb. Vaatluse all olevad keskkonnaobjektid on ümbritsev (atmosfääri) õhk ja veekogude vesi.

ANALÜÜSIMETOODIKAT REGULEERIVAD NORMDOKUMENDID

Endises NL-is tegelesid keskkonna analüüsiga peale kahe tähtsama süsteemi — tervishoiuministeeriumi sanitaarepidemioloogiajaamade ja vastava riikliku komitee hüdroeteoroloogiajaamade — ka mitmed harukondlikud ministeeriumid ja keskasutused, kellel kõigil olid oma ametkonnas kehtivad normdokumendid [¹⁻³].

Analüüsimeetodikaid kirjeldavad ametlikud allikad võib jagada kolme gruuppi:

- üldkasutatavad käsiraamatud;
- ametkondade juhtnöörid, mille täitmine oli kas *soovitav*, *nõutav* või *kohustuslik*;
- riiklikud normdokumendid e. standardid, mille järgimine oli kõigile kohustuslik, olenevata ametkondlikust kuuluvusest.

Juhdkumentide ohtrusest tulenevalt võis NL-is olla ühesama aine määramiseks samaaegselt kasutusel mitmeid (ka ilmselgelt vasturääki-vaid) analüütisi meetodeid [⁴⁻⁶]. Kooskõlastatud ei olnud ka terminite kasutamine. Nii määratati näiteks pinnavees *naftaprodukte* ja *lenduvaid fenoole* [⁷], merevees *nafta süsivesinikke* ja *fenoole* [⁸]. Viimasel juhul oli tegemist ilmselt summaarsete fenoolide määramisega, sest veeauruga des-tilleeruvat fraktsiooni ei eraldatud.

PROOVIDE VÖTMINE JA NENDE ETTEVALMISTUS

Rahvusvahelise Standardite Organisatsiooni (*International Standard Organization* — ISO) juhendite järgi peab keskkonnaproovide võtmine ja ettevalmistus vastama järgmistele nõuetele [⁹⁻¹¹]:

- proovivõtutehnika tulenugu keskkonnaobjekti asukohast ja loodustingimustest;
- proovi võtmine, säilitamine ja transport tagagu uuritavate ainete algkoostise;
- proovi hulk olgu analüüsiks piisav;
- tehtagu kontrollproov (blank).

Endises NL-is olid proovi võtmine, nõude materjal ja nende ettevalmistamine ning muud tingimused täpselt, ent ametkonniti erinevalt regu-

leeritud, kusjuures töötajale ei olnud jäetud otsustamisõigust, vaid ta pidi täpselt täitma eeskirju. Eriti kurioosne olukord tekkis seetõttu proovide säilitamisel ja eeltöötlusel, mille puhul ISO eeskirjad nõuavad proovide võimalikult kiiret analüüs ja samamaagset uuritavate ühendite stabiilsuse kontrolli. NL-is aga kõiguvad säilitusaja piirid ametkondade lõikes rohkem kui aineklassiti [12–17]. Kuni praeguse ajani on veel kehtivad 1949. aastast pärinevad, vananenud proovide võtmise ning säilitamise eeskirjad [18].

Eriti suured on erinevused lääne päritolu metodikate [19–22] ja NL-i eeskirjade [12, 23–25] vahel õhuproovide võtmisel. Siin on peapõhjused ilmselt majanduslikku laadi, sest läänest kasutatavad täiuslikumad seadmed ja materjalid on sedavõrd kallid, et tuleb rahulduda odavamate vahenditega, nagu gaasipipetid, aspiraatorid, gaasianalüsaatorid jpm., mis on varustatud lihtsate filtritega. Selliste seadmete kasutamisel on väga raske eraldada erineva aggregatsiooniga aineid (gaas, aurufaas, aerosool).

Ka läänest kasutatakse õhus aurufaasis olevate orgaaniliste ühendite proovide võtmiseks tahkeid sorbente [22]. Märksa raskem on võtta nn. poolja mittelenduvate ainete õhuproove, sest nende kontsentratsioon on väga madal — mõõdetav piko- või nanogrammides m^3 kohta. Seetõttu on analüüsiks vajalik õhuproovi hulk sadades või isegi tuhandetes kuupmeetrites. Kasutatakse nn. suuremahulist proovivõtutehnikat [21], mis seisneb aurufaasis oleva aine adsorbeerimises tahkel sorbendil, nagu polüuretaan, Tenax-GC vaik, Amberlite XAD-2, Florisil jt, ning tahkete osakeste kogumises klaasfiibertfiltriitel. Suuremahulise tehnika abil õhuproovide võtmise metodikat täiustatakse pidevalt, sellest hoolimata et see juba on saanud ametlikuks pool- ja mittelenduvate ühendite, nagu kloororgaaniliste ühendite, eriti polükloreeritud bifenüülide (*polychlorinated biphenyls* — PCB), ja PAH proovide võtmisel.

Proovivõtu, eeltöötluse ja säilitamisega seotud probleeme on täpsemalt käsitletud konkreetset ühendigruppi iseloomustavas alajaotuses. Lääne metodikates [10] on nõutud keskonnaproovi eeltöötluse kvaliteedi kontrolli kahe blankproovi abil, neist üks on laboriblank ja teine väliblank. Mõlemaga tehakse läbi samad protseduurid mis uuritava proovigagi.

NAFTA SÜSIVESINIKUD

Nafta sisaldaid tuhandeid individuaalühendeid, mis jagatakse tavaliselt gruppidesse keemilise ehituse (parafiinid, nafteenid, olefinid ja aromaatased ühendid) või füüsikalise-keemiliste omaduste (lenduvad, mittelenduvad) järgi.

