



ARUANNE
LEPING nr . KH-130

TÖÖ NIMI	Välisõhu saasteaine NO₂ mõõdistused difusioonitorudega 2009.a. I, II, III ja IV kvartalis
TÄITJA	OÜ Tartu Keskkonnauuringud
TÄITMISE AEG	2009. AASTA

Kinnitan:

Rein Kolk
juhataja

Sisukord

1. SISSEJUHATUS	3
2. ÜLEVAADE METOODIKAST NO₂.....	3
2.1 SISSEJUHATUS	3
2.2 TEOREETILINE OSA	3
2.3 EKSPERIMENTAALNE OSA	4
2.3.1 <i>Palmesi toru</i>	4
2.3.2 <i>Ettevalmistus proovivõtuks</i>	4
2.3.3 <i>Proovivõtt</i>	5
2.3.4 <i>Proovide analüüs</i>	5
3. KASUTATUD APARATUUR JA VAHENDID	5
4. ÜLEVAADE MÕÕTMISKOHTADEST	6
5. MÕÕTMISTULEMUSED	7
6. TULEMUSTEST	11
7. KIRJANDUS.....	12
8. LISA 1: PROOVIVÕTUKOHAD TARTU LINNA SKEEMIL.....	13

1. SISSEJUHATUS

Vastavalt Tartu Linnavalitsuse linnamajanduse osakonna ja OÜ Tartu Keskkonnauuringud 9. veebruaril 2009. aastal sõlmitud lepingule teostas OÜ Tartu Keskkonnauuringud käesoleva aasta esimeses, teises, kolmandas ja neljandas kvartalis õhu saastekomponendi lämmastikdioksiidi foonikontsentratsioonide määramised difusioonitorudega kahe nädala kestel Tartu linnas 16 mõõtekohas. Mõõtepunktide täpsest asukohast annab ülevaate käesoleva aruande punkt 4.

2. ÜLEVAADE METOODIKAST NO₂

2.1 SISSEJUHATUS

Lämmastikdioksiidi määramine difusioonitorudega, nn Palmesi (1) torudega, põhineb uuritava gaasi (NO₂) kvantitatiivsel analüüsil lühikeses torus asuva absorbendi pinnale difundeerunud aine järgi. Esmalt kasutati meetodit töökeskkonnas õhu kvaliteedi uuringuteks, hiljem atmosfääri õhu uuringuteks.

2.2 TEOREETILINE OSA

Absorbendi pinnale difundeerunud aine voo ja õhu kontsentratsiooni vahelist sõltuvust võib arvutada Ficki esimese seadusega:

$$J_1 = -D_{12} \times \frac{dc_1}{dz} \quad (1)$$

J_1 on gaasi massivoog (mol/cm²s)

D_{12} on difusioonikoefitsient gaasile 1 läbi gaasi 2 (cm²/s)

c_1 on difundeeruva gaasi kontsentratsioon (mol/cm³)

z on difusioonitee (cm).

Kui kogujana kasutatav absorbent on piisavalt efektiivne, võib kontsentratsiooni koguja teises otsas ehk absorbendi pinnal oletada nulliks, millega võib gradiendi $\frac{dc_1}{dz}$ asendada $\frac{c_1}{z}$, kus c_1 on kontsentratsioon kogujast väljaspool, z on difusioonitee pikkus.

Difusiooni teel absorbeerunud aine kontsentratsiooni võib arvutada:

$$Q_1 = J_1 \times A \times t = -D_{12} \times A \times t \times \frac{c_1}{z} \quad (2)$$

Q_1 on difundeerunud gaasi hulk (mol/ml)

A on koguja ristlõikepindala (cm^2)

t on aeg (s).

Selle võrrandi järgi määratava aine üleminekukiirus on konstantne kontsentratsiooni konstantsuse korral, kuna ta sõltub vaid difusioonikoefitsiendist, koguja ristlõikepindalast ja pikkusest.

$$D_{12} = 0,154 \sqrt{\left(\frac{273+t^{\circ}\text{C}}{294}\right)^3} \times \frac{1013}{\text{õhurõhk}} \quad (3)$$

$0,154 \text{ cm}^2/\text{s}$ on D_{12} temperatuuril 21°C ja rõhul 1013hPa .

Kalibratsioonigraafiku abil leitakse kinnipüütud NO_2 kontsentratsioon väljendatuna nmol/ml ja kasutades eelpooltoodud valemeid arvutatakse NO_2 kontsentratsioon õhus väljendatuna mg/m^3 . Tulemused esitatakse $1 \mu\text{g/m}^3$ täpsusega.

2.3 EKSPERIMENTAALNE OSA

2.3.1 Palmesi toru

Palmesi toru koosneb ~ 7 cm pikkusest akrüülitorust, mille diameeter on 0.95 cm.

Toru ülaosasse korgi sisse asetatakse 2 roostevabast terasest rõngakujulist võret, mis on kaetud absorbendiga TEA (trietanoolamiin).

TEA (trietanoolamiini) kasutamisel absorbendina on järgmised eelised:

- seob NO_2 väga efektiivselt;
- omab kõrget viskoossust ja madalat aururõhku, mis teeb võimalikuks katta tahked materjalid stabiilse proovivõtupinnaga;
- TEA- NO_2 kompleks on väga stabiilne, seotud NO_2 võib olla märkimisväärse aja n.ö. salvestunult enne analüüsi

Palmesi torule on minimaalne kogumisaeg ligikaudu 2 ööpäeva. Tartu linna õhu analüüsil on optimaalne aeg kogumisel ligikaudu 2 nädalat.

2.3.2 Ettevalmistus proovivõtuks

Enne proovivõttu pestakse kõik proovitorude osad 10% "Deconi" lahusega. Torud ja roostevabast terasest võred on korduvkasutusega, korgid vaid ühekordse kasutusega.

