

# Välisõhu saasteaine NO<sub>2</sub> mõõdistused difusioontorudega 2014.a I, II, III ja IV kvartalis

Tartu 2014

Lepingu nr: KH-054  
Tööde algus: 14.01.2014  
Tööde lõpp: 15.12.2014

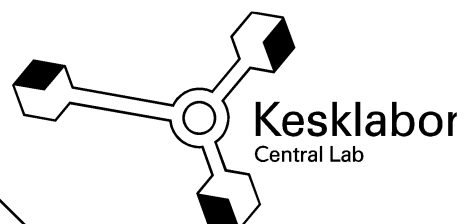
Kinnitas:

Hille Allemann  
Tartu filiaali juhataja

Aruande koostajad:

Kaiti Ojamaa  
Keemik

Merike Hindrikson  
Andmetöötaja/statistik



## Sisukord

1. Sissejuhatus .....	3
2. Ülevaade metoodikast .....	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 .....	14
7. Kirjandus .....	15

## 1. Sissejuhatus

Vastavalt Tartu Linnavalitsuse linnamajanduse osakonna ja OÜ Eesti Keskkonnauuringute Keskuse 14. jaanuaril 2014. 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 metoodikast

### 2.1. Sissejuhatus

Lämmastikdioksiidi määramine difusioonitorudega, nn. Palmesi (1) torudega, põhineb uuritava gaasi (NO<sub>2</sub>) 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/cm<sup>2</sup>s);

$D_{12}$  on difusioonikoefitsient gaasile 1 läbi gaasi 2 (cm<sup>2</sup>/s);

$c_1$  on difundeeruva gaasi kontsentratsioon (mol/cm<sup>3</sup>);

$z$  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 (cm<sup>2</sup>);

$t$  on aeg (s).

Selle võrrandi järgi määratava aine üleminekukiirus on konstantne kontsentratsiooni konstantsuse korral, kuna ta sõltub vaid difusioonikoeffitsiendist, 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 cm<sup>2</sup>/s on  $D_{12}$  temperatuuril 21°C ja rõhul 1013hPa (2).

Kalibratsioonigraafiku abil leitakse absorbeerunud NO<sub>2</sub> kontsentratsioon väljendatuna nmol/ml ja kasutades eelpooltoodud valemeid arvutatakse NO<sub>2</sub> kontsentratsioon õhus väljendatuna µg/m<sup>3</sup>. Tulemused esitatakse 1 µg/m<sup>3</sup> 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 NO<sub>2</sub> väga efektiivselt;
- b) omab kõrget viskoossust ja madalat aururõhku, mis teeb võimalikuks katta tahked materjalid stabiilse proovivõtupinnaga;
- c) TEA-NO<sub>2</sub> kompleks on väga stabiilne, seotud NO<sub>2</sub> 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. Samaaegselt 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<sub>2</sub><sup>-</sup> kontsentratsioon [nmol/ml]) leitakse proovivõrele kogutud NO<sub>2</sub><sup>-</sup> kontsentratsioon.

Tulemus arvutatakse samal proovikohal olnud difusioontorude mõõtmistulemuste keskmisena.