Lääne keskkonnaanalüüsandardid iseloomustavad metodikate osas niihästi erinevaid fraktsioone (bensiin, petrooleumi liigid, kütteõlid) kui ka tervisele ohtlikke individuaalühendeid (benseen, stüreen, tsükloheksa-dieen jpt. [26]). NL-is oli ametliku metodika järgi võimalik määrata summaarseid süsivesinikke, summaarseid lenduvaid ja mittelenduvaid ühendideid. Kuna fraktsiooni komponentkoostis sõltub suurel määral proovi eeltöötlusest (eri polaarsusega solvendid proovi ekstraktsionil ja eelpuhastusel, erisugused adsorbendid, õhukesekihiline või kolonnkromatograafiline eelpuhastus), siis on erinevused eeltöötluses oluliseks ebaühtluse allikaks eri meetodite tulemuste võrdlusel. Paremaid tulemusi annab infrapunaanalüüs (vt. tab. 1). Ühendigruppide omavaheline suhe ei mõjuta sel puhul tulemust sedavõrd nagu spektrotomeetriliste, eriti fluoromeetriliste meetodite puhul. Viimasel juhul ei saa mõõta mitteluorestseeruvaid ega madala intensiivsusega kiirgavaid fraktsioone (kergeid bensiine). Kui seda ikkagi tehakse, siis ei ole tulemus töepärane ning ei peegelda uuritava keskkonnaobjekti tegelikku seisundit.

Summaarsete naftasüsivesinike määramine infrapunaspektroskoopia abil

Lainearv määramisel	Peamine CH-side	Referentssegu koostis tsetaan:i-oktaan:benseen	Kirjandusviide
2925	=CH ₂	37,5:37,5:25	[^{6, 14*}]
3055	=CH	37,5:37,5:25	[¹⁷]
2960	-CH ₃		
2935	=CH ₂		
2950	-CH ₃	37,5:37,5:25	[^{5*}]
2960	-CH ₃	56:19:25	[¹³]
2930, 2860	=CH ₂		

Märkus. Koostis on kaaluosades, v. a. tärniga märgitud juhtudel.

Summaarsete süsivesinike otseseks määramiseks kasutatakse kaalu-, infrapuna-, ultraviolett- ja fluoromeetriameetodit, aromaatsete süsivesinike kaudseks määramiseks nitreerimisele järgnevat kolorimeetrilist mõõtmist. Tabelis-1 on lühidalt iseloomustatud infrapunaspektroskoopilise analüüsi tingimus ja kriteeriume. Kuigi infrapunameetodit võib pidada nimestatutest kõige täiuslikumaks, on siangi vead võimalikud.

Väga oluline kõigi meetodite juures on standardainete segu/fraktsiooni koostis. Erinevate leiukohtade naftade ja eri naftaproduktide võrdlemisel sama standardseguga võib ette tulla suuri vigu.

Süsivesinike kaudset määramist sobib kasutada ainult individuaalühendite puhul ning seda ei saa soovitada fraktsionide ja segude määramiseks, kui nitreerimistingimused ja värvuse intensiivsus varieeruvad oluliselt erineva struktuuriga ühendite analüüsil. Meetod on väga töömahukas ja aeganõudev [^{12, 13, 17}].

Kaalumeetodit [^{6, 8, 13, 17}] saab kasutada ainult mittelenduvate õlifraktsioonide määramiseks ning see eeldab väga tundlike kaalude olemasolu, kui on tegu keskkonnaobjektiga ja mitte heitveega.

Et saada paremaid tulemusi ultraviolett- ja fluoromeetriameetodi [^{6, 13, 17}] kasutamisel, peaks määrama näiteks uuritava proovi süsivesinike segu ultraviolett- või fluoresentskarakteristikud infrapunanäidu suhtes ning kasutama siis proovist eraldatud fraktsiooni standardina teiste analoolgilise saastega prooyide uurimisel.

Kuna naftaproduktide fraktsionid erinevad üksteisest suuresti terviseohutlikkuse poolest, siis on nafta süsivesinike õige määramine äärmiselt tähtis ning vajalik. Ainult tuntud aine või ainete seguga tehtava sisekontrolli abil saab otsustada, kas see analüüsimeetod on õige või mitte.

MITMETUUMALISED AROMAATSED SÜSIVESINIKUD

PAH kuulusid NL-is kehtiva ohtlike ainete klassifikatsiooni kohaselt esimesesse klassi. Selles hoolimata ei olnud nende ainete monitooring kohustuslik, vaid ainult soovitav, ilmselt tingituna analüüsi komplitseeritustest. Samal põhjusel oli normitud ainult ühe PAH klassi esindaja — benso(a)püreeni — sisaldus õhus, vees ja pinnases [^{2, 3}]. Kuna benso(a)püreen võib keskkonnaproovid moodustada 0,05—13% summaarset PAH hulgast, siis on tegu pigem kvalitatiivse analüüsiga. Autorid on sellele ka varem tähelepanu juhtinud [²⁷].

Eriti raske probleem on õhuproovide võtmine PAH määramiseks. NL-is kasutati selleks peamiselt kahte analüütelist aerosoolfiltrit (AΦA) [12, 23]. Neist üks — ΦΠΠ-15-1,5 — koosnes hüdrofoobsest perkloorvinüülist, teine — ΦΠΑ-15-1,5 — hüdrofiilsest atsetüütselluloosist. Viimaste andmete kohaselt [24] toimub fooni- ja asustatud rajoонide õhuproovide võtmine filtritega ΦΠΑ-15 ja AΦA-ХΠ-20. Filtris AΦA-ХΠ-20 kasutatakse filtreeriva materjalina perkloorvinüüli ja kloorvinüüli. Mõlemad filtriid on hapetele ja alustele vastupidavad, õhu maksimaalne lubatav läbivoolukirus on normitud 7 l/min/cm².