Võredele, mis on paigutatud vastavatesse korkidesse, süstitakse 20%-list TEA-vesilahust. Et vältida võrede saastumist ümbritseva õhu kaudu, fikseeritakse kohe paigale toru ja teine kork. Võredega toruots fikseeritakse teibiga. Võresid märgava agendina kasutatakse Brij 35, mida lisatakse reaktiivilahusele (TEA/vesi). Torusid hoitakse proovivõtu eel kilekotis ja külmkapis.

2.3.3 Proovivõtt

Proovikoha valikul jälgida, et puuduksid tuuletõmbused ja -pöörised. Proovivõtupaigas eemaldatakse ilma võredeta toruotsast kork ja asetatakse torud avatud otsaga allapoole fikseeritud asendisse. Ühel proovikohal on kimbuna väljas 2 difusioontoru. Sama-aegselt märgitakse protokollis proovivõtu algusaeg.

Soovitud proovivõtuaja möödumisel kaetakse toruotsad sealsamas proovipaigal korkidega ja fikseeritakse protokollis proovivõtu lõpp-aeg.

Null-proovid säilitatakse kuni analüüsimiseni kilekotis ja külmkapis.

2.3.4 Proovide analüüs

Analüüsiks eemaldatakse laboris kork ning torusse otse võredele süstitakse kombineeritud reaktiivi ja mõõdetakse 10-30 minuti möödumisel lainepikkusel 540 nm tekkinud ühendi värvuse intensiivsus võrreldes null-prooviga.

Kombineeritud reaktiiv: 1 osa ionvahetatud vett + 1 osa sulfaniilamiidi reaktiivi +1/10 osa N-1-naftüleenidiamiindihüdrokloriid (NEDA) reaktiivi.

Standardgraafikult (optiline tihedus – NO_2^- kontsentratsioon [nmol/ml]) leitakse proovivõrele kogunud NO_2^- kontsentratsioon.

Tulemus arvutatakse samal proovikohal olnud difusioontorude mõõtmistulemuste keskmisena.

3. KASUTATUD APARATUUR JA VAHENDID

Elektronkaal Mettler Toledo täpsus 0,1mg kalibreeritud 22.09.2009 AS Metrosert poolt. Spektrofotomeeter Jenway 6405 UV/Vis.

Kasutatud reaktiivid vastavad nõudele "analüüsipuhas". Analüüsil on kasutatud ülipuhast ionvahetatud vett.

4. ÜLEVAADE MÕÕTMISKOHTADEST

Lepingu kohaselt määrati lämmastikdioksiidi kahe nädala keskmised foonikontsentratsioonid kuuteistkümmes Tartu linna punktis (vaata tabel 1). Mõõtmiskohtade täpsed asukohad on näidatud skemaatiliselt käesoleva lepingu Lisas 1, lehekülgedel 13-19.

Tabel 1. Mõõtmiskohad

1	Raja 29	Lisa1: joonis 7
8b	Tamme Gümnaasiumi juures	Lisa 1: joonis 8
7	Kaunase pst.	Lisa1: joonis 9
11	Riia – Vabaduse ristmik	Lisa1: joonis 10
17	Riia – Kastani ristmik	Lisa1: joonis 11
B11	Emajõe – Kroonuaia ristmik	Lisa1: joonis 12
B6	Botaanikaaed	Lisa1: joonis 12
15	Turu-Tehase ristmik	Lisa1: joonis 13
5	Narva mnt. – Puiestee ristmik	Lisa1: joonis 12
4	Võru – Aardla ristmik	Lisa1: joonis 14
28	Näituse tn. 28	Lisa1: joonis 16
	Pikk tn. – Pärna tn. ristmik	Lisa 1: joonis 15
	Maaliinide bussijaam	Lisa 1: joonis 17
	Kaubanduskeskuse Eeden ees	Lisa 1: joonis 18
	Kroonuaia – Jakobi ristmik	Lisa 1: joonis 19
	Laia-Vabaduse ristmik	Lisa 1: joonis 20

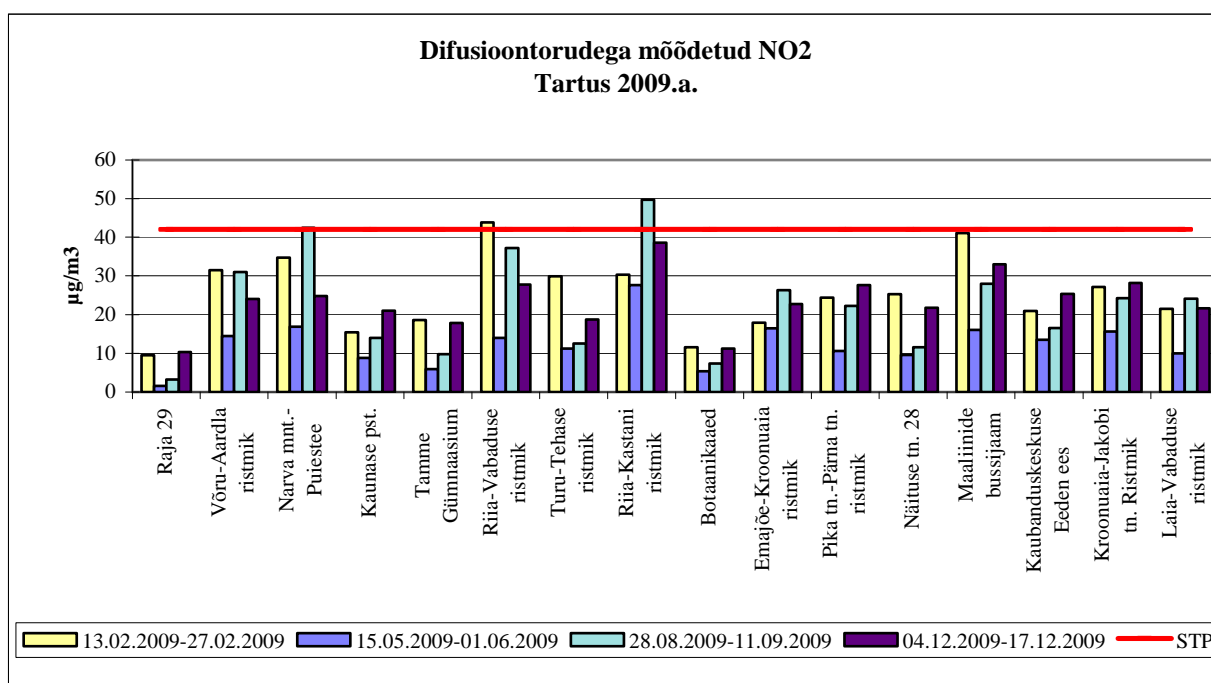
5. MÕÕTMISTULEMUSED

Samal proovikohal olnud kahe difusioontoru mõõtmistulemuste järgi arvutatud keskmised kontsentratsioonid on toodud tabelis 2.