### **3. Kasutatud aparatuur ja vahendid**

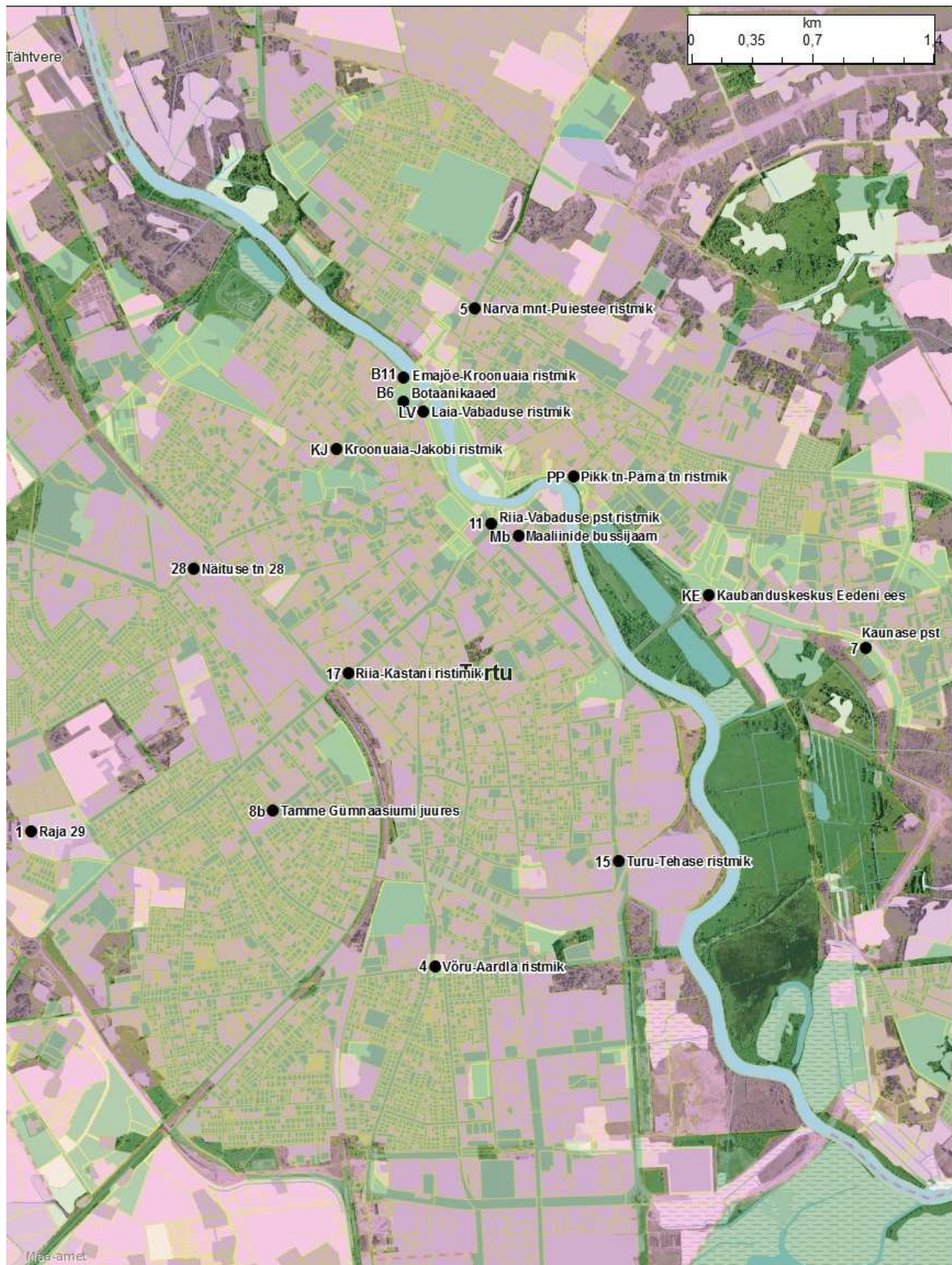
Elektronkaal Mettler Toledo täpsus 0,1 mg kalibreeritud 20.09.2013 AS Metrosert poolt.  
Spektrofotomeeter Jenway 6405 UV/Vis kalibreeritud 08.04.2014 AS Metrosert poolt.

Eesti Keskkonnauuringute Keskuse kvaliteedisüsteemi nõuetele vastavalt tuleb spektrofotomeetreid kalibreerida kahe aasta tagant. Järgmine kalibreerimise tähtaeg on aprillis 2016. aastal.

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

### **4. Ülevaade mõõtmiskohtadest**

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



**Joonis 1.** Proovivõtukohad Tartu linna skeemil

## 5. Mõõtmistulemused

Tartu linna 2014. aasta välisõhu saasteaine NO<sub>2</sub> kontsentratsioonid kvartalite kaupa on toodud tabelis 1.