Märgitagu, et AΦA-tüüpi analüütilised aerosoolfiltrid on võimelised adsorbeerima tahkeid osakesi vahemikus 0,1—0,2 μm (õhu läbivoolukirus kuni 100 l/min). Tabeli 2 andmetel on suuremad kogused hüdrofoobseid PAH leitud just väiksematel osakestel, s. t. aerošooli fraktsioonides 0,05—0,75 ja 0,075—0,12 μm.

Tabel 2

Benso(a)püreeni ja koroneeni kontsentratsioon (μg/m³) erinevate aerodünaamiliste parameetritega aerosooli fraktsioonides [25]

Osakese diameeter μm	1. proov		2. proov	
	benso(a)püreen	koroneen	benso(a)püreen	koroneen
0,05—0,075	30	431	83	1200
0,075—0,12	196	1390	523	4220
0,12—0,26	79	460	208	907
0,26—0,50	28	205	67	113
0,5—1,0	36	166	81	218
1,0—2,0	16	107	44	<45
1,0—4,0	16	118	30	<45
>4	21	136	23	<45

Läänemaade metoodika pöhineb spetsiaalsete suuremahuliste proovi-võtuseadmete kasutamisel. Seesugune seade on varustatud teflonümbri-sega klaasfüberfiltri ja adsorbendiga XAD-2. Ööpäevane proovivõtuaeg tagab enamikul juhtudel analüüsiks piisava ainehulga üle 1000 m³ õhu läbivoolul [29]. Erinevate filtrite ja adsorbentide üheaegne ja vahelduv kasutamine tagab autentse proovi saamise sõltumata ilmastikutingimustest, sest PAH jaotumine erinevate mõõtmeteega tahkete osakestega fraktsioonides sõltub nii ühendi struktuuri parameetritest kui ka ilmastikust (udu). Tabelis 2 on iseloomustatud kahe PAH esindaja — benso(a)püreeni ja koroneeni — jaotumist sõltuvalt tahkete oskestega parameetritest kahes erisuguses õhuproovis, kusjuures mõlemad olid kogutud Californias Pasadenas.

NL-is käibel olnud veeproovide võtmise metoodika rahuldbab tänapäevaliseid nöudeid ning võimaldab saada õige tulemuse juhul, kui edasine töötlus on tehtud korrektselt: ekstraheerimisel kasutatud eelnevalt puhas-tatud (näit. aktiivsöega) solvente ja fraktsioonid eraldatud (puhastatud) õhukesekihi- või kolonnkromatograafia meetodil.

PAH analüüsiks lubavad NL-i ametlikud juhendid kasutada kas kvaasi-lineaarset spektroskoopiat (nn. Spolski meetodit) [13, 16, 17] või kõrgsurve-vedelikukromatograafiat [24, 30]. Mõlemad metoodikad on välja töötatud Eesti teadlaste osavõtul. PAH analüüsi meetod kõrgsurvevedelikukromato-graafilise lõppmääramisega on kontrollitud ka rahvusvahelise interkaliibrimise kaudu. Seega on alust arvata, et andmed kantserogeensete PAH suure sisalduse kohta nii mõningates Eesti veevogudes kui ka ümbritse-

vas õhus vastavad tegelikkusele. Viimasel juhul on kasutatud PAH kaudset määramist vihma- ja lumevees, et vältida kaheldava värtusega metoodika kasutamist õhuproovide võtmisel. PAH sadenemise intensiivsus põlevkivirajoonis oli märkimisväärne: 160–200 ng/m³ ööpäevas [31]. Viimaste aastate kohta andmed puuduvad, kuna PAH ei ole lülitatud riiklikku monitooringu programmi hoolimata eksperimentaalse baasi ja spetsialistide olemasolust Eestis.

FENOOLID

Fenoolide gruppi kuuluvad ühendid tekivad põlevkivi ümbertöötamisel ja on seetõttu kõige levinumaid saasteaineid Eestis. Kui kivisöe ja enamiku muude kütustega (v. a. pruunsüsi) töötlemisel on tegemist üheaatomiliste fenoolidega, siis nn. põlevkivifenoolid kujutavad endast peamiselt (kuni 90%) kaheaatomilise fenoli — resortsini — derivaate [32]. Põlevkivifenoolid spetsiifikast tingitult ei saa ilma kohandamata ja korrigeerimata võtta kasutusele ei NL-i ega ka lääne analüüsimeetodikaid, mis on orienteeritud üheaatomiliste derivaatide prevaleerimisele segus.

Järgnevas on püütud anda ülevaade NL-i analüütilistest meetoditest, arvestades seejuures kohalikku spetsiifikat.

Fenoolide määramine baseerub nii otsestel (spektrofotomeetria, gaasikromatograafia [5] kui ka kaudsetel (kolorimeetria) meetoditel [5, 6, 13, 14, 17].

Otsene määramine neeldumisspektrite iseloomulike maksimumide järgi annab häid tulemusi individuaalühendite analüüsил. Segude puhul tuleb komponendid enne eraldada. Kergesti oksüdeeruvate ühendite puhul (vt. tab. 3) ei õnnestu see mitte alati ilma kadudeta. Gaasikromatograafiametodi kasutamine annab parimaid tulemusi ja vastava aparatuuri olemasolul on kahtlemata kõige otstarbekam.