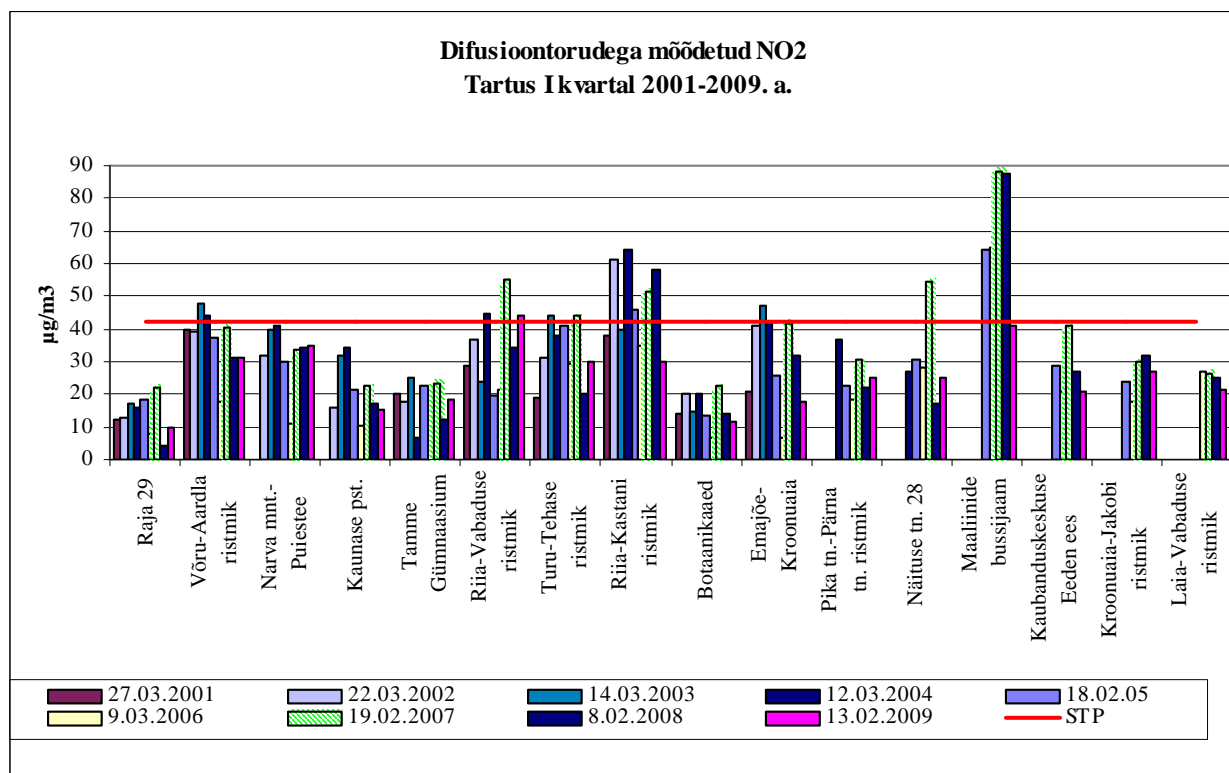
Tabel 2. Mõõtmistulemuste koondtabel NO₂ µg/cm³

		I kvartal 13.02.09 – 27.02.09	II kvartal 15.05.09 – 01.06.09	III kvartal 28.08.09 – 11.09.09	IV kvartal 04.12.09 – 17.12.09
1	Raja 29	9,5	1,6	3,2	10,4
8b	Tamme Gümnaasium	18,6	6,0	9,8	17,8
7	Kaunase pst.	15,5	8,9	14,0	21,0
11	Riia – Vabaduse pst. ristmik	43,8	14,0	37,2	27,8
17	Riia – Kastani ristmik	30,3	27,6	49,7	38,6
B11	Emajõe – Kroonuaia ristmik	17,9	16,4	26,3	22,7
B6	Botaanikaaed	11,6	5,4	7,4	11,3
15	Turu – Tehase ristmik	29,9	11,3	12,6	18,7
5	Narva mnt. – Puiestee ristmik	34,7	16,8	42,4	24,8
4	Võru – Aardla ristmik	31,5	14,5	31,0	24,0
28	Näituse tn. 28	25,3	9,6	11,6	21,7
	Pikk tn. – Pärna tn. ristmik	25,4	10,6	22,2	27,6
	Maaliinide bussijaam	41,1	16,0	27,9	33,0
	Kaubanduskeskuse Eeden ees	20,9	13,5	16,5	25,4
	Kroonuaia-Jakobi tn. ristmik	27,1	15,6	24,2	28,2
	Laia-Vabaduse ristmik	21,5	10,0	24,1	21,6