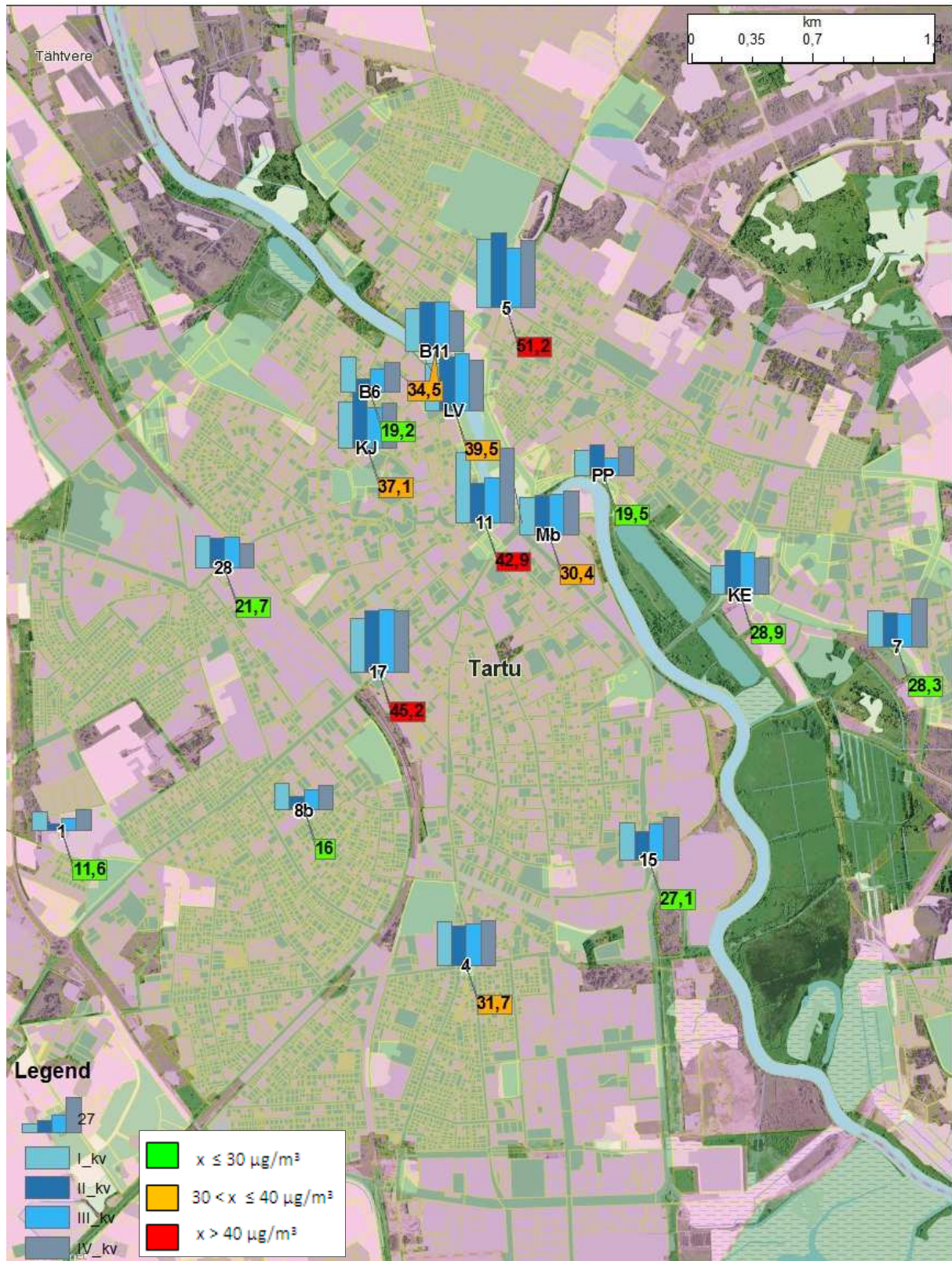
**Tabel 1. Mõõtmistulemuste koondtabel, NO<sub>2</sub> µg/m<sup>3</sup>**

		I kvartal 21.02.14 – 07.03.14	II kvartal 16.05.14 – 30.05.14	III kvartal 05.09.14 – 19.09.14	IV kvartal 14.11.14 – 28.11.14
<b>1</b>	Raja 29	14,6	5,6	9,8	16,5
<b>8b</b>	Tamme Gümnaasium	20,0	10,3	15,0	18,7
<b>7</b>	Kaunase pst.	26,8	25,8	24,4	36,1
<b>11</b>	Riia – Vabaduse pst. ristmik	52,9	29,2	33,8	55,6
<b>17</b>	Riia – Kastani ristmik	40,4	46,7	47,5	46,3
<b>B11</b>	Emajõe – Kroonuaia ristmik	32,6	37,4	37,3	30,6
<b>B6</b>	Botaanikaaed	26,7	10,1	17,4	22,6
<b>15</b>	Turu – Tehase ristmik	27,9	21,4	27,0	32,0
<b>5</b>	Narva mnt. – Puiestee ristmik	51,7	57,0	45,1	50,9
<b>4</b>	Võru – Aardla ristmik	32,5	29,5	31,1	33,8
<b>28</b>	Näituse tn. 28	24,1	21,9	22,8	17,8
<b>PP</b>	Pikk tn. – Pärna tn. ristmik	19,3	23,4	13,6	21,8
<b>Mb</b>	Maaliinide bussijaam	27,6	30,0	30,8	33,2
<b>KE</b>	Kaubanduskeskuse Eeden ees	21,8	33,7	32,2	27,9
<b>KJ</b>	Kroonuaia-Jakobi tn. ristmik	34,5	48,8	30,8	34,1
<b>LV</b>	Laia-Vabaduse ristmik	36,1	40,6	43,2	38,2

Keskkonnaministri määruse nr. 43 “Välisõhu saastatuse taseme piir- ja sihtväärtused, saasteaine sisalduse muud piirnormid ning nende saavutamise tähtajad” 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  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

