Disponibil online la adresa
www.proenvironment.ro

ProEnvironment

ProEnvironment 4 (2011) 99 - 103

Articol original

Studiu Privind Structura Oxizilor de Azot Eliberați de Emisiile din Trafic în Municipiul Cluj-Napoca

OROIAN Ioan Gheorghe*

Universitatea de Ştiinţe Agricole şi Medicină Veterinară Cluj – Napoca, Facultatea de Agricultură, Str. Mănăştur nr. 3 – 5, 400372 Cluj – Napoca, Romania

Primit în data de 11 martie 2011; primit în forma finală după recenzie în 1 aprilie 2011; acceptat în 14 mai 2011
Disponibil online din 1 iunie 2011

Rezumat

Zonele urbane cu trafic intens sunt supuse multor poluanţilor atmosferici dăunători, şi printre ei unii dintre cei mai importanţi sunt oxizi de azot. Studiul a fost efectuat între 18.03.2011-27.05.2011, cinci puncte de înregistrare au fost stabilite în zonele cele mai circulaţie din Cluj-Napoca: Mănăştur, Gheorgheni (Titulescu Boulevard), gara (Horia Street), centru (Piaţa Unirii) şi Mărăşti (Aurel Vlaicu Street). Măsurători dpt oxizii de azot au fost efectuate zilnic, la aceeaşi oră pentru fiecare punct de măsurare, după-amiaza, cu o staţie mobilă de monitorizare echipată cu NOx monitor - Horiba. Datele au fost prelucrate cu Statistica v. 6.0. În acest timp, presiunea şi umiditatea relativă au fost cuantificată. Deşi unele valori au fost peste limitele admise, mediile demonstrează că nuau fost identificate poluării grave cu oxizi de azot în zonele observate în timpul intervalului de studiu.

Cuvinte cheie: poluare a aerului, chemiluminiscenţa, corelaţii multiple, concentraţia medie de oxizi de azot

1. Introducere

Poluarea produsă de trafic este o problemă gravă de calitate a aerului în zonele urbane, la nivel mondial. Printre principalii poluanţi emişi de trafic, oxizii de azot ocupă un loc important, datorită efectelor dăunătoare asupra sănătăţii oamenilor (fixând hemoglobina din sânge, precum şi în tractusul respirator) [4] şi, de asemenea, fiind precursori ai ozonului ca urmare a reacţiilor dintre ei şi hidrocarburile non+metanice, catalizate de lumina solară [3].

Formarea de monoxid de azot

În motoarele cu combustie internă, azotul molecular din aer capturat în interiorul este principala sursă de azot, în urma reacţiilor care duc la formarea de dioxid de azot.

Benzina şi motorina au niveluri de azot mici, care vor contribui la producerea dioxidul de azot. Aceste reacţii au loc în partea din faţă a flăcării şi, în gazele care lasă flăcării. Cantităţile de NO cresc odată cu concentraţia de oxigen şi temperatura [1].

Formarea dioxidului de azot

În condiţii de echilibru termic, în gazele arse, comparativ cu monoxid de azot, concentraţia de dioxid de azot poate fi neglijată. Acest lucru se întâmplă în motoarele cu aprindere prin scânteie. În motoarele Diesel, mare parte a NOx este compus de NO_2. Explicaţia ar fi că NO format din faţa flăcării este convertit în NO_2:

$$NO + HO = NO_2 + OH$$

În motoarele cu aprindere prin scânteie, utilizarea prelungită în regim de ralanti poate creşte emisiilor de NO_2. Protoxidul de azot - N_2O este format din produsele intermediare care reacţionează cu oxid de azot [1].

* Autorul căruia i se va adresa corespondenţa.
Tel.: 0264596384; Fax: 0264593792
e-mail: neluoroian@gmail.com

Formarea de oxizi de azot

În motoarele cu aprindere prin scânteie amestecul combustibil - aer este caracterizat prin omogenitate, deoarece procesul are loc în timpul admisiei şi compresie. Sunt factori decisivi care influenţează emisiile de NOx:

- Raportul aer-combustibil
- fracţiunea gazelor de ardere care se află în amestec în camera de combustie;
- aprinderea în avans.

În motoarele cu aprindere prin compresie, excesul de aer este de aproximativ 10%. Concentraţiile maxime ale emisiilor de NOx sunt plasate în amestecurile de lumină.