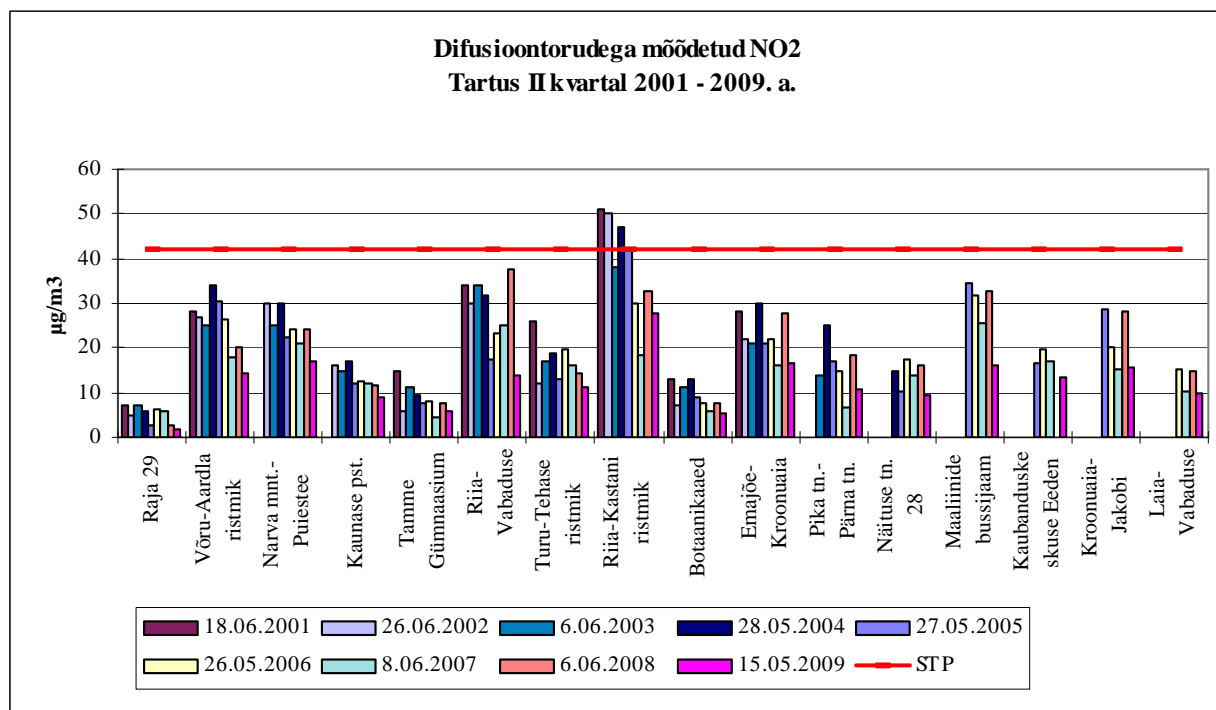
Joonis 1. Difusioontorudega mõõdetud NO₂ Tartus 2009.a.



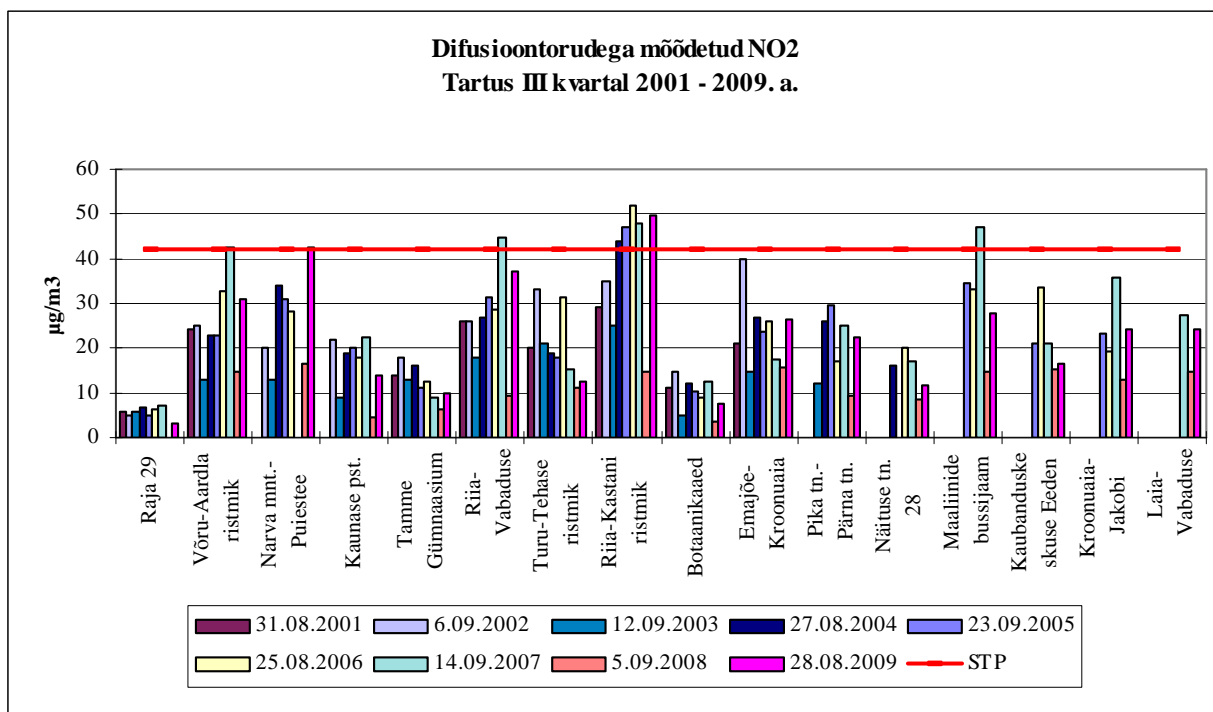
Joonis 2. Difusioonitorudega mõõdetud NO₂ Tartus I kvartalis 2001-2009.a.