2014. aasta I, II, III ja IV kvartali välisõhu saasteaine NO<sub>2</sub> kontsentratsioonide tulpdiaграмmid ja 2014. 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  $x > 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

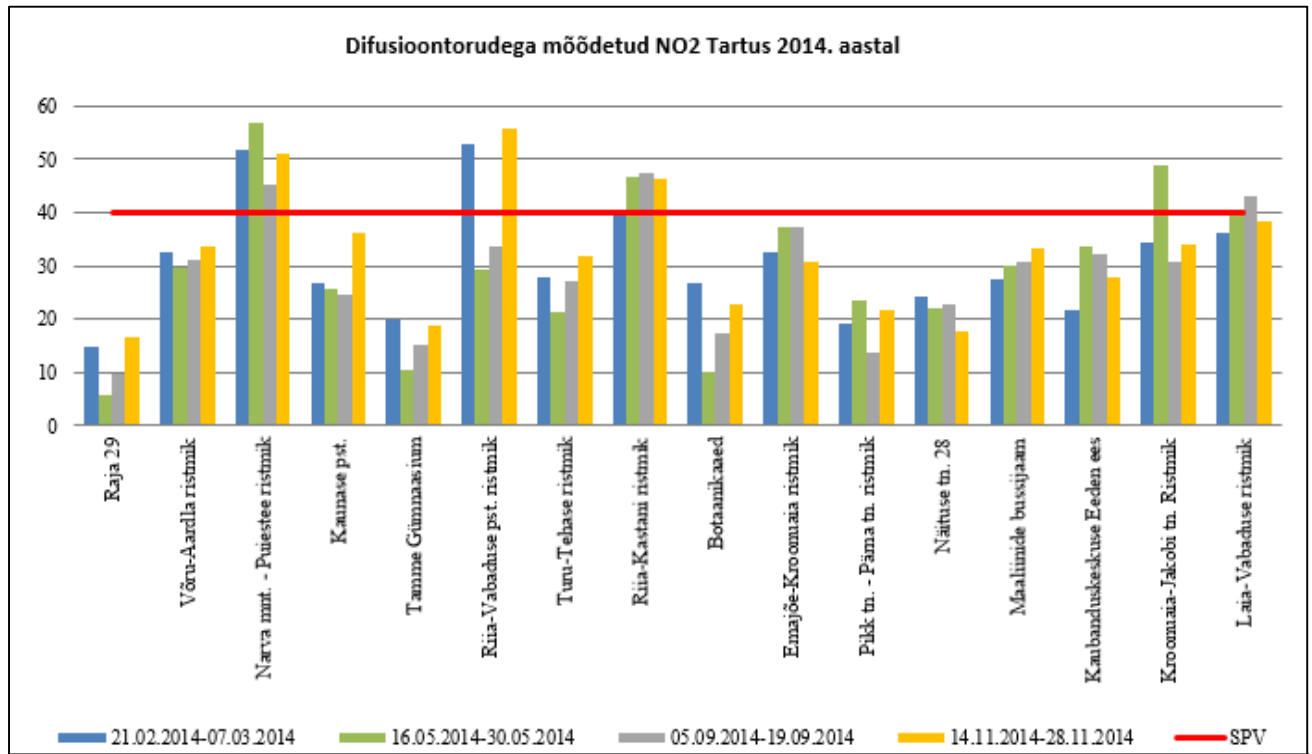




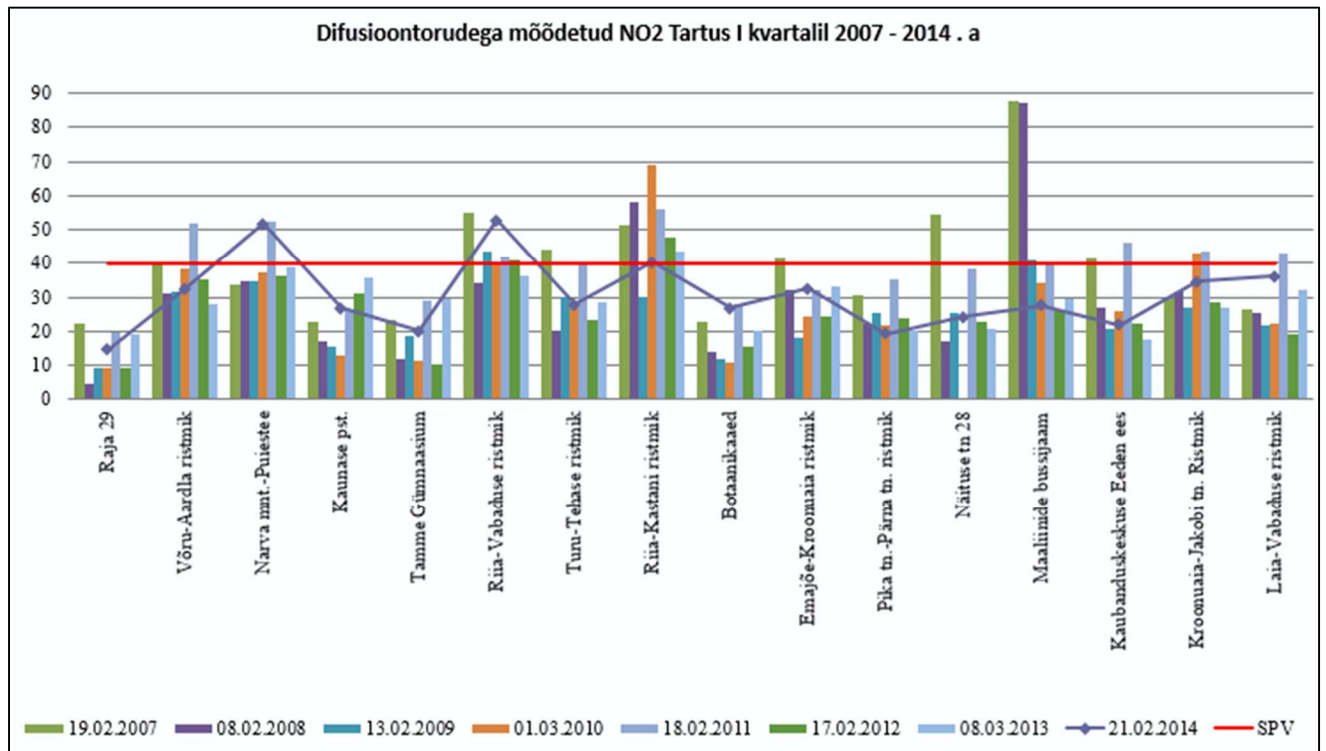
**Joonis 2.** Tartu linna 2014. aasta välisõhu saasteaine NO<sub>2</sub> kontsentratsioonid I, II, III ja IV kvartalis, 2014. aasta keskmine x ja vastavus KKM