

Välisõhu saasteaine NO₂ mõõdistused difusioontorudega 2016.a I, II, III ja IV kvartalis

Tartu 2016

Lepingu nr: KH-077
Tööde algus: 15.01.2016
Tööde lõpp: 15.12.2016

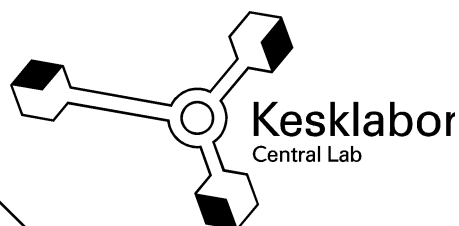
Kinnitas:

Hille Allemann
Tartu osakonna juhataja

Aruande koostajad:

Kaiti Ojamaa
keemik

Merike Hindrikson
peaspetsialist



Sisukord

1. Sissejuhatus	3
2. Ülevaade meetodikast	3
2.1. Sissejuhatus	3
2.2. Teoreetiline osa	3
2.3. Eksperimentaalne osa	4
2.3.1. Palmesi toru	4
2.3.2. Ettevalmistus proovivõtuks	5
2.3.3. Proovivõtt	5
2.3.4. Proovide analüüs	5
3. Kasutatud aparatuur ja vahendid	6
4. Ülevaade mõõtmiskohtadest	6
5. Mõõtmistulemused	8
6. Tulemustest	17
7. Kirjandus	19

1. Sissejuhatus

Vastavalt Tartu Linnavalitsuse linnamajanduse osakonna ja OÜ Eesti Keskkonnauuringute Keskuse 15.jaanuaril 2016. aastal sõlmitud lepingule teostas OÜ Eesti Keskkonnauuringute Keskus käesoleva aasta esimeses, teises, kolmandas ja neljandas kvartalis õhu saastekomponendi lämmastikdioksiidi foonikontsentratsioonide määramised difusioonitorudega kahe nädala kestel Tartu linnas 16 mõõtekohas. Mõõtepunktide täpsetest asukohtadest annab ülevaate käesoleva aruande punkt 4.

2. Ülevaade meetodikast

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 atmosfääriõhu uuringuteks.

2.2. Teoreetiline osa

Absorbendi pinnale difundeerunud aine voo ja õhu kontsentratsiooni vaheline sõltuvus arvutatakse Ficki esimese seadusega:

$$J_1 = -D_{12} \times \frac{dc_1}{dz}$$

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).

Difusiooni teel absorbeerunud aine kontsentratsioon arvutatakse järgmiselt:

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

Q_1 on difundeerunud gaasi hulk (mol/ml);

A on koguja ristlõikepindala (cm²);

t on aeg (s).

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

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

0,154 cm²/s on D_{12} temperatuuril 21°C ja rõhul 1013hPa (2).

Kalibratsioonigraafiku abil leitakse absorbeerunud NO₂ kontsentratsioon väljendatuna nmol/ml ja kasutades eelpooltoodud valemeid arvutatakse NO₂ kontsentratsioon õhus väljendatuna µg/m³. Tulemused esitatakse 1 µg/m³ 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:

- a) seob NO₂ väga efektiivselt;
- b) omab kõrget viskoossust ja madalat aururõhku, mis teeb võimalikuks katta tahked materjalid stabiilse proovivõtupinnaga;
- c) TEA-NO₂ kompleks on väga stabiilne, seotud NO₂ 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. 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 polüetüleenist kotis ja külmkapis.

2.3.3. Proovivõtt

Proovikoha valikul jälgitakse, 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. Proovitoru paigaldamisel märgitakse protokollis proovivõtu algusaeg.

Soovitud proovivõtuaja möödumisel kaetakse toruotsad sealsamas proovipaigal korkidega ja fikseeritakse protokollis proovivõtu lõppaeg.

Null-proovid säilitatakse kuni analüüsimiseni kilekotis ja külmkapis.

2.3.4. Proovide analüüs

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

Kombineeritud reaktiiv: 1 osaioonvahetatud vett + 1 osa sulfanüülamiidi lahust + 1/10 osa N-1-naftüleenidiamiindihüdrokloriid (NEDA) lahust.

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

Tulemus arvutatakse samal proovikohal olnud difusioontorude mõõtmistulemuste keskmisena.