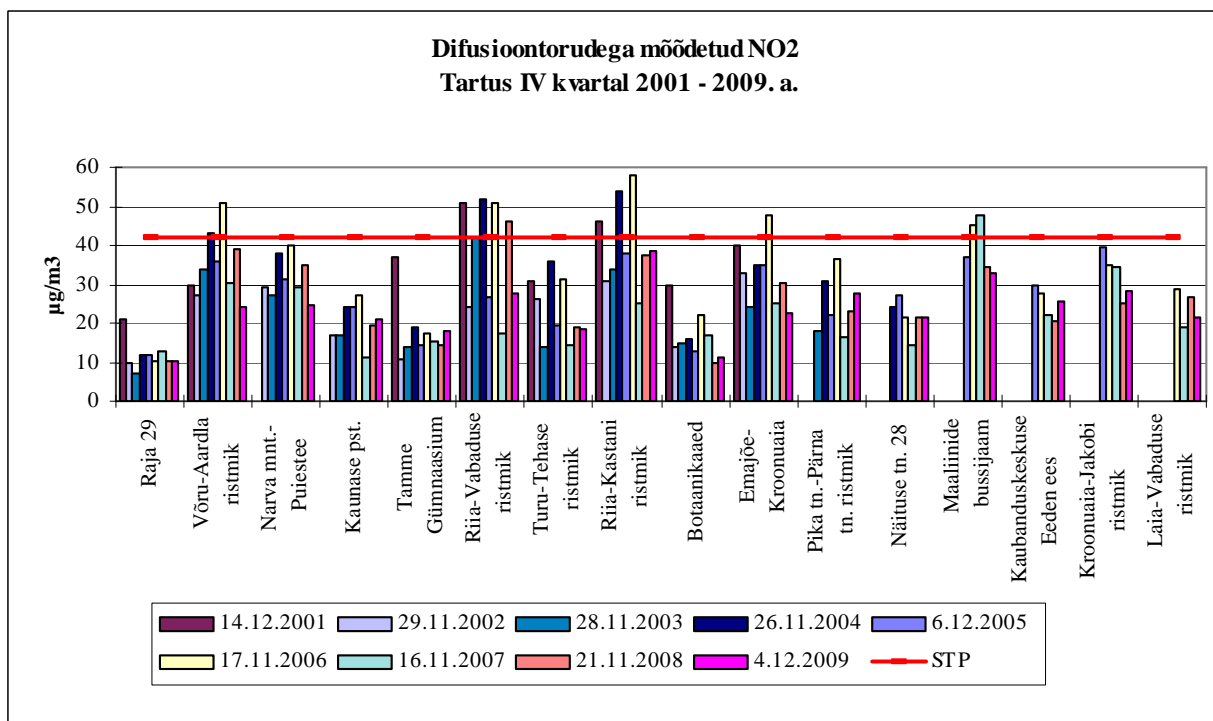
Joonis 3. Difusioonitorudega mõõdetud NO₂ Tartus II kvartalis 2001-2009.a.



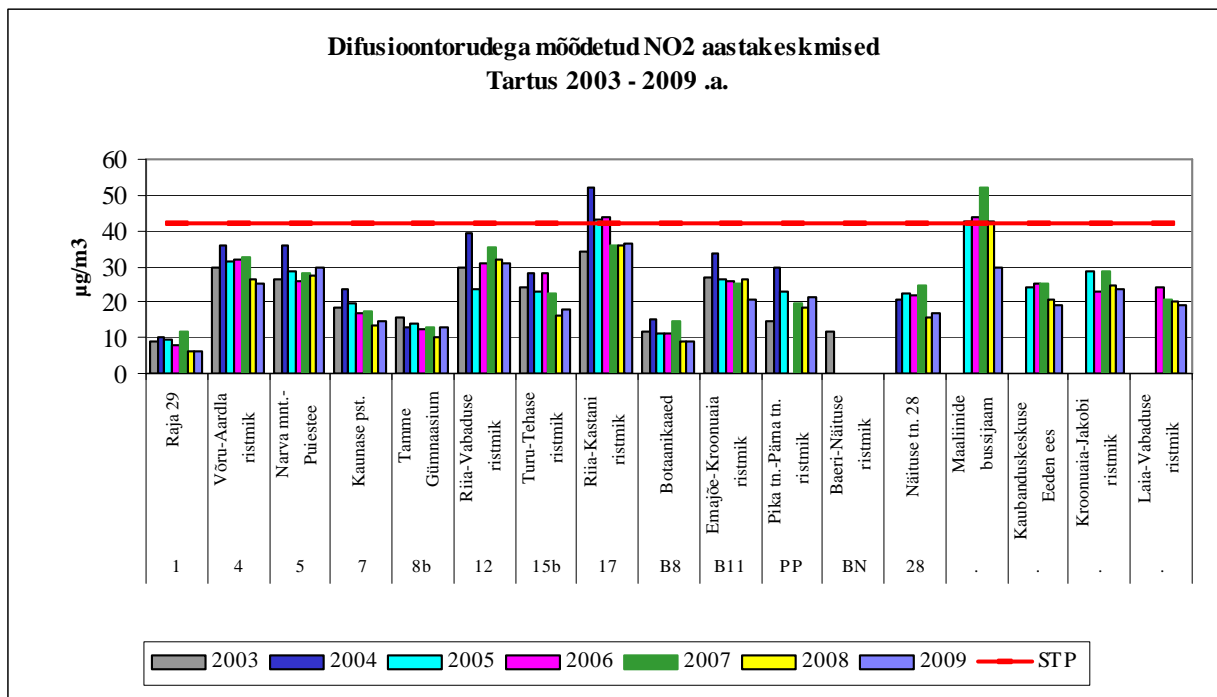
Joonis 4. Difusioonitorudega mõõdetud NO₂ Tartus III kvartalis 2001-2009.a.



Joonis 5. Difusioonitorudega mõõdetud NO₂ Tartus IV kvartalis 2001-2009.a.



Joonis 6. Difusioonitorudega mõõdetud NO₂ Tartus, aastakeskmised 2003-2009.a.