Tabel 3

Fenoolide suhteline stabiilsus lahuses [33]

Ühend	Stabiilsus % fenooli suhtes	Ühend	Stabiilsus % fenooli suhtes
Fenool	100	<i>vic</i> -ksülenool	9,8
<i>o</i> -kresool	48,5	Pürokatehhiaan	0,12
<i>m</i> -kresool	69,6	Resortsini	0,16
<i>p</i> -kresool	64,0	Ortsiin (5-metüülresortsini)	0,14

Fenoolide kolorimeetrilisel määramisel (vt. tab. 4) saadakse sobiv värviline produkt kas *p*-aminoantipüriini [5, 6, 13, 17], *p*-dimetüülantipüriini [13, 14] või *p*-nitroaniliini [6, 17] kasutamisel. Mõõdetav lainepikkus ja värvuse intensiivsus on iseloomulikud ühele kindlale fenoolile, mille alusel see metoodika oli välja töötatud. Teiste fenoolide mõõtmisel võivad tekida vead, mis on põhjustatud värvilise produkti neeldumisspektri karakteristikute erinevusest või värvuse intensiivsuse erinevusest (tab. 5). Viimasel juhul on erinevus ametliku metoodika kalibrimisstandardi ja peamise põlevkivifenooli — ortsiini vahel rohkem kui kümnekordne.

Õigete tulemuste saamiseks fenoolide kolorimeetrilisel määramisel peaks meetodit kontrollima ja kvantitatiivselt kalibrima mõõdetava fenooli või fenoolide seguga.

Teine võimalik vigade allikas fenoolide, eriti põlevkivifenoolide analüüs on proovide väär eeltöötlus: ebaõige säilitamine, konserveerimine ja ekstraheerimine. Ametlikku eeskirja järgides peaks fenoole sisaldavad vee-

proovid konserveerima kas aluse või vasesoolade lisamisega [13, 14]. Mõlemal juhul saadakse otse vastupidine efekt, sest fenoolide autooksüdatsiooni kiirus on fenolaadi tekke tõttu aluselises keskkonnas palju kordi suurem kui happenises või neutraalses lahuses. Seega soodustab nõutud konservandi (NaOH jt.) lisamine oksüdeerumist ja vähendab eriti mitmeatomiliste derivaatide, sealhulgas ka põlevkivifenoolide stabiilsust (tab. 3). Vase soolad on tuntud oksüdeerumisprotsessi katalüsaatoritena, mis kiirendavad fenoolide lagunemist uuritavas keskkonnaproovis. Seega viib ettenähtud metoodikast kinnipidamine aine kadudele ja ebaõigele (vähendatud) sisalduse määramisele.

Mitmeatomilised fenoolid, sealhulgas ka resortsiini derivaadid on vees suhteliselt hästi lahustuvad ühendid. Sellest tulenevalt on nende saagis ekstraheerimisel orgaaniliste lahustajatega tunduvalt madalam kui üheatomilistel fenoolidel. Kasutades tabelis 4 näidatud solvente värviliste reaktsioniproaktide ekstraheerimiseks ja lihtsatele fenoolidele väljatöötatud metoodikat, võib põlevkivifenoolide kohta saada vähendatud andmeid. Ka sellisel puhul võimaldab õigeid tulemusi saada meetodi sisekontroll, mis enamikule Eesti keskkonnalaboritele on kahjuks tundmatu printsipi.

Ülaltoodut arvestades ei tohiks fenoolide määramiseks Eesti keskkonnaproovides kasutada ei NL-i ega ka lääne päritolu eeskirju ning metoodikaid ilma neid kohalikele oludele kohandamata.

Tabel 4

Fenoolide kolorimeetrilise analüüsimeetodid

Reagent	Ekstraheerimissolvent	λ , nm	Kirjandusviide
<i>p</i> -aminoantipüriin	Kloroform	460	[6, 17]
	Kloroform/ <i>i</i> -pentanool	455	[13]
	Butüütlatsetaat	510	[5]
<i>p</i> -dimetüülantipüriin	Kloroform	460	[14]
	Kloroform/ <i>i</i> -pentanool	455	[13]
<i>p</i> -nitroaniliin	<i>i</i> -butanol	530	[6, 17]
	Kloroform	*	[6, 17]

* Iga mõõdetava ühendi puhul valida sellele iseloomulik lainepeikkus.

Tabel 5

Fenoolide suhteline tundlikkus kolorimeetrilisel määramisel *p*-aminoantipüriiniga [34]

Ühend	Ekstinktsiooni koefitsient l/mool/cm	Tundlikkus % fenooli suhtes
Fenool	12 000	100
<i>o</i> -kresool	9 700	81
Resortsiiin	5 500	46*
<i>m</i> -kresool	1 500	12
Ortsiin (5-metüülresortsiiin)	900	8
<i>sym</i> -ksülenool	800	7

* Määramisel *p*-nitroaniliiniga on tundlikkus resortsiiini suhtes suurem kui fenooli suhtes.

KLOORORGAAANILISED ÜHENDID

Endises NL-is olid kloororgaanilised ühendid kasutusel pöllumajanduses pestitsiididena (DDT, heksakloortsükloheksaan) ning mitmetes tööstusharudes polükloreeritud bifenüülidena üldnimetuse all SOVOL.

Viimaste levinumad esindajad olid SOVOL (peamiselt penta- ja tetra-kloorbifenüülid, kusjuures SOVOL-10 sisaldas veel 10% trikloorbenseeni) ja HEXOL (80% heksakloorbutadieeni).