Dacă aerul în exces continuă să crească datorită temperaturii inferioare a flacării, formarea NOx este redusă [1].

2.Material şi Metoda

Datorită traficului intens, comunitatea Cluj-Napoca se confruntă cu importante ameninţări de poluarea a aerului. Înregistrarea concentraţiilor de NOx în zonele cele mai poluate la ore de rârf, este un pas important în menţinerea acestor emisii în limitele acceptate.

Studiul a fost efectuat între 18.03.2011-27.05.2011. Punctele de înregistrare au fost stabilite în zonele cele mai circulate din Cluj-Napoca: PP1-Mănăştur, PP2 - Gheorgheni (Titulescu Boulevard), PP3 - gara (Horia Street), PP4 - centru (Piaţa Unirii) şi PP5 - Mărăşti (Aurel Vlaicu Street) (figura 1).



Măsurătorile au fost efectuate de zilnic, la aceeaşi oră pentru fiecare punct de măsurare, după-amiaza (tabelul 1). În acest scop, o staţie de monitorizare mobile echipate cu NOx monitor - Horiba a fost folosit [2, 5].

Analizorul este conform standardului SR EN 1421 [11] şi 89/336/CEE Directiva, în conformitate cu articolul 10 alineatul (1) din Directiva 93/68/CEE şi 99/5/CEE directivele [7, 8, 9, 10].

Datele au fost prelucrate cu programul Statistic v. 6.0.

Tabelul 1. Caracteristicile echipamentului de măsurare

Parametru	Instrument	Incertitudinea	Limita de detecţie
NO NO_2 NO_x	Ambient NOx monitor, APNA - 340	4%	0.50 ppb

Principiul de măsurare se bazează pe chemiluminiscenţă. În acest caz este produs de reacţie între monoxides de azot cu ozon [6, 11].

În analizorr, aerul este prelevat printr-un filtru (pentru a preveni contaminarea sistemului de prelevare a aerului aerului, în special elementele optice ale analizorului) şi e alimentat la o valoare de debit constant în camera de reacţie, unde este amestecat cu un exces de ozon numai pentru determinarea monoxid de azot. Radiaţia emisă (chemiluminiscenţă) este proporţională cu numărul de molecule de monoxid de azot din volumul de detectare şi astfel proporţională cu concentraţia de monoxid de azot. Radiaţia emisă de un filtru optic selectiv este filtrată şi transformată în semnal electric de o diodă foto sau un tub de fotomultiplicare.

Determinarea dioxidului de azot aerul din eşantion se introduce într-un convertor unde dioxidul de azot este convertit la monoxid de azot şi analizate în acelaşi mod, după cum este descris mai sus. Semnalul electric obţinut din diodă sau din tubul de fotomultiplicare este proporţional cu suma concentraţiilor de dioxid de azot şi monoxidul de azot. Se calculează cantitatea de dioxid de azot din diferenţa dintre această concentraţie şi cea obţinută numai pentru monoxidul de azot (atunci când aerul a fost luat de convertor).

Chemiluminiscenţa este emisia de lumină în timpul unei reacţii chimice. În timpul fazei gazoase a reacţiei NO şi ozon intensitatea luminii este proporţională cu concentraţia de NO, care este produs atunci când electronii excitaţi din moleculele

de NO_2 sunt descompuşi la un nivel inferior de energie.

Aceasta e bazată pe reacţia:

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + O_2$$

$$NO_2^* \rightarrow NO_2 + hv$$

Molecule de dioxid de azot (NO2 *) emit radiaţii în regiunea infraroşu (600 nm - 3000 nm) cu un vârf în jurul 1200 nm. Pentru a determina dioxidul de azot, dioxidul de azot din aer este transformat în monoxid de azot în un convertor, ca urmare a reacţiei:

Convertor

NO_2 …… → NO

Concentraţiile de monoxid de azot şi dioxid de azot sunt măsoarate direct în unităţi de volum (dacă analizorul este calibrat folosind un volum standard), deoarece radiaţiei emise prin chemiluminiscenţă este proporţională cu concentraţia monoxidului de azot per unitate de volum. Raportarea rezultatelor finale este exprimată în µg/m3 utilizând factori de conversie.