6. TULEMUSTEST

2009. aastal mõõdeti NO₂ kontsentratsiooni kuuteistkümnes proovivõtukoahas kahe paralleelse difusioonitoruga kord kvartalis. NO₂ lubatud 2009. aasta keskmine saastetaluvuse piirmäär (STP=42 µg/m³) ületati sellel aastal kolmel korral - Riia- Vabaduse pst. ristmikul esimeses kvartalis, Narva mnt. – Puiestee ristmikul ja Riia-Kastani ristmikul kolmandas kvartalis. Puhtama õhuga on transpordivabamad proovivõtukoerad nagu botaanikaaed, Raja tn. ja Tamme Gümnaasium.

Passiivsete kogujatega määratud lämmastikdioksiidi tulemused sõltuvad oluliselt ilmastikutingimustest. Kasutatud meetod võtab arvesse õhutemperatuuri ja -rõhu, tuule suund ja kiirus on aga jäetud arvesse võtmata. Viimastest näitajatest võib sõltuda, kui palju õhku jõuab kandjani. Arvatavasti ongi mõned oodatavast erinevad mõõtmistulemused selle asjaoluga seletatavad.

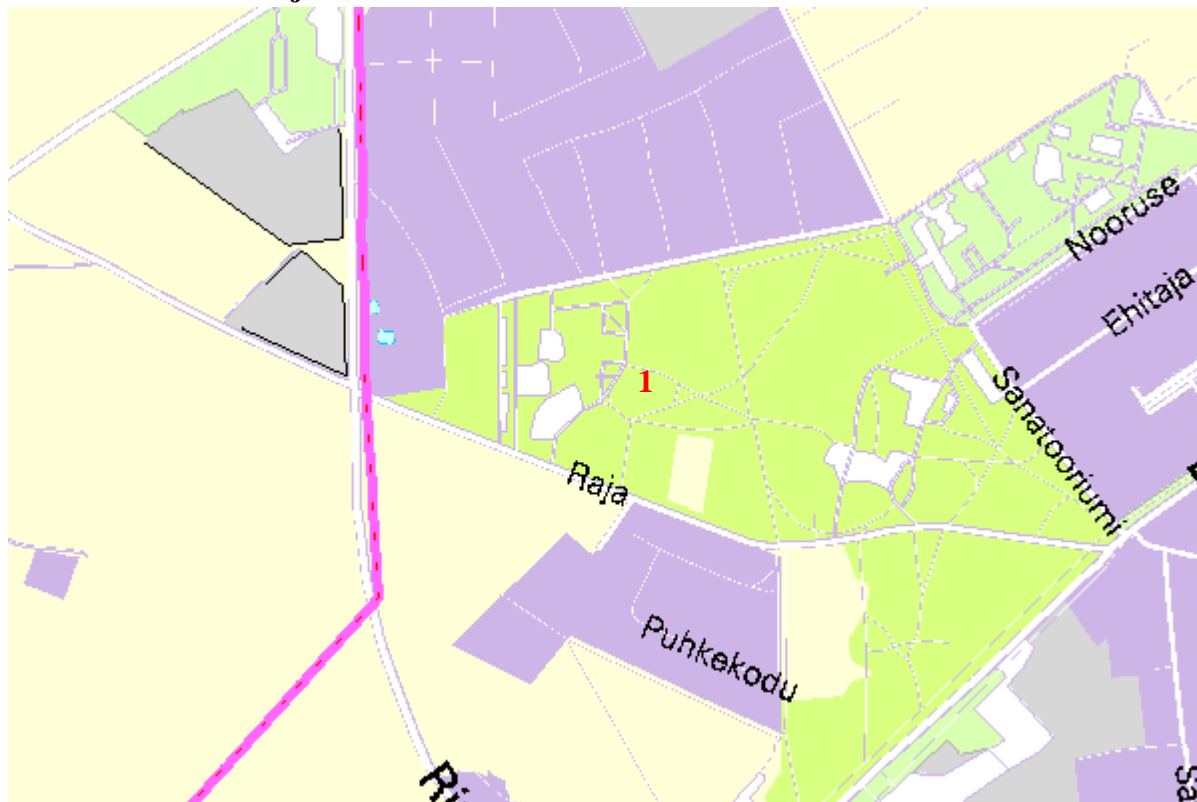
Aruande koostasid: Eva Veede
Merike Hindrikson

7. KIRJANDUS

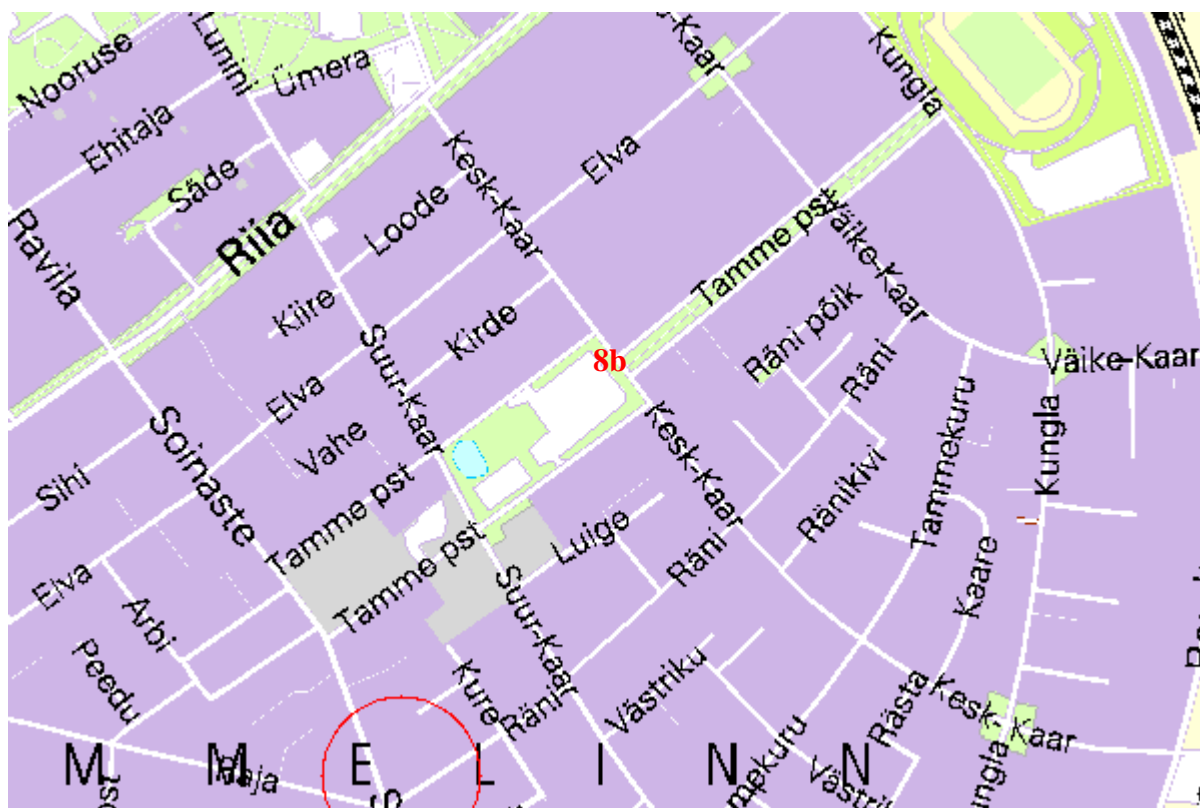
- (1) E.D. Palmes, A.F. Gunnison, jt. "Personal sampler for nitrogen dioxide". *Am.Ind.Hyg.Assoc.J.*37, 570-577
- (2) M.R. Heal, M.A. Donoghue, J.N. Cape "Overestimation of urban nitrogen dioxide by passive diffusion tubes: a comparative exposure and model study". *Atmospheric Environment* 33 (1999) 513-524
- (3) Tarja Koskentalo "Passiivikeräys ulkoilman typpidioksidin määrittämisessä". YTV Helsinki 1992