Kloororgaaniliste ühendite analüüs on väga keerukas, sest üldmõiste PCB alla mahuvad erinevad tehnilised segud ligikaudu 100 individuaalühendist, mille hulgas domineerivad 20–30 komponenti. PCB-d kuuluvad hüdrofoobsete orgaaniliste ühendite hulka ning proovide võtmise ja ekstraheerimisega seotud raskused on samad mis PAH puhul. Läänes kogutakse PCB proovid ümbritsevast õhust enamasti suuremahulise proovi-võtutehnikaga [21], s. t. tahked osakesed adsorbeeritakse klaasfiibertiltritel ja aurufasis olevalt ühendit polüuretaanvahtplastil. Tüüpiline proovi kogumise kestus on 24 tundi ja vajalik õhu hulk 1000–2000 m³.

Summaarse PCB sisalduse määramiseks kasutatakse nii endises NL-is kui ka läänes gaasikromatograafiateodit, mille iseloomustus on antud tabelis 6. Suurimaks probleemiks ja võimalike vigade allikaks on ühtse võrdlusstandardi puudumine. Kasutatavate referentssegude koostis on harva identne määratava proovi PCB komponentidega. Eriti suured vead võivad tekkida juhul, kui endises NL-is kogutud ja SOVOL-i sisaldavate proovide analüüsil kasutatakse lääne päritolu võrdlussegusid (näit. Clopphen).

PCB kvantitatiivset määramist takistab ka asjaolu, et elektronihaarde-detektori tundlikkus PCB komponentide suhtes võib sadu kordi erineda. Järelikult on võimalik analüüsi tulemustes eksida kuni kaks suurusjärku.

Kloororgaaniliste ühendite monitooringu korraldamine pole Eestis veel lõpuni lahendatud. Komponentide identifitseerimiseks oleks vajalik massispektromeeter. Probleem on eriti aktuaalne turumajanduse tingimustes, kui on hädavajalik kontrollida saabuvaid kaupu, eriti toiduaineid.

Komponentide segu ohtlikkuse üle inimesele on raske otsustada summaarse PCB sisalduse põhjal (tab. 6). Ameerika Ühendriikide Kesk-konnakaitse Agentuuri nimekirja on lülitatud 7 eriti mürgist PCB [35], samal ajal kui tehniline segu võib koosneda suurest hulgast eri ühenditest. Kanadas on PCB toksilisuse probleemi püütud lahendada nn. toksilisuse ekvivalenti faktori mõiste kasutuselevõtuga. Skaala aluseks on 2,3,7,8-tetrakloordibenso-*p*-dioksiin, ühend, mille toksilisus on hinnatud ühega ning mille toimemehhanism inimesele sarnaneb toksiliste PCB omaga, kuigi kõigi tuntud PCB mürgisus on väiksem. Uuritava keskkonnaobjekti ohtlikkuse astet inimesele hinnatakse kõigi analüüsitud PCB suhtelise toksilisuse summana.

Praegusajal on loodud väga kalleid ning veelgi selektiivsemaid gaasi-kromatograafiadetektoreid kui tavaline massispektromeeter. Suure hulga segavate ainete korral kasutatakse massispektromeetritelist kaksikdetektorit, milles registreeritakse esmaste ioonide ja argooni omavahelisel reaktsioonil tekinud sekundaarseid ioone. See lubab ioonide arvu suurendamise abil analüüsita aidat aineid paremini identifitseerida. Teine võimalus on kasutada suure lahutusvõimega massispektromeetritelist detektorit. Summaarsete PCB ning konkreetsete kloororgaaniliste pestitsiidide sisalduse määramiseks piisab aga täielikult gaasikromatograafi ja tavalise massispektromeetri süsteemist. Seejuures tuleb täpselt tulemuse saamiseks analüüsida kõik tundmatu segu komponendid eraldi ning hiljem tulemused summeerida.

PCB analüüsimeetodikate iseloomustus

Detailid	Nõukogude Liit [36]	Vastastikuse Majandusabi Nõukogu [17]	ASTM* standard D 3534-85 [37]
Detektor	elektronihaardedetektor	elektronihaardedetektor	2 elektronihaardedetektorit või gaasikromatograaf massispektromeetrilise detektoriga
Kolonn	klaas, 1,0—2,0 m	klaas, 1,8 m	käpillaar, 20—30 m, polaarne + mittepol.
Arvutus			
1) 3 peamise piigi summa	+	—	—
2) kõikide piikide summa	—	**	+
3) referentspiikide summa	—	—	+
Standard	suvaline, kätesaadav	4 Aroclori jt.	7 standardsegu***

* American Society for Testing and Materials.

** Mitteinterpretieritav valem.

*** Ameerika Ühendriikide Keskonnakaitse Agentuur (US EPA).

ANORGaanilised ioonid

Nitraatide määramine oli aktuaalne ja jäab selleks nii endises NL-is kui ka Eestis seoses mineraalvätiste kasutamise ja kütuste töötlemisega. Eesti joogivee nitraatidesisaldus ületas lubatud piirkontsentratsiooni — 45 mg/l [3] — 1988. aastal 27% ja 1990 juba 39,7% kaevudes [38].

Nitraatide analüüsiga tegeleb Eestis üle 30 labori, kes osalevad 2—3 korda aastas interkalibrimises.

Analüüsiks kasutatakse nii otseid kui ka kaudseid meetodeid (tab. 7). Kui teisi ioone (Cl^- ja CO_3^{2-}) mõõdetavas proovis ei elimineerita, võib nende olemasolu tulemusi mõjutada. NO_3^- analüüsil määrab meetodi valiku soovitav tundlikkus (tab. 8).

METALLID

Põlevkivis sisalduvaid toksilisi metalle eraldub töötlemisel põlevkivi-tuhka märkimisväärsetes kogustes (tab. 9).

Metallide määramiseks on fotomeetritiste meetodite kõrval levinud füüsikalise-keemilised ja elektrokeemilised meetodid (tab. 10). Analüüs peatraskus on teiste, segavate metallide mõju elimineerimine.