3. Rezultate şi discuţii

Valorile individuale crescute de oxizi de azot faţă de limitele admise [12] au fost înregistrate, în câteva cazuri (PP3 şi PP4), dar valorile medii săptămânale au fost în limitele admise de reglementări interne.

Cea mai mare valoare medie înregistrate în timpul interval de studiat a fost 6.61µg / m3 în punctul de prelevare nr. 4, aproape de valoarea medie înregistrate în punctul de prelevare nr. 3 (măsurători la staţia de cale ferată).

Variabilitatea cea mai mare a fost înregistrat în punct de prelevare nr.1 şi punctul de prelevare nr. 2 (St. Aurel Vlaicu, Titulescu Bd.), au fost valorile de 22.06% şi 26.75%, respectiv, au fost obţinute pentru NO_2 (tabelul 2).

Tabelul 2. Valorile medii de oxizi de azot înregistrate la punctele de prelevare în timpul 18.03.2011-27.05.2011

Parametru	Punctul de prelevare nr.1				Punctul de prelevare nr. 2				Punctul de prelevare nr. 3				Punctul de prelevare nr.4				Punctul de prelevare nr.5			
	$\overline{X}$	±	$s_{\overline{X}}$	CV%	$\overline{X}$	±	$s_{\overline{X}}$	CV%	$\overline{X}$	±	$s_{\overline{X}}$	CV%	$\overline{X}$	±	$s_{\overline{X}}$	CV%	$\overline{X}$	±	$s_{\overline{X}}$	CV%
NO	0.71	±	0.01	2.34	0.66	±	0.02	7.42	0.62	±	0.01	6.48	0.61	±	0.02	9.01	0.58	±	0.01	6.22
NO_2	4.79	±	0.33	22.06	4.45	±	0.38	26.75	5.81	±	0.18	9.82	6.01	±	0.29	15.24	5.20	±	0.14	7.43
NO_x	5.50	±	0.34	19.35	5.11	±	0.39	24.00	6.43	±	0.19	9.16	6.61	±	0.30	14.35	5.86	±	0.17	8.09

Măsurătorile pt. oxizi de azot au fost efectuate în paralel cu condiţiile de presiune şi umiditate relativă (figurile 2 şi 3), care au fost în limite normale.

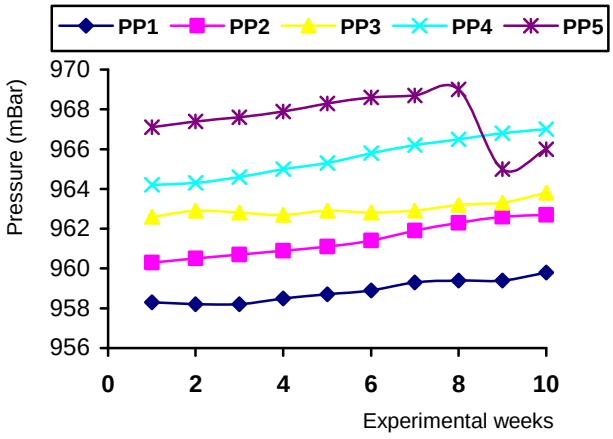


Figura 2. Condiţiile de presiune în timpul studiat

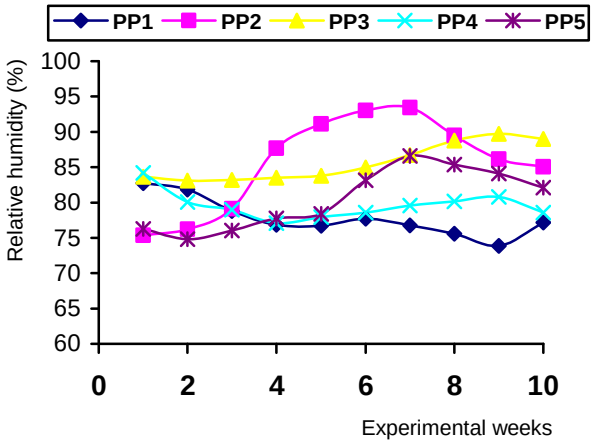


Figura 3. Umiditatea relative în timpul studiat

În PP1, conform ecuaţiei de regresie, contribuţia cea mai mare pentru mediu valoarea de NOx, întregul interval experimentale a fost adus de oxid de azot (fig. 4).

Acelaşi a fost observată în PP2 şi PP4 (figurile 5 și 7).