8. LISA 1: PROOVIVÕTUKOHAD TARTU LINNA SKEEMIL

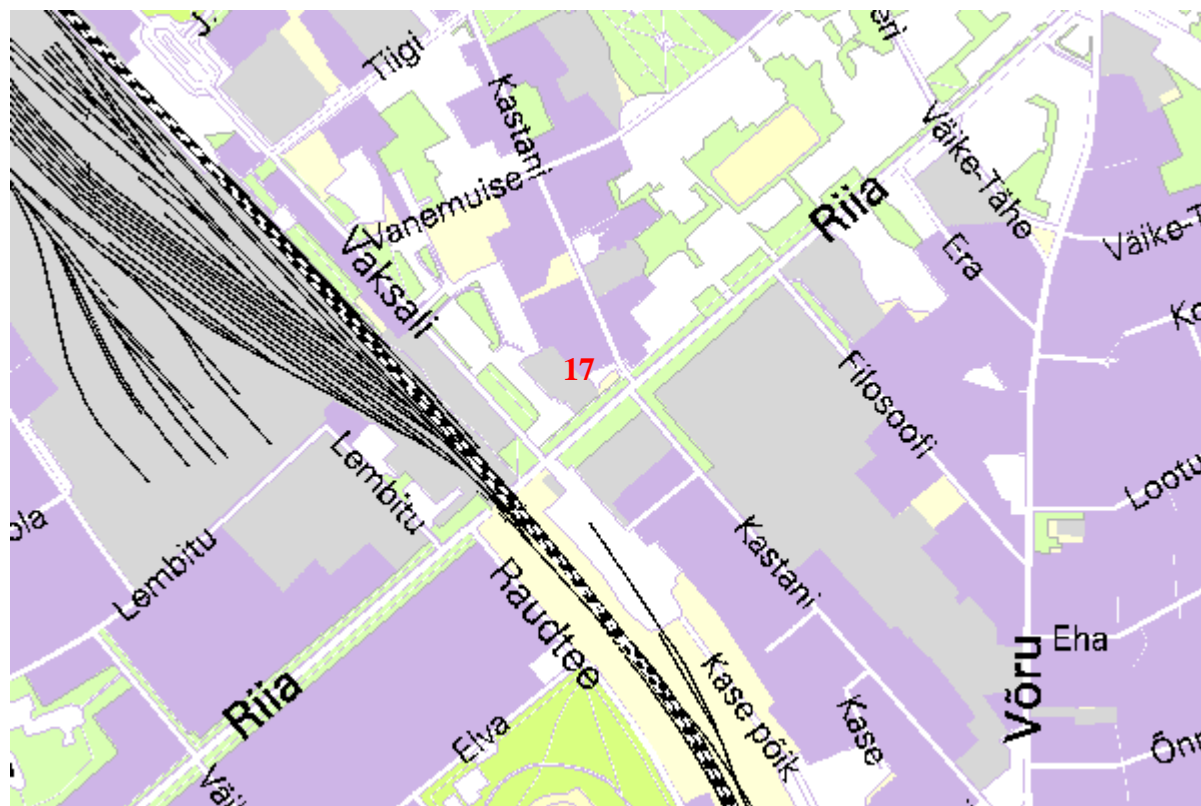
Joonis 7. Punkt 1 - Raja 29



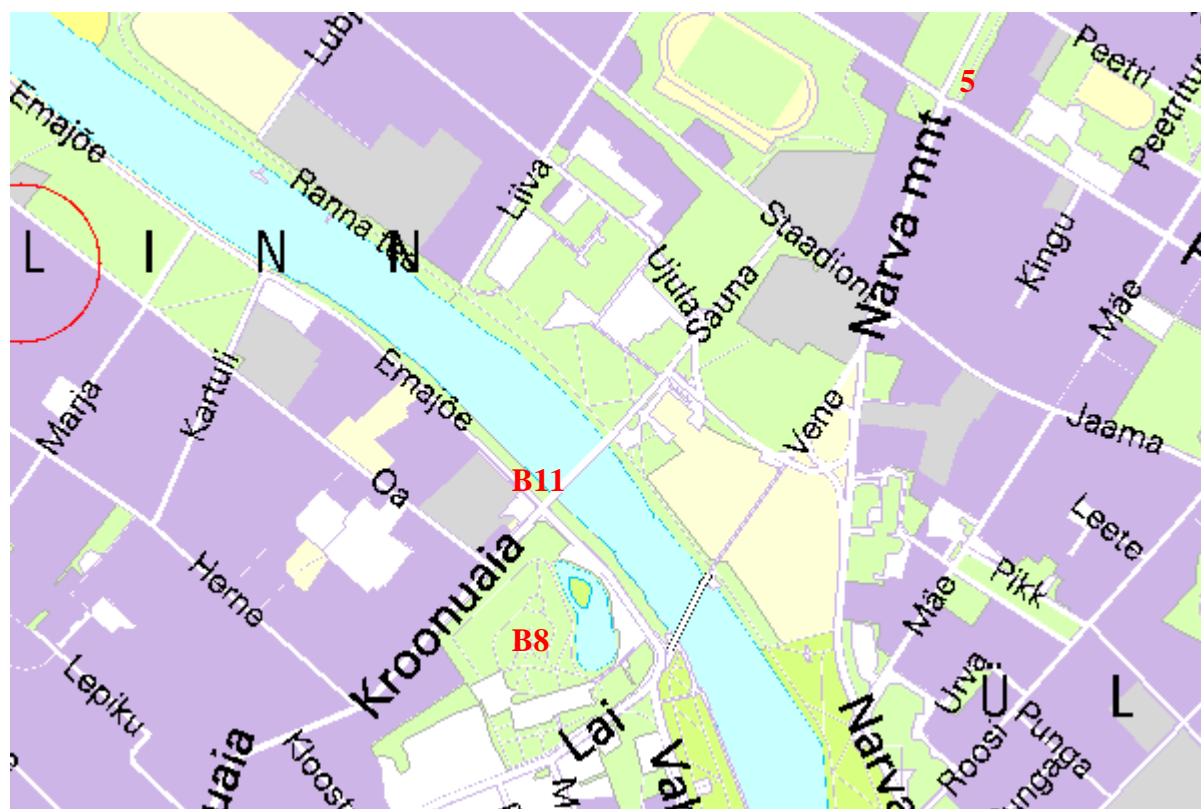
Joonis 8. Punkt 8b – Tamme Gümnaasium



Joonis 11. Punkt 17 – Riia-Kastani ristmik



Joonis 12. Punkt 5 – Narva-Puiestee ristmik; Punkt B8 – Botaanikaaed; Punkt B11 – Emajõe-Kroonuaia ristmik