Orgaaniliste ühendite analüüsiga võrreldes on metallide määramine Eestis paremini korraldatud ja seda tehakse nüüdisaegse aparatuuriga. Puuduseks on sisemise ja välise kvaliteedikontrolli vähene rakendamine.

Tabel 7

Vees nitraatioonide määramise metodikad

Meetod	Tundlikkuspiir või -vahemik (mg/l) ja lubatud viga	Segavad ained
Otsene mõõtmine		
Kolorimeetriline reagentidega		
a) naatriumsalitsülaat [17, 39]	0,1	J ⁻ , Br ⁻ , F ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻
b) fenoldisulfohape [39]	0,1	NO ₂ ⁻
c) difenüülamiin* [39]	0,05—1,0; 10 %	Fe, ClO ₃ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , JO ₃ ⁻
d) 1,8-dioksünaftaleen-3,6-disulfohape [17]	0,2; 5%	Cr, Ba, Pb, CrO ₄ ²⁻
UV-spektrofotomeetriline* [17]	0,5—25	Cr, org. ained, mille max. = 220—250 nm
Potentsioometriline [17]	0,5—1400	NO ₂ ⁻ , ClO ₃ ⁻ , Hal, Pb
Polarograafia (UO ₂ ⁺⁺)* [17]	1,0—100	org. oksüdeerijad
Kaudne mõõtmine		
Taandamine nitritiks, järgneb kolorimeetria* [17]	0,002—0,5	SO ₄ ²⁻ , S ²⁻ , PO ₄ ³⁻
Taandamine NH ₃ -ks, järgneb kolorimeetriline või titrimeetriline määramine* [17]	2,0—50	NH ₃

* NO₃⁻ ja NO₂⁻ summa.

Tabel 8

Nitraatiooni määramise meetodite võrdlus [40]

Näitaja	Kolorimeetria salitsülaadiga	Redutseerimine kaadmiumiga	Potentsio-meetria ionselektiivse elektroodiga
Tulemuste varieerumise koefitsient %	3,49	2,40	3,59
Tundlikkuspiir mg/l			
nitraadi lämmastikku	0,02	0,01	0,45

Tulemuste varieerumise koefitsient % 3,49 2,40 3,59
Tundlikkuspiir mg/l

nitraadi lämmastikku 0,02 0,01 0,45

Ühe analüüsि kestus min 30 40 3

Tabel 9

Toksiliste metallide sisaldus (g/tonn) põlevkivil
ja põlevkivituhas [40, 41]

Metall	Põlevkivil	Põlevkivituhas
Hg	0,26	1,03
Cd	2,83	2,70
Pb	21,4	163,6
Cr	25,9	47,1
As	9	38

Veeproovides metallide määramise lävi

Meetod [42-54]	Metall ja selle LPK, mg/l				
	Cr ³⁺	Pb	Cd	Hg	As
	0,5	0,03	0,001*	0,0005*	0,05*
	Cr ^{6+*}				
	0,05				
Fotomeetria	0,05 ^{a)*} 0,0004 ^{a)}	0,1 ^{b)} 0,05 ^{e)} 0,0005 ^{b)}	0,01 ^{c)} 0,0001 ^{c)}	0,025 ^{d)} 0,0001 ^{f)} 0,0001 ^{d)}	0,001 ^{g)}
Aatomiadsortsiooni-spektrofotomeetria					
otsene	0,05	0,1	0,005	EK	0,002
grafiit	0,001	0,001	0,0001	EK	0,001
külma auruga	EK	EK	EK	0,0002	EK
Hg-tilk elektroodiga	0,1*	0,05	0,02	EK	EK

* summaarne mineraalne.

EK — ei kasutata.

Reagendid (peamiselt segavad ained):

a) difenüülkarbohüdrasiid (Hg^{2+} , Hg^{2+} , Mo, V, Ti, NO_2^- , S^{2-} , SO_3^{2-})

b) ditisiin (Mn)

c) ditisoon (Ag, Cu, Ni, Co)

d) ditisoon ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , I^-)

e) dimetülditiokarbamaat (Fe, Cd, Hg, Cu, Zn, Ni, Co, Ag)

f) jodiid — KJ (Fe)

g) dietülditiokarbamaat (Co, Ni, Hg, Ag, Pt, Cu, Cr, Mo)

KESKKONNAANALÜÜSIDE KVALITEEDI TAGAMINE JA KONTROLL

Rutiinanalüüsi kvaliteet saavutatakse eeskirja täpse täitmisega, kusjuures kõik protseduurid tuleb toimetada selliselt, et tagada määramislävi vähemalt üks suurusjärk madalam kui lubatud piirkontsentratsiooni väärthus.

- Läänes jõutakse õigete analüüsitemusteni
- analüüsi protseduuride korrektse tegemisega;
- materjalide ja vahendite kvaliteedi vastavusega ettenähtud normidele;
- korrektset kalibratitud aparaatide kasutamisega;
- kriitiliste testide korraldamisega mõnes teises asutuses (laboris);
- aruannete kriitilise hindamise ja retsenseerimisega;
- laboritevahelise interkalibrimisega.

Saadud keskkonnaandmete kvaliteedi hindamiseks kasutatakse nii pime- ja blankproovi kui ka sise-, välis- ja surrogaatstandardit. Ainult kõigi nimetatud abinõude kasutuselevõtt tagab Eesti keskkonna kohta väljastatavate andmete töepärasuse.