3. Kasutatud aparatuur ja vahendid

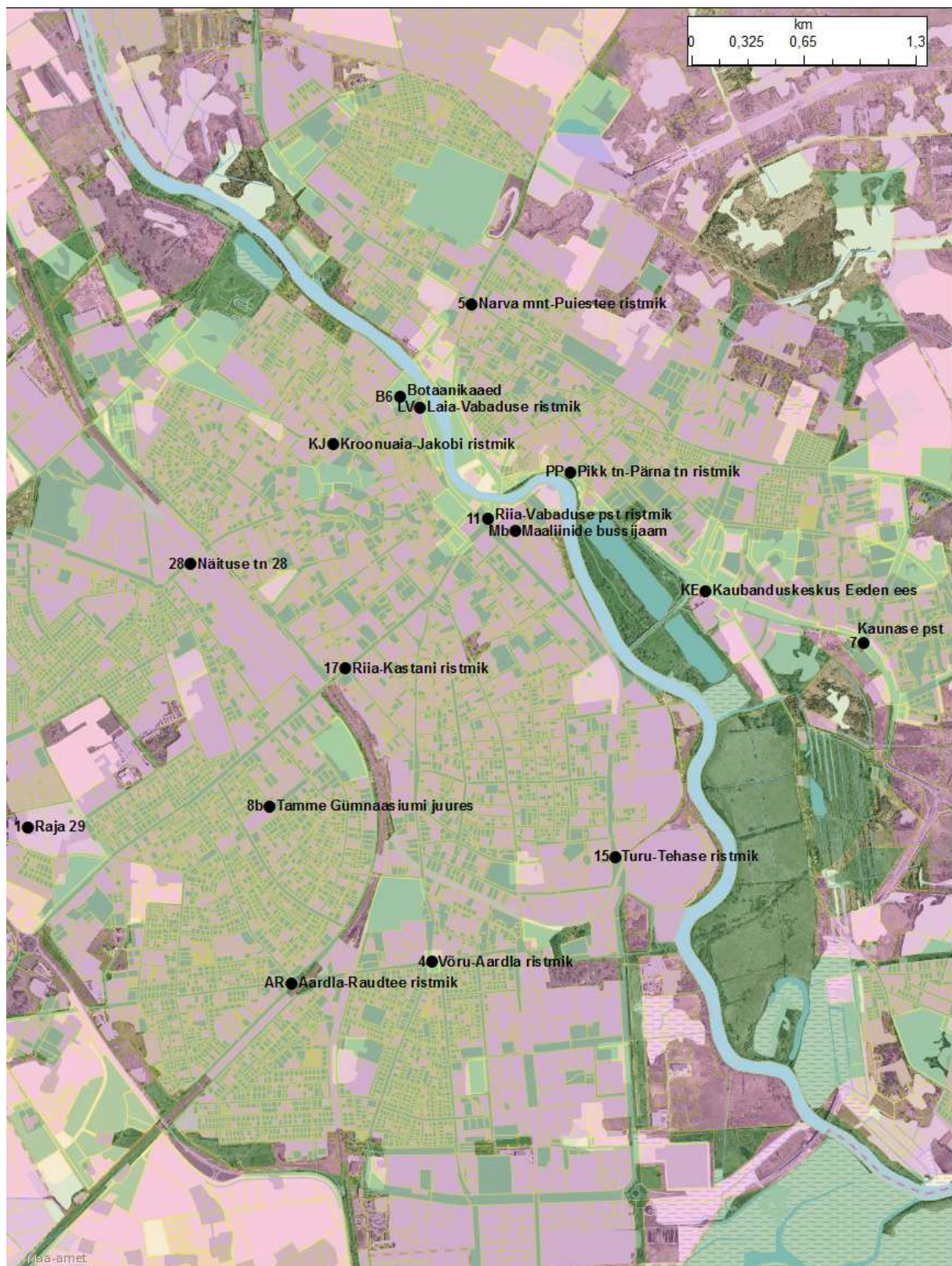
Elektronkaal Mettler Toledo täpsus 0.1mg kalibreeritud 11.02.2016 AS Metrosert poolt.
Spektrofotomeeter Jenway 6405 UV/VIS kalibreeritud 19.02.2016 AS Metrosert poolt.

Eesti Keskkonnauuringute Keskuse kvaliteedisüsteemi nõuetele vastavalt tuleb spektrofotomeetreid kalibreerida kahe aasta tagant. Järgmine kalibreerimise tähtaeg on veebruaris 2018. aastal.

Kasutatud reaktiivid vastavad nõudele "analüüsipuhas". Analüüsil on kasutatudioonvahetatud vett.

4. Ülevaade mõõtmiskohtadest

Lepingu kohaselt määrati lämmastikdioksiidi kahe nädala keskmised foonikontsentratsioonid kuuteistkümnes Tartu linna punktis. Mõõtmiskohtade asukohad on toodud joonisel 1.



Joonis 1. Proovivõtukohtad Tartu linna skeemil

5. Mõõtmistulemused

Tartu linna 2016. aasta välisõhu saasteaine NO₂ kontsentratsioonid kvartalite kaupa on toodud tabelis 1.