Acest lucru poate fi explicată prin mecanismul de formarea dioxidului de azot, care este determinată de tipul de motor, şi de combustibil. Traficul în aceste domenii (PP3 şi PP5), este populat de camioane Diesel, unde producția NO_2 este mai mare în comparație cu NO.

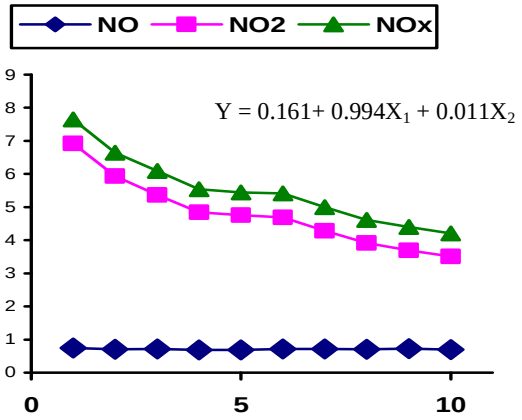


Figura 4. Evoluția concentrațiilor de NO, NO_2 și NO_x în PP1 în intervalul de timp studiat

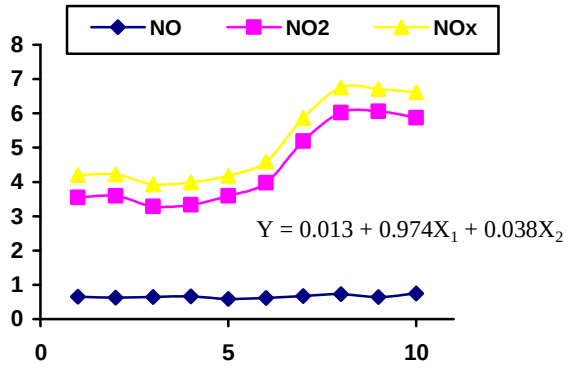


Figura 5. Evoluția concentrațiilor de NO, NO_2 și NO_x în PP2 în intervalul de timp studiat

Contribuția majoră la totalul oxizilor de azot (NOx) a fost adusă de dioxid de azot în PP3 şi PP5 (figurile 6 și 8).

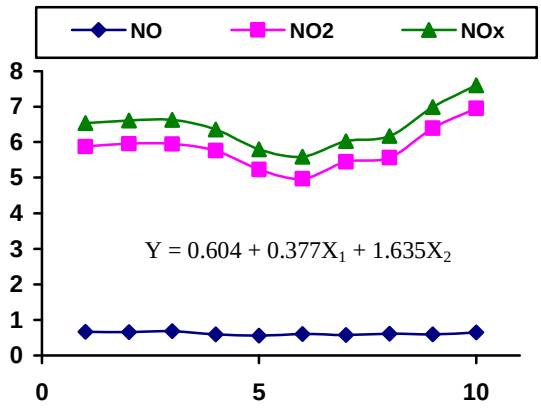


Figura 6. Evoluția concentrațiilor de NO, NO_2 și NO_x în PP3 în intervalul de timp studiat

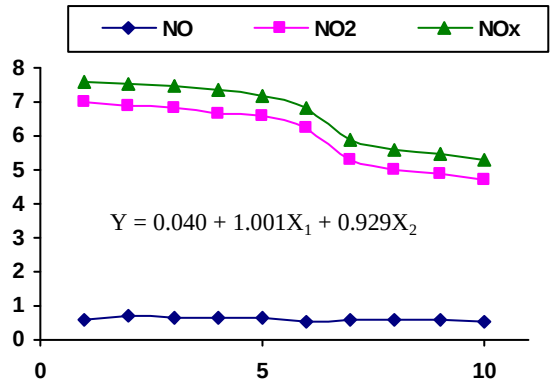


Figura 7. Evoluția concentrațiilor de NO, NO_2 și NO_x în PP4 în intervalul de timp studiat