JÄRELDUSED

1. Mitmed endises Nõukogude Liidus kasutusel olnud eeskirjad ja normdokumentid sisaldavad metodikaid, mille järgimisel võib saada ebaõigeid andmeid keskkonna seisundi kohta tulenevalt proovide, eriti õhu-proovide võtmisest, säilitamisest, konserveerimisest ja eeltöötlustest.

2. Metoodika ja protseduuride õige valik saab baseeruda ainult läänes laialtlevinud kvaliteedi tagamise üldprintsipiide rakendamisel.

KIRJANDUS

1. Перечень временно допущенных к использованию МВИ содержания компонентов в природных и сточных водах. Госкомгидромет СССР, Мин-во мелиорации и водного хозяйства СССР. Согласовано с Госстандартом СССР. Москва, 1987.
2. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в воздухе населенных мест. Приложение № 1.1 к документу РД 52.04.186—89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы». Госкомитет СССР по гидрометеорологии, Минздрав СССР. Москва, 1991.
3. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. Минздрав СССР, Главсанэпидуправление. № 4630-88. Москва, 1988.
4. ГОСТ 17.1.3.03-77. Охрана природы. Гидросфера. Правила выбора и оценка качества источников централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения.
5. Руководство по методам химического анализа морских вод. Глав. упр. гидрометслужбы при Совмине СССР. Гидрометеоиздат, Ленинград, 1977.
6. Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа вод. 3-е изд. Совещание руководителей водохозяйственных органов стран — членов СЭВ. СЭВ, Москва, 1977.
7. ГОСТ 17.1.3.07-82. Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества воды водоемов и водотоков.
8. ГОСТ 17.1.3.08-82. Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества морских вод.
9. International Standard No 5667/2. Water quality. Sampling. Vol. 2. Instruction on methods of sampling, 1987.
10. International Standard No 5667/3. Water quality. Sampling. Vol. 3. Instruction on conservation and treatment of samples, 1987.
11. International Standard No 5667/4. Water quality. Sampling. Vol. 4. Instruction on sampling from natural and factitious lakes, 1988.
12. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. Госкомитет СССР по гидрометеорологии и контролю природной среды, Минздрав СССР. Гидрометеоиздат, Ленинград, 1979.
13. Новиков Ю. Ю., Ласточкина К. О., Болдина З. Н. Методы определения вредных веществ в воде водоемов. Медицина, Москва, 1981.
14. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Глав. упр. гидрометслужбы при Совмине СССР. Гидрометеоиздат, Ленинград, 1977.
15. Унифицированные методы анализа поверхностных природных вод. Гидрометеоиздат, Ленинград, 1978.
16. Дмитриев М. Т., Казнина Н. И., Пинигина И. А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. Справочник. Химия, Москва, 1989.
17. Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1: Методы химического анализа вод. 4-е изд. Совещание руководителей водохозяйственных органов стран — членов СЭВ. СЭВ, Москва, 1987.

18. ГОСТ 4979-49. Вода хозяйствственно-питьевого и промышленного водоснабжения. Методы химического анализа. Отбор, хранение и транспортирование проб.
19. D 1357-82. Standard Practice for Planning the Sampling of the Ambient Atmosphere, ASTM Standards. 1989. Sect. 11. Water and Environmental Technology. Vol. 11. 03. Atmospheric Analysis. Occupational Health and Safety.
20. D 1605-60. Standard Recommended Practices for Sampling Atmospheres for Analysis of Gases and Vapors, ASTM Standards. 1989. Sect. 11. Water and Environmental Technology. Vol. 11. 03. Atmospheric Analysis. Occupational Health and Safety.
21. D 4096-82. Standard Practice for Application of the Hi-Vol (High Volume) Sampler Method for Collection and Mass Determination of Airborne Particulate Matter, ASTM Standards. 1989. Sect. 11. Water and Environmental Technology. Vol. 11. 3. Atmospheric Analysis. Occupational Health and Safety.
22. D 3686-89. Standard Practice for Sampling Atmospheres to Collect Organic Compound Vapors (Activated Charcoal Tube Adsorption Method), ASTM Standards. 1989. Sect. 11. Water and Environmental Technology. Vol. 11. 03. Atmospheric Analysis. Occupational Health Safety.
23. Соловьева Т. В., Хрусталева В. А. Руководство по методам определения вредных веществ в атмосферном воздухе. Медицина, Москва, 1974.
24. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. РД 52.04.186—89. Госкомитет СССР по гидрометеорологии, Минздрав СССР, Москва, 1991.
25. ГОСТ 17.2.3.01-77 (СТ СЭВ 1925-79). Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов.
26. SFS 3010. 1980. Veden öljyn ja rasvan määritys. Infrapunaspektrifotometrin menetelmä. Suomen Standardisoimisliitto, Helsinki, 10 s.
27. Кирсо У. Э., Стом Д. И., Белых Л. И., Ирха Н. И. Превращение канцерогенных и токсических веществ в гидросфере. Валгус, Таллинн, 1988.
28. Finlayson-Pitts, B. J., Pitts, J. N. Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques. John Wiley & Sons, 1986.
29. Bidleman, T. F., Billings, W. N., Foreman, W. T. Vapor-particle partitioning of semivolatile organic compounds. — Environ. Sci. Technol., 1986, **20**, 1038—1043.
30. Кирсо У. Э., Паальме Л. П., Урбас Э. Р., Ирха Н. И., Кюллик Э. А., Володкович Ю. Л. Определение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). — Rmt.: Методические основы комплексного экологического мониторинга океана. Моск. отд-ие Гидрометеоиздата, 1988, 30—47.
31. Paalme, L., Voll, M., Urbas, E., Palvadre, R., Johannes, I., Kirso, U. Põlevkivirajooni tööst Peipsi järvele atmosfääri kaudu. — Eesti TA Toim. Keemia, 1990, **39**, 6, 18—21.
32. Мельдер Л. И., Тийкма Л. В. Закономерности селективной экстракции однотипных фенолов из сланцевых смольных вод. — Горючие сланцы, 1990, 1, 76—86.
33. Кирсо У. Э., Губергриц М. Я., Куйв К. А. Зависимость скоростей окисления замещенных фенолов от констант заместителей. — Peakц. способность орг. соед., 1966, 3, 33—46.
34. Кирсо У. Определение различных фенолов реакцией с 4-аминоантраницином. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1977, **26**, 1, 22—27.
35. Cairns, T., Siegmund, E. PCBs: Regulatory history and analytical problems. — Anal. Chem., 1981, **53**, 1183A—1193A.
36. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. Химия, Москва, 1984.
37. D 3534-85. Standard test method for polychlorinated biphenyls (PCBs) in water, ASTM Standards. 1990. Sect. 11. — Water and Environmental Technology. Vol. 11. 02. Water (II).
38. Environmental Report 4. Estonian Environment 1991. Environment Data Centre. National Board of Waters and the Environment. Helsinki, 1991.
39. ГОСТ 188826-73. Вода питьевая. Методы определения нитратов.