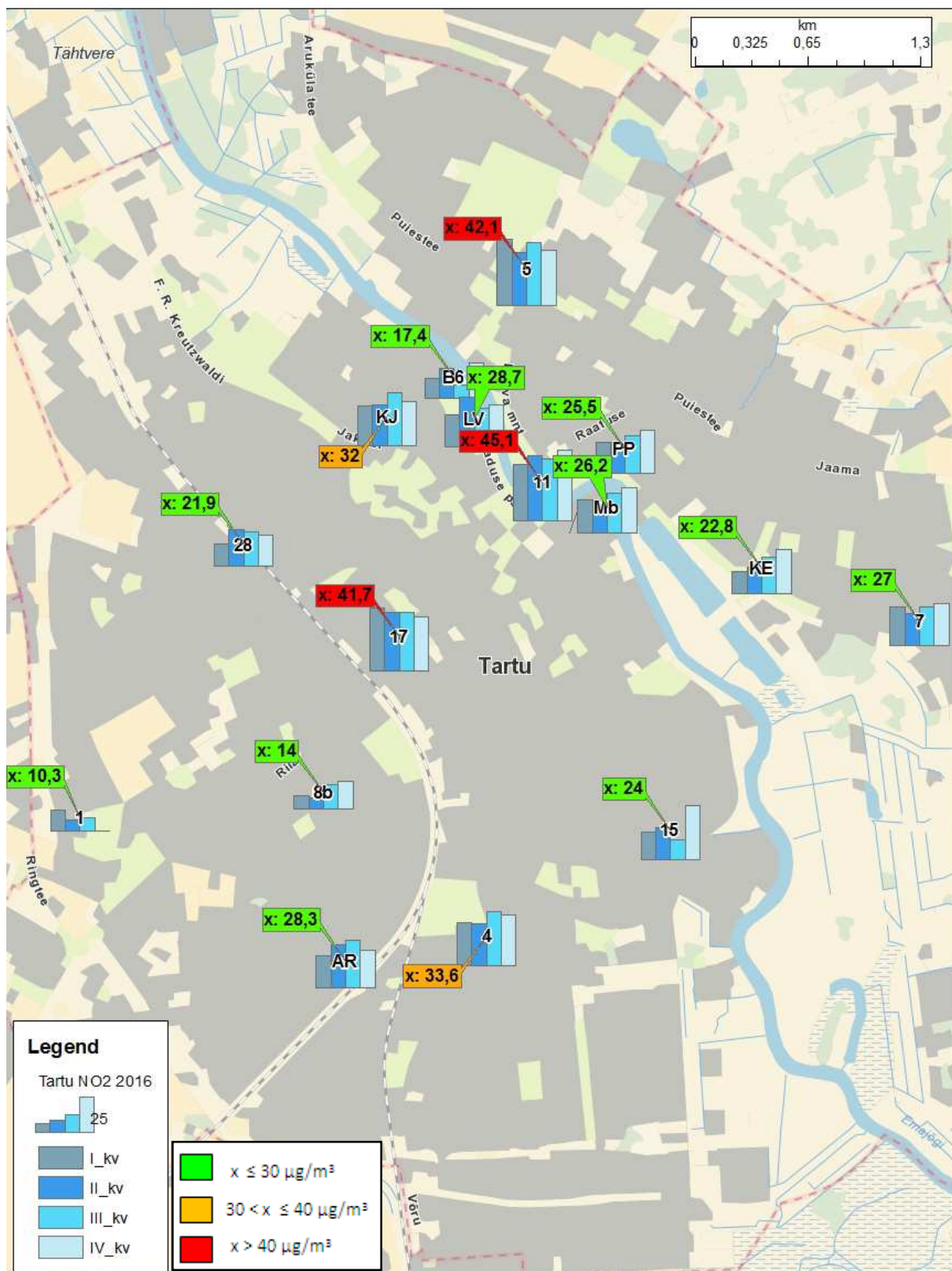
Tabel 1. Mõõtmistulemuste koondtabel, NO₂ µg/m³

		I kvartal 19.02.16 – 04.03.16	II kvartal 15.06.16 – 29.06.16	III kvartal 29.08.16 – 12.09.16	IV kvartal 06.11.16 – 20.11.16
1	Raja 29	14,3	7,3	9,4	*
8b	Tamme Gümnaasium	9,8	7,9	18,0	20,1
7	Kaunase pst.	27,4	22,7	27,8	30,1
11	Riia – Vabaduse pst. ristmik	40,0	46,2	44,0	50,3
17	Riia – Kastani ristmik	44,9	41,5	41,7	38,8
AR	Aardla-Raudtee ristmik	22,6	30,2	33,7	26,6
B6	Botaanikaaed	14,3	20,8	9,0	25,3
15	Turu – Tehase ristmik	19,5	23,1	14,7	38,5
5	Narva mnt. – Puiestee ristmik	46,7	37,7	44,5	39,3
4	Võru – Aardla ristmik	30,8	29,4	38,3	35,9
28	Näituse tn. 28	15,8	25,9	24,4	21,6
PP	Pikk tn. – Pärna tn. ristmik	22,0	22,0	26,8	31,2
Mb	Maaliinide bussijaam	23,9	20,5	28,5	31,9
KE	Kaubanduskeskuse Eeden ees	15,7	18,6	25,7	31,3
KJ	Kroonuaia-Jakobi tn. ristmik	28,5	29,5	38,0	31,8
LV	Laia-Vabaduse ristmik	22,6	35,6	27,1	29,5

* Raja 29 IV kvartalil üles pandud difusioonitorud olid paigalduskohast ära võetud

Keskonnaministri määruse nr. 43 “Välisõhu saastatuse taseme piir- ja sihtväärtused, saasteaine sisalduse muud piirnormid ning nende saavutamise tähtsused” järgi on inimese tervise kaitseks rakendatav lämmastikdioksiidiga saastatuse taseme kalendriaasta keskmine piirväärtus $SPV_a = 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ja lämmastikdioksiidiga saastatuse korral taimestiku ja ökosüsteemide kaitseks rakendatav saastatuse kalendriaasta keskmine kriitiline tase $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