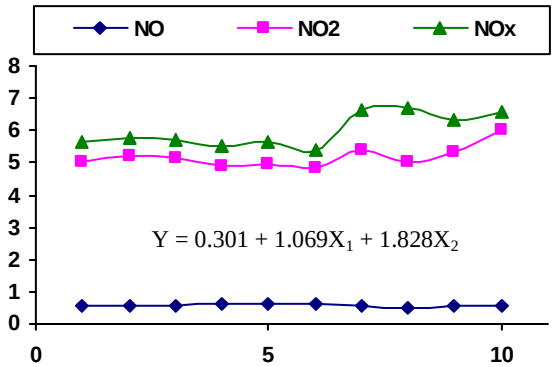


Figura 8. Evoluția concentrațiilor de NO, NO_2 și NO_x în PP4 în intervalul de timp studiat

Coeficienţii de corelare puternici au fost înregistraţi între concentraţiile de oxizi de azot în PP1 (r = 0.866), în timp ce în alte puncte de prelevare au fost moderate (r = 0.644 – 0.779), cu un coeficient mai mic de determinarea în PP3 (r^2 = 0.456) şi cea mai mare în PP1 (r^2 = 0.866).

Tabelul 3. Coeficienţii de corelare multiplă dintre concentraţiile de oxizi de azot înregistrate în punctele de prelevare (PP1 - PP5)

Nr.	r	r^2	p
PP1	0.866**	0.751	0.0011
PP2	0.779**	0.607	0.0078
PP3	0.675^{ns}	0.456	0.8529
PP4	0.747*	0.558	0.0129
PP5	0.644^{ns}	0.415	0.8794

4. Concluzii

Iniţiativa de monitorizare a zonelor cu trafic mai grelu din Cluj-Napoca în orele de vârf oferă o bună ocazie pentru a estima preponderenţa NO şi NO_2 în oxizi de azot total lansat în aer.

S-a găsit o corelaţie de la moderat până la puternic între oxizi de azot, lansaţi de poluarea produsă de trafic în zonele observate, cu predominanţă de dioxid de azot în zonele în care camioane Diesel sunt permise.

Nu au fost identificat poluări grave cu NO în zonele observate în interval de timp studiat.

Studii suplimentare de privind explorarea mecanismul chimic de producţiei de oxizi de azot în zonele cu trafic greu va fi util în crearea de modele de estimarea a gradului de poluarea a aerului.

Bibliografie

[1] Frăţilă Gh., Mariana Frăţilă, S. Samoilă, 2008, Automobile – cunoaştere, întreţinere, reparare, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti

[2] Laitinen J., J. Liesivuori, M. Linnainmaa, P. Kalliokoski,1993, Evaluation of monitoring methods for nitrogen oxides, The Annals of Occupational Hygiene, Vol. 37, no. 3, 307 – 314

[3] Lu K.D., Y.H. Zhang, H. Su, M. Shao, L.M. Zeng, L.J. Zhong, Y.R. Xiang, C.C. Chang, C.K.C. Chou, A. Wahner,2010, Regional ozone pollution and key controlling factors of photochemical ozone production in Pearl River Delta during summer time, Vol. 53, no.3, 651 – 663

[4] Robinson J.M. and J.R. Lancaster Jr., 2005, Hemoglobin-Mediated, Hypoxia-Induced Vasodilation via Nitric Oxide, American Journal of Respiratory Cell and Molecular Biology. Vol. 32, 257 - 261

[5] ***, Ambient NOx monitor, APNA-370, Operation Manual. HORIBA Eds.

[6] ***, http://www.google.com/imgres?imgurl=http://www.gazetadecluj.ro/news_attachments/0000/9026/harta_cluj_top.jpg%3F1248958167&img

[7] ***, 1989, Official Journal of the European Union, No L 139, 23.5. (2)

[8] ***, 1992, Official Journal of the European Union, No L 126, 12.5.

[9] ***, 1993, Official Journal of the European Union, No L 220 , 0023 - 0039

[10] ***, 1999, Official Journal of the European Union, No L 91, 267.4.

[11] ***, 2005, SR EN 14211. Calitatea aerului înconjurător Metodă standardizată pentru măsurarea concentraţiei de dioxid de azot şi monoxid de azot prin chemiluminiscenţă

[12] ***, 2002, Ordin pentru aprobarea Normativului privind stabilirea valorilor limită, a valorilor de prag şi a criteriilor şi metodelor de evaluare a dioxidului de sulf, dioxidului de azot şi oxizilor de azot, pulberilor în suspensie (PM_{10} şi $PM_{2,5}$), plumbului, benzenului, monoxidului de carbon şi ozonului, în aerul înconjurător, Monitorul Oficial al României, nr. 765