määrusele nr. 43

2014. aasta mõõtmistulemusi ja aastate 2007-2014 kvartaalseid välisõhu saasteaine NO<sub>2</sub> kontsentratsioone illustreerivad joonis 3 - joonis 7, kus SPV tähistab saastatuse taseme kalendriaasta keskmist piirväärtust SPV= 40 µg/m<sup>3</sup>. Joonisel 8 on toodud aastakeskmised NO<sub>2</sub> kontsentratsioonid aastatel 2007-2014.

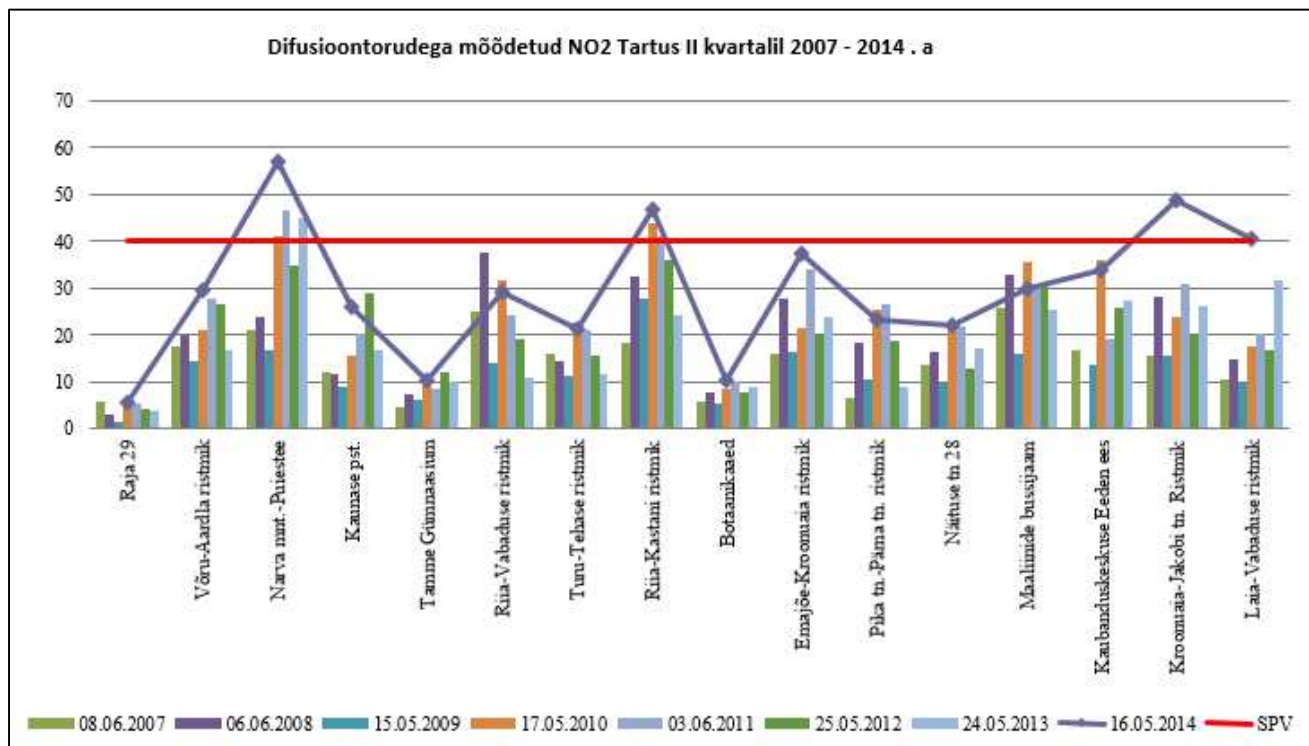
**Joonis 3. Difusioonitorudega mõõdetud NO<sub>2</sub> Tartus 2014. aastal**