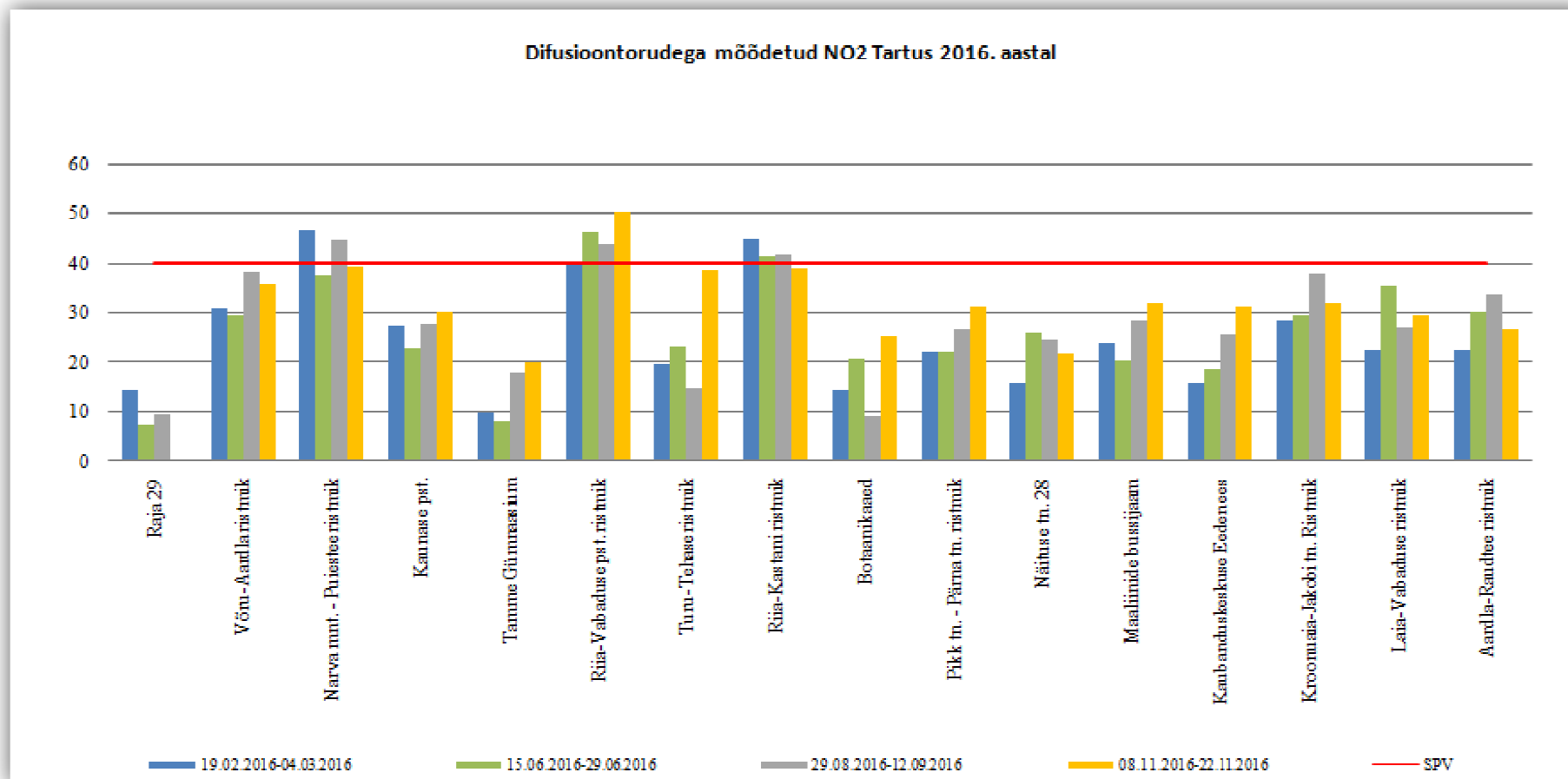
2016. aasta I, II, III ja IV kvartali välisõhu saasteaine NO₂ kontsentratsioonide tulpdiagrammid ja 2016. aasta keskmine (x) on toodud joonisel 2, kus keskmine on tähistatud järgmiselt: rohelisega, kui $x \leq 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$, oranžiga, kui $30 < x \leq 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ja punasega, kui $x > 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$.



