

Välisõhu saasteaine NO₂ mõõdistused difusioontorudega 2017.a I, II, III ja IV kvartalis

Tartu 2017

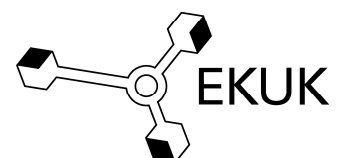
Lepingu nr: KH-085
Tööde algus: 04.01.2017
Tööde lõpp: 12.12.2017

Kinnitas:

Hille Allemann
Tartu osakonna juhataja

Aruande koostajad:

Merike Hindrikson
peaspetsialist



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	17
7. Kirjandus	18

1. Sissejuhatus

Vastavalt Tartu Linnavalitsuse linnamajanduse osakonna ja OÜ Eesti Keskkonnauuringute Keskuse 4. jaanuaril 2017. 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 (NO_2) 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 ($\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$);

D_{12} on difusioonikoefitsient gaasile 1 läbi gaasi 2 (cm^2/s);

c_1 on difundeeruva gaasi kontsentratsioon (mol/cm^3);

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^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.

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

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.

2.3. Eksperimentaalne osa

2.3.1. Palmesi toru

Palmesi toru koosneb ~7 cm pikkusest akrüültorust, 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 ümbritsevast õhust, 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 osa deioniseeritud 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.

OÜ 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 kasutatud deioniseeritud 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