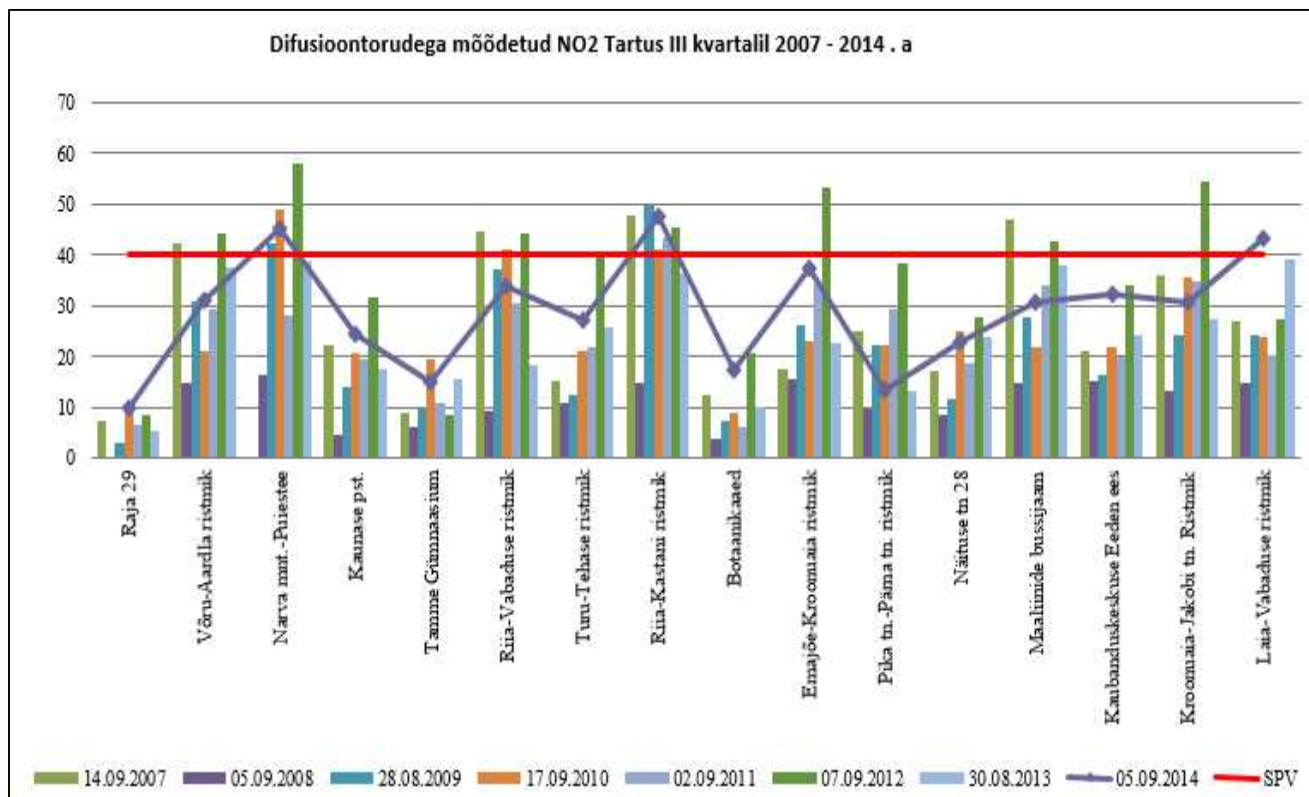
Joonis 4. Difusioonitorudega mõõdetud NO<sub>2</sub> Tartus I kvartalis 2007-2014.a.