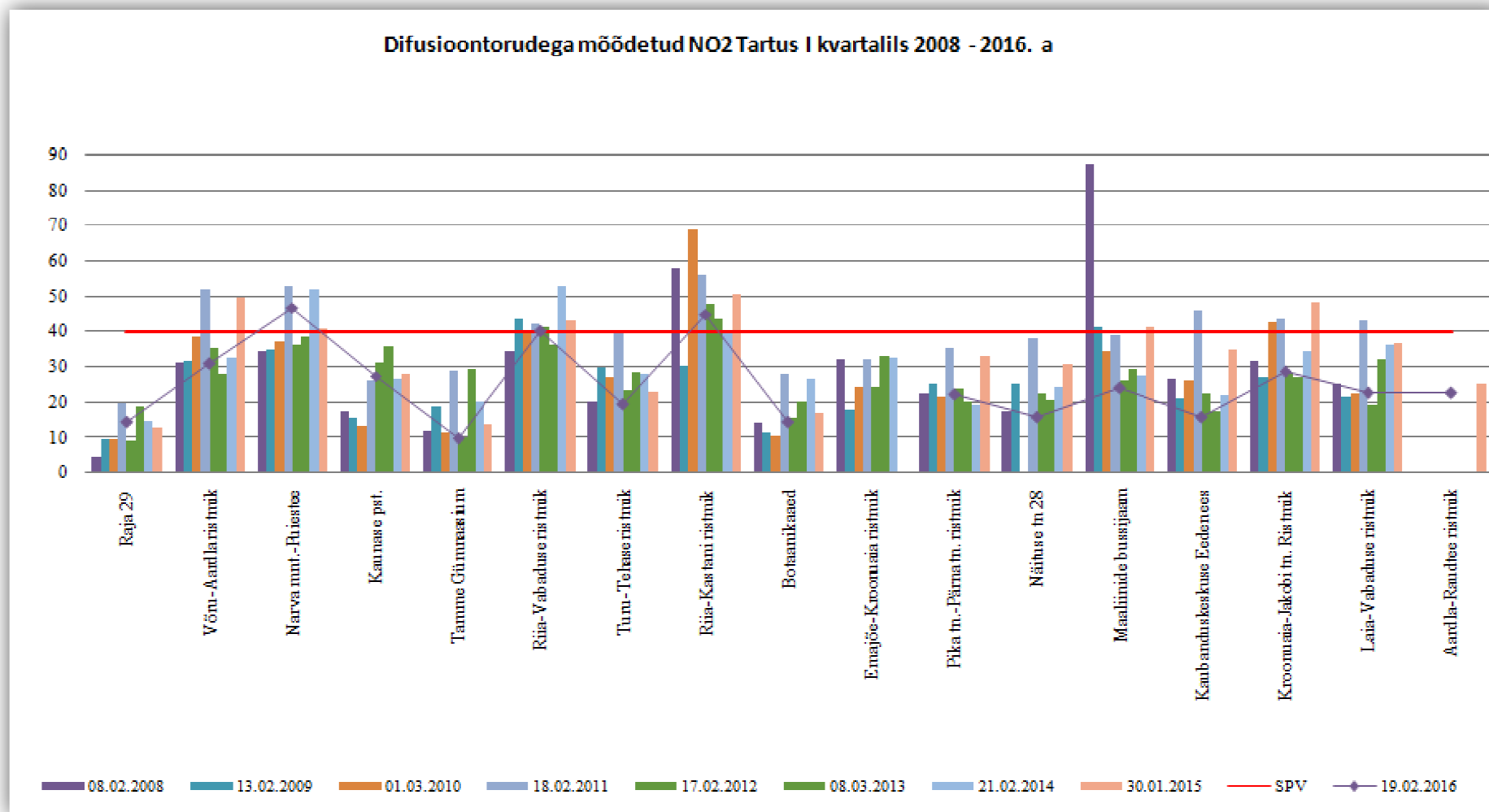
Joonis 2. Tartu linna 2016. aasta välisõhu saasteaine NO₂ kontsentratsioonid I, II, III ja IV kvartalis, 2016. aasta keskmine x ja vastavus KKM määrusele nr. 43

2016. aasta mõõtmistulemusi ja aastate 2008-2016 kvartaalseid välisõhu saasteaine NO₂ kontsentratsioone illustreerivad joonis 3 - joonis 7, kus SPV tähistab saastatuse taseme kalendriaasta keskmist piirväärtust SPV= 40µg/m³. Joonisel 8 on toodud aastakeskmised NO₂ kontsentratsioonid aastatel 2008-2016. Lepingu järgselt võetakse alates 2015. aastast Emajõe-Kroonuaia ristmiku proovipunkti asemel proov Aardla-Raudtee ristmikul.

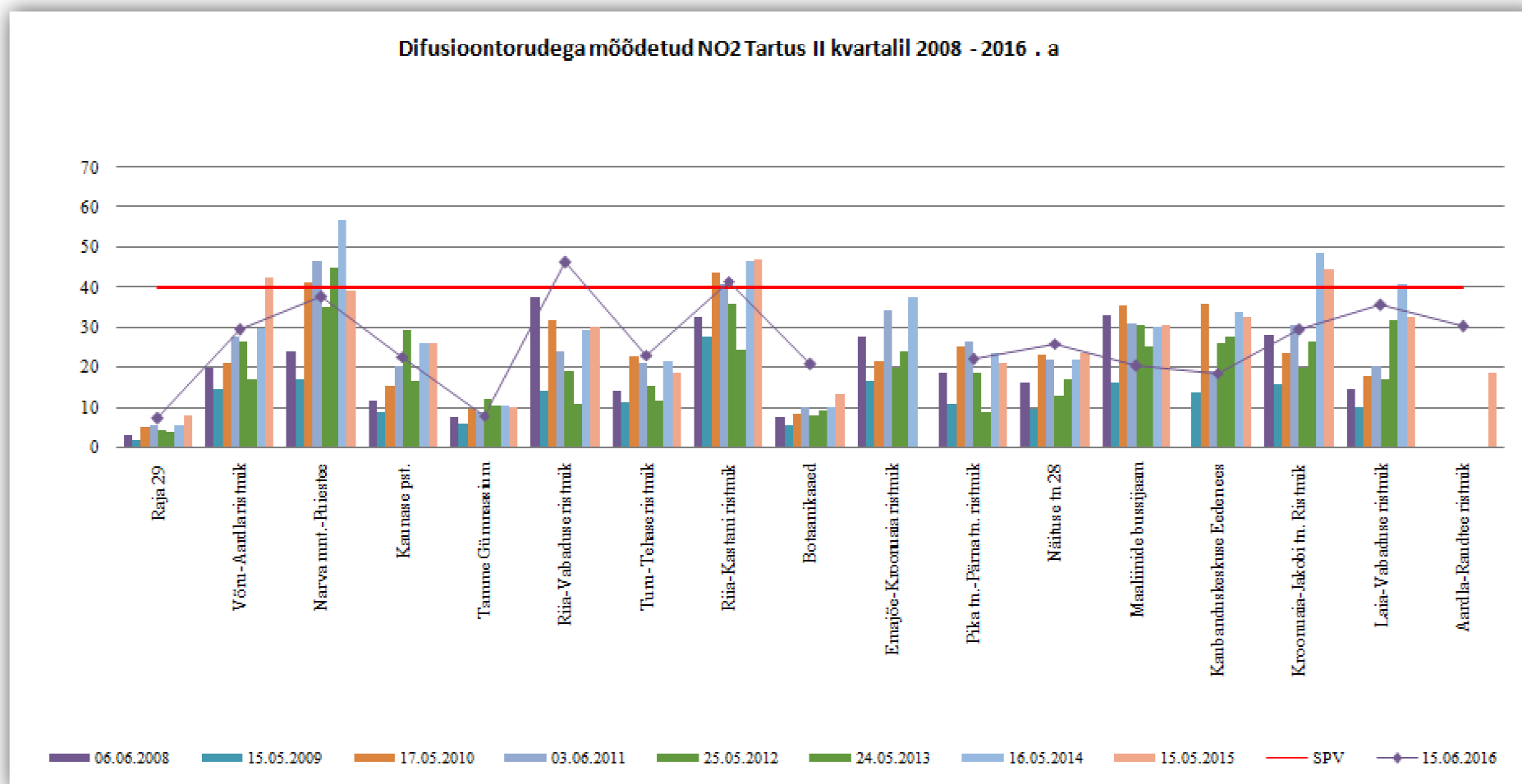
Joonis 3. Difusioontorudega mõõdetud NO₂ Tartus 2016.aastal



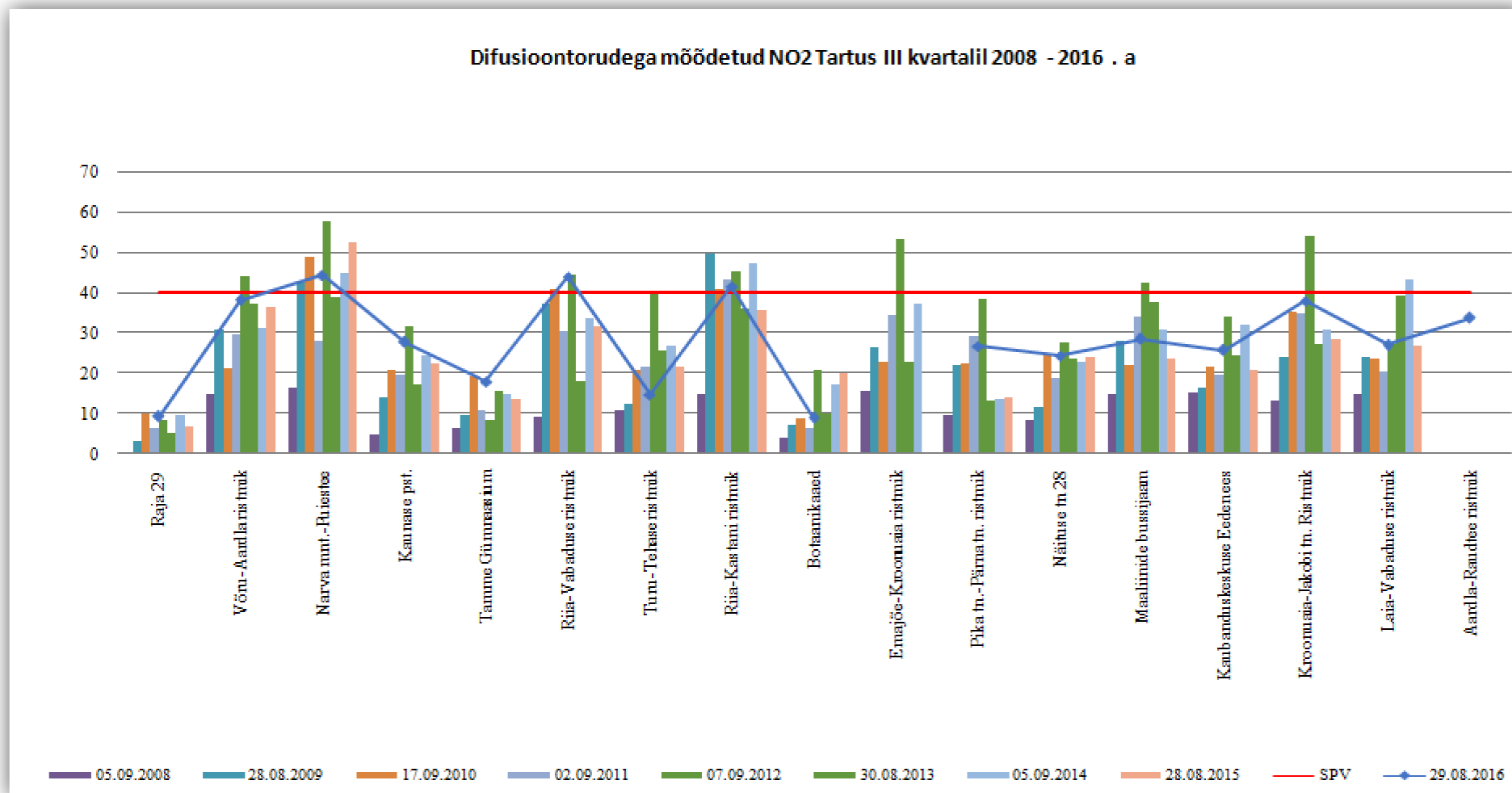
Joonis 4. Difusioonitorudega mõõdetud NO₂ Tartus I kvartalis 2008-2016.a.