40. Kaasaegse ökoloogia probleemid. Rakendusökoloogia küsimusi Eestis. Vabariikliku III ökoloogiakonverentsi teesid, Tartu 11.—13. aprill 1985. Tartu, 1985.
41. Kallaste, T., Roots, O., Saar, J., Saare, L. Ohu saastatus Eestis 1985—1990. Air pollution in Estonia 1985—1990. Environmental Report 3. Environment Data Centre. National Board of Waters and the Environment. Helsinki, 1992.
42. ГОСТ 18293-72. Вода питьевая. Методы определения содержания свинца, цинка, серебра.
43. ГОСТ 4152-72. Вода питьевая. Метод определения мышьяка.
44. Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа вод. Том 2. 4-е изд. Совещание руководителей водохозяйственных органов стран — членов СЭВ. СЭВ, Москва, 1983.
45. D 3112-77. Lead in the atmosphere by colorimetric dithizone procedure, ASTM Standards. 1989. Water and Environmental Technology. Vol. 11. 03. Atmospheric analysis. Occupational Health and Safety.
46. D 3557-90. Standard test methods for cadmium in water, ASTM Standards. 1990. Sect. 11. Water and Environmental Technology. Vol. 11. 01. Water (I).
47. D 3559-85. Lead, ASTM Standards. 1990. Sect. 11. Water and Environmental Technology. Vol. 11. 01. Water (I).
48. D 1687-86. Chromium, total, ASTM Standards. 1990. Sect. 11. Water and Environmental Technology. Vol. 11. 01. Water (I).
49. D 2972-88. Standard test methods for arsenic in water, ASTM Standards. 1990. Sect. 11. Water and Environmental Technology. Vol. 11. 01. Water (I).
50. D 3223-86. Mercury by cold vapor atomic absorption spectro photometry, ASTM Standards. 1990. Sect. 11. Water and Environmental Technology. Vol. 11. 01. Water (I).
51. D 3413-85. Lead (inorganic) in workplace atmospheres by atomic absorbtion spectrophotometry, ASTM Standards. 1989. Water and Environmental Technology. Vol. 11. 03. Atmospheric analysis. Occupational Health and Safety.
52. D 4190-82 (1988). Lead, by direct-current argon plasma atomic emission spectroscopy, ASTM Standards. 1990. Sect. 11. Water and Environmental Technology. Vol. 11. 01. Water (I).
53. D 4190-82 (1988). Cadmium, by direct current argon plasma atomic emission spectroscopy, ASTM Standards. 1990. Sect. 11. Water and Environmental Technology. Vol. 11. 01. Water (I).
54. D 4190-82 (1988). Mercury, by direct-current argon plasma atomic emission spectroscopy, ASTM Standards. 1990. Sect. 11. Water and Environmental Technology. Vol. 11. 01. Water (I).

PROBLEMS WITH THE DETERMINATION OF SOME ENVIRONMENTAL POLLUTANTS

Uuve KIRSO, Rein OTSON, Natalya IRHA, Risto TANNER,
Heikki TANNER, and Aarne BOGDANOV

The assessment of an environmental situation is based mainly on chemical monitoring data. Official analytical methods were assessed to identify weaknesses. The study scope is the design and application of official USSR standard methods for the measurement of important pollutants, e.g. petroleum and polycyclic aromatic hydrocarbons, phenols, chloroorganic compounds, nitrate ions, and trace metals (Hg, Cr, Cd, Pb, As). Sampling and pretreatment procedures for hydrophobic organic matter have received special attention. The lack of application of proper laboratory quality assurance/quality control procedures, widely recognized in western countries, is a source of error in analytical results.

ПРОБЛЕМЫ АНАЛИЗА НЕКОТОРЫХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Уве КИРСО, Рейн ОТСОН, Наталья ИРХА, Ристо ТАННЕР,
Хейкки ТАННЕР, Аарне БОГДАНОВ

Оценка состояния окружающей среды в основном базируется на результатах химического анализа. Адекватность анализа определяется как выбранным методом, так и точным выполнением необходимых приемов. В работе критически рассматриваются официальные методики химического анализа нефтепродуктов, полициклических ароматических углеводородов, фенолов, хлороганических соединений, нитратов и токсических металлов в воде и воздухе. Особое внимание уделено отбору проб и подготовительным операциям при анализе гидрофобных органических соединений. Отсутствие в лабораторной практике принципа внутреннего и внешнего контроля, широко используемых в развитых странах, является одной из причин погрешности результатов анализа.