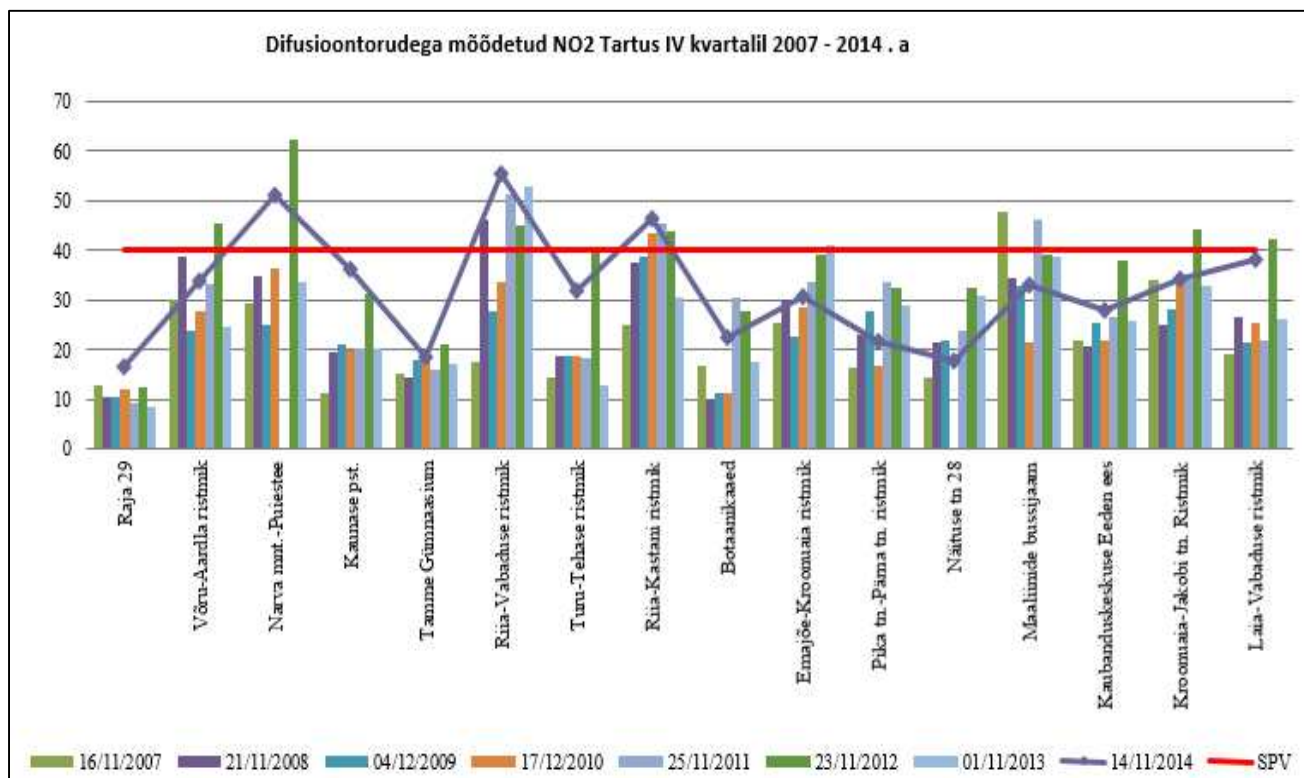
Joonis 5. Difusioontorudega mõõdetud NO<sub>2</sub> Tartus II kvartalis 2007-2014.a.