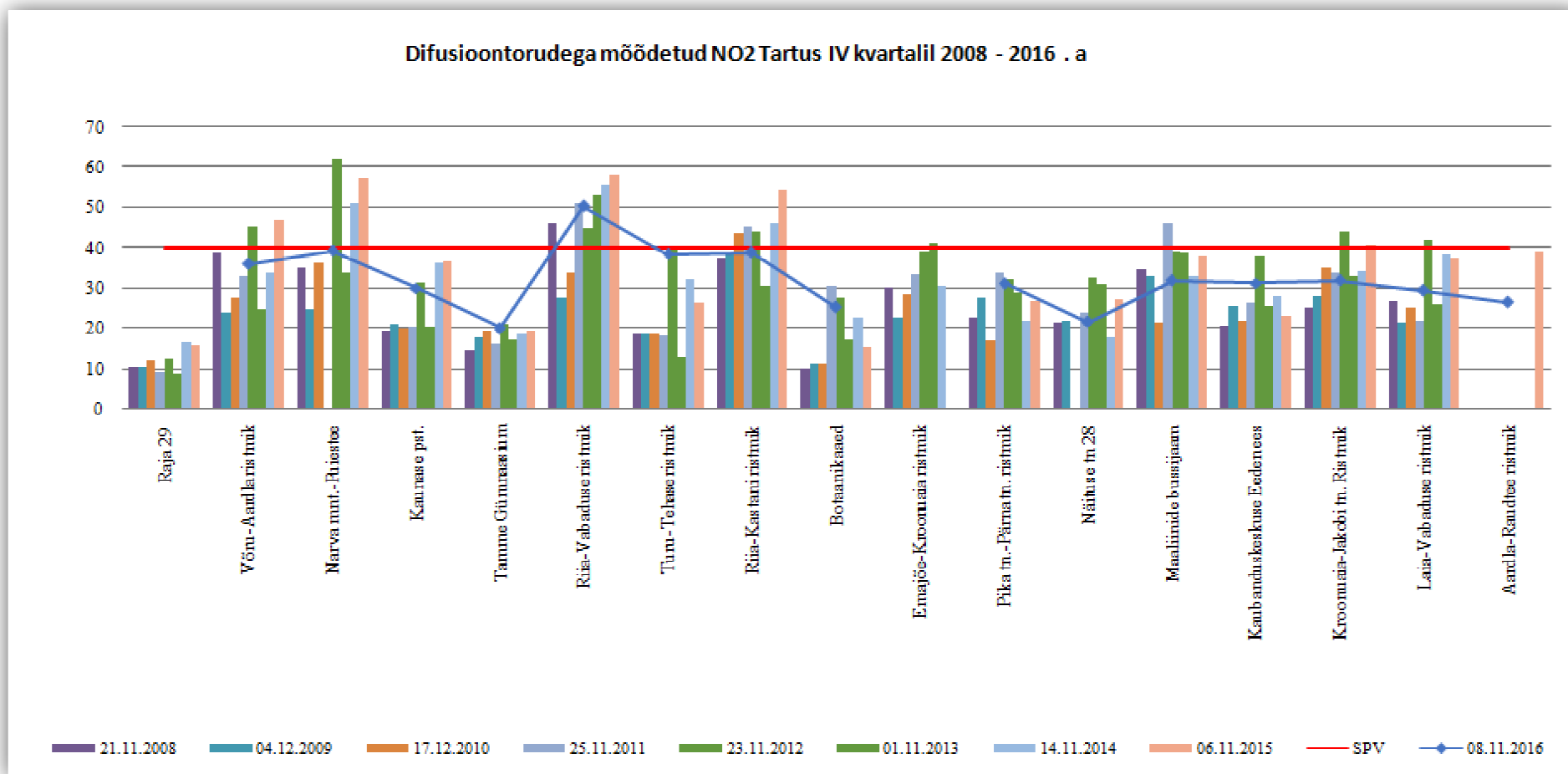
Joonis 5. Difusioonitorudega mõõdetud NO₂ Tartus II kvartalis 2008-2016.a.



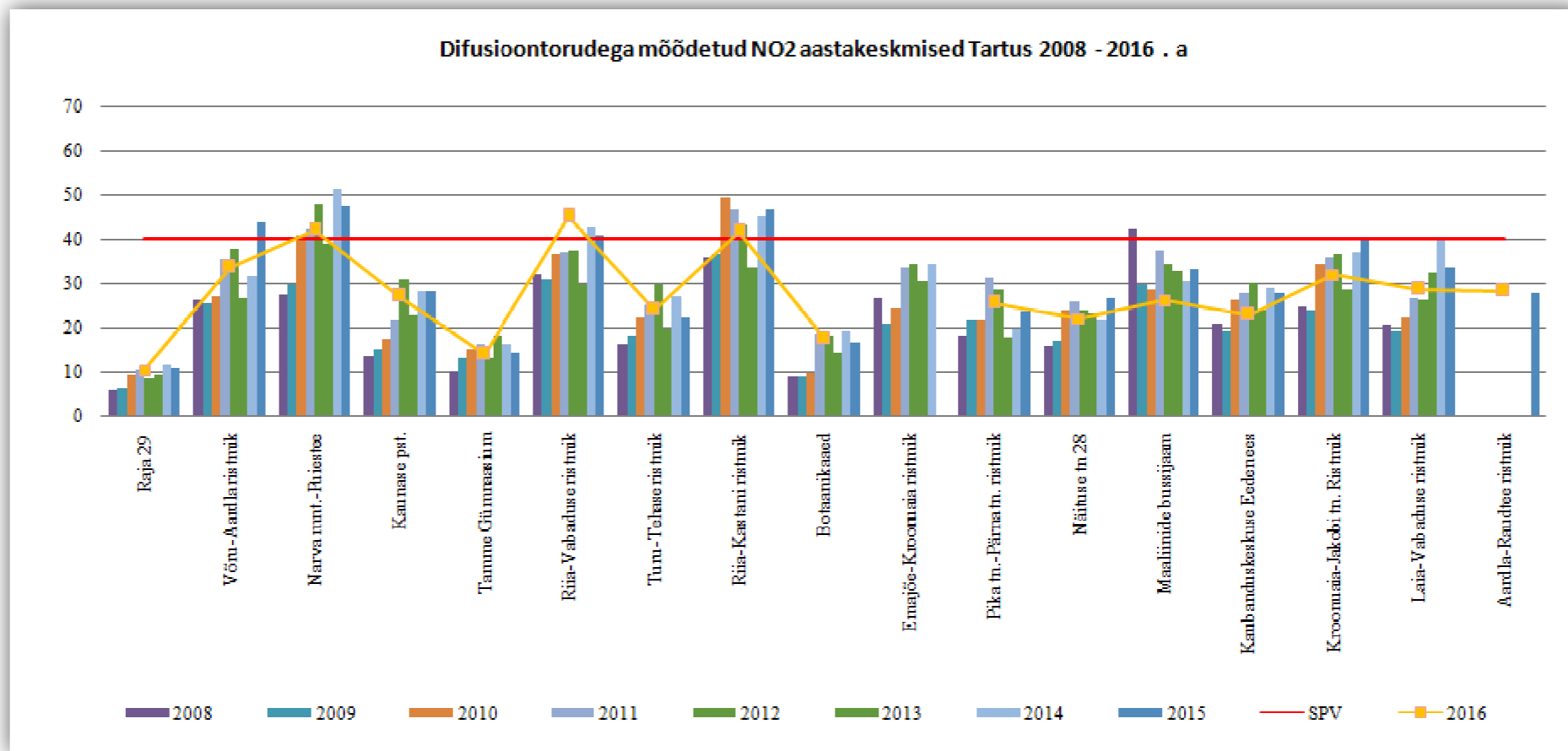
Joonis 6. Difusioontorudega mõõdetud NO₂ Tartus III kvartalis 2008-2016.a.



Joonis 7. Difusioontorudega mõõdetud NO₂ Tartus IV kvartalis 2008-2016.a.



Joonis 8. Difusioonitorudega mõõdetud NO₂ Tartus, aastakeskmised kontsentratsioonid 2008-2016.a.



6. Tulemustest

2016. aastal mõõdeti NO₂ kontsentratsiooni kord kvartalis kuuteistkümnes proovivõtukohtas kahe paralleelse difusioonitoruga. Vastavalt KKM määruse nr. 43 “Välisõhu saastatuse taseme piir- ja sihtväärtused, saasteaine sisalduse muud piirnormid ning nende saavutamise tähtsajad” järgi on inimese tervise kaitseks rakendatav lämmastikdioksiidiga saastatuse taseme kalendriaasta keskmine piirväärtus $SPV_a = 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ning piirväärtust ei tohi ületada välisõhu kvaliteedi pideva seire korral rohkem kui 3 korda kalendriaasta jooksul.

2016. aastal ületasid lubatud kalendriaasta keskmist piirväärtust Narva mnt.-Puiestee ristmiku ($42.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Riia-Vabaduse ristmiku ($45.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ja Riia-Kastani ristmiku ($41.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) aasta keskmised NO₂ kontsentratsioonid.

Narva mnt.-Puiestee ristmikul oli NO₂ sisaldus I ja III kvartalis üle piirväärtuse (tulemused vastavalt 46.7 ja $44.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). II ja IV kvartalis oli NO₂ sisaldus alla piirväärtust (tulemused vastavalt 37.7 ja $39.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Riia-Vabaduse ristmikul oli NO₂ sisaldus II, III ja IV kvartalis üle piirväärtuse (tulemused vastavalt 46.2 , 44.0 ja $50.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ning I kvartalis oli tulemus $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Riia-Kastani ristmikul oli NO₂ sisaldus IV kvartalis alla piirväärtust ($38.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$), ülejäänud kolmel esimesel kvartalil üle piirväärtuse (tulemused vastavalt 44.9 , 41.5 ja $41.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Nimetatud määruse järgi on lämmastikdioksiidiga saastatuse korral taimestiku ja ökosüsteemide kaitseks rakendatav saastatuse kalendriaasta keskmine kriitiline tase $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$. 2016. aasta keskmiste NO₂ kontsentratsioonide järgi ületasid kriitilist taset lisaks eelpoolnimetatud mõõtekohtadele ka võru-Aardla ristmikul ($33.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ja Kroonuaia-Jakobi tn ristmikul ($32.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) mõõdetud NO₂ kontsentratsioonid.

Aasta keskmiste NO₂ kontsentratsioonide järgi oli 2016. aastal puhtama õhuga sarnaselt eelnevatele aastatele proovivõtukohtad Raja tn. ($10.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Tamme Gümnaasium ($14.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ja Botaanikaaed ($17.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

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.

7. Kirjandus

(1) E.D. Palmes, A.F. Gunnison, jt. "Personal sampler for nitrogen dioxide".
Am.Ind.Hyg.Assoc.J.37, 570-577

(2) Tarja Koskentalo "Passiivikeräys ulkoilman typpidioksidin määrittämisessä". YTV Helsinki
1992