Joonis 83. Punkt 15 – Turu-Tehase



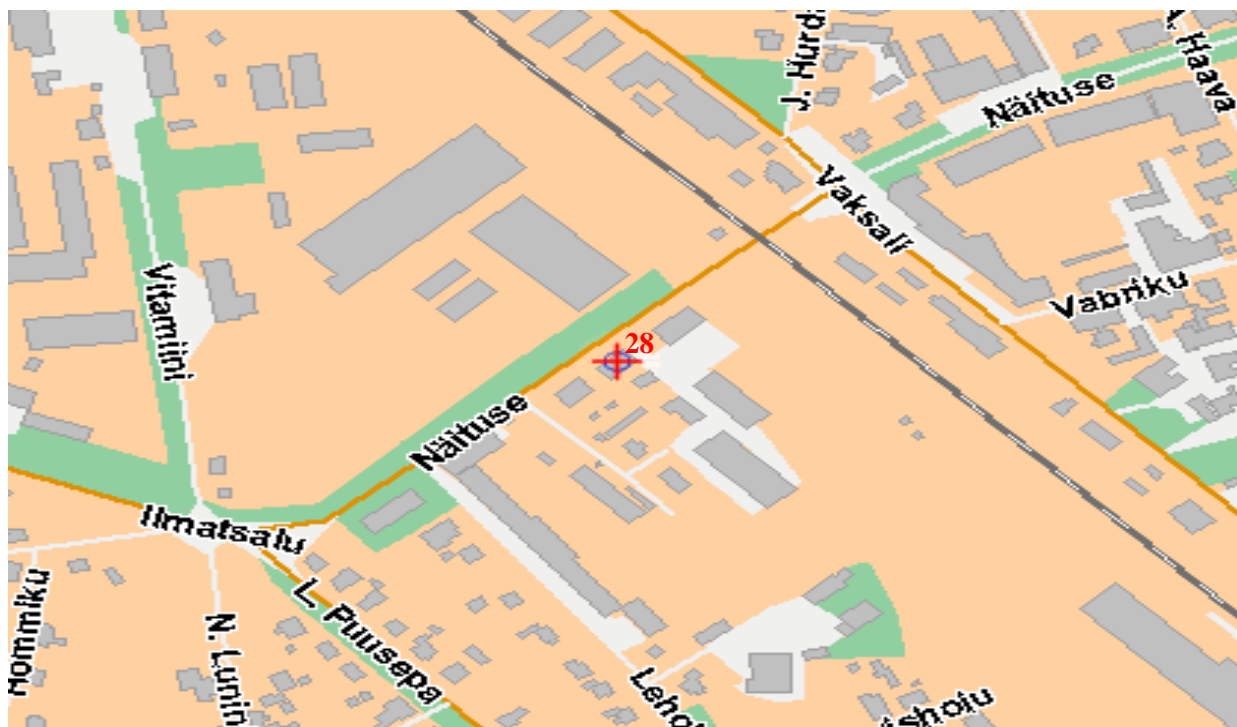
Joonis 14. Punkt 4 – Võru-Aardla ristmik



Joonis 15. Pika tn. – Pärna tn. ristmik



Joonis 16. Punkt 28 – Näituse tn. 28



Joonis 17. Maaliinide bussijaam



Joonis 18. Kaubanduskeskuse Eeden ees



Joonis 19. Kroonuaia – Jakobi tn. ristmik



Joonis 20. Laia – Vabaduse ristmik