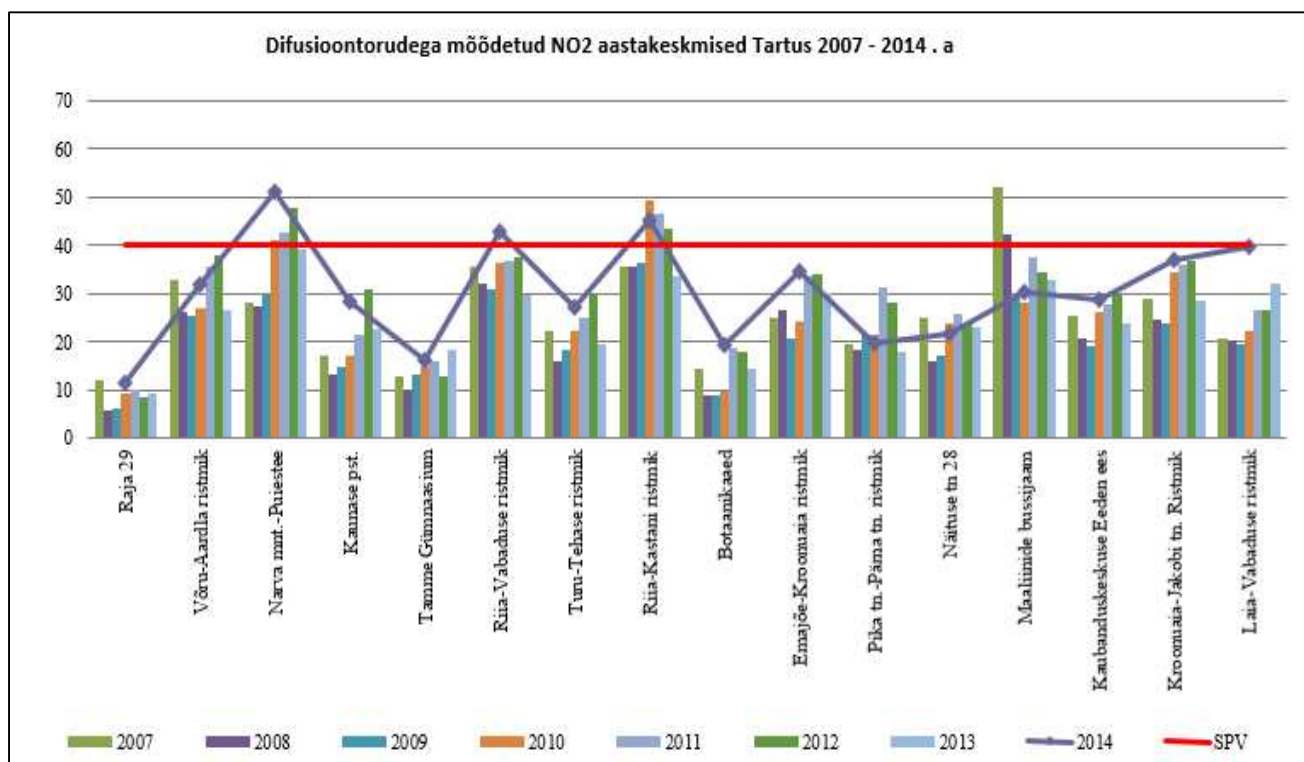
Joonis 6. Difusioontorudega mõõdetud NO<sub>2</sub> Tartus III kvartalis 2007-2014.a.



**Joonis 7. Difusioonitorudega mõõdetud NO<sub>2</sub> Tartus IV kvartalis 2007-2014.a.**



**Joonis 8. Difusioonitorudega mõõdetud NO<sub>2</sub> Tartus, aastakeskmised kontsentratsioonid 2007-2014.a.**



## 6. Tulemustest

2014. aastal mõõdeti NO<sub>2</sub> kontsentratsiooni kord kvartalis kuuteistkümnes proovivõtukohas paralleelsete difusioontorudega. 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.

2014. aastal ületasid lubatud kalendriaasta keskmist piirväärtust Narva mnt.-Puiestee ristmik ( $51.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Riia-Vabaduse ristmik ( $42.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) ja Riia-Kastani ristmik ( $45.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Narva mnt.-Puiestee ristmikul oli NO<sub>2</sub> sisaldus igas kvartalis üle piirväärtuse (tulemused vahemikus  $45.1 - 57.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Riia-Vabaduse ristmikul oli NO<sub>2</sub> sisaldus II ja III kvartalis alla piirväärtust (vastavalt  $29.2$  ja  $33.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), I ja IV kvartalis olid tulemused üle piirväärtuse (vastavalt  $52.9$  ja  $55.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Riia-Kastani ristmikul oli NO<sub>2</sub> sisaldus igas kvartalis üle piirväärtuse (tulemused vahemikus  $40.4 - 47.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Nimetatud määruse järgi on lämmastikdioksiidiga saastatuse korral taimestiku ja ökosüsteemide kaitseks rakendatav saastatuse kalendriaasta keskmine kriitiline tase  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . 2014. aasta keskmiste NO<sub>2</sub> kontsentratsioonide järgi ületasid kriitilist taset lisaks eelpoolnimetatud mõõtekohtadele ka Võru-Aardla ristmik ( $31.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Emajõe-Kroonuaia ristmik ( $34.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Maaliinide bussijaam ( $30.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Kroonuaia-Jakobi ristmik ( $37.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) ja Laia-Vabaduse ristmik ( $39.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Aasta keskmiste NO<sub>2</sub> kontsentratsioonide järgi oli 2014. aastal puhtama õhuga proovivõtukohtad Raja tn. ( $11.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Tamme Gümnaasium ( $16.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Botaanikaaed ( $19.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) ja Pika tn.-Pärna tn. ristmik ( $19.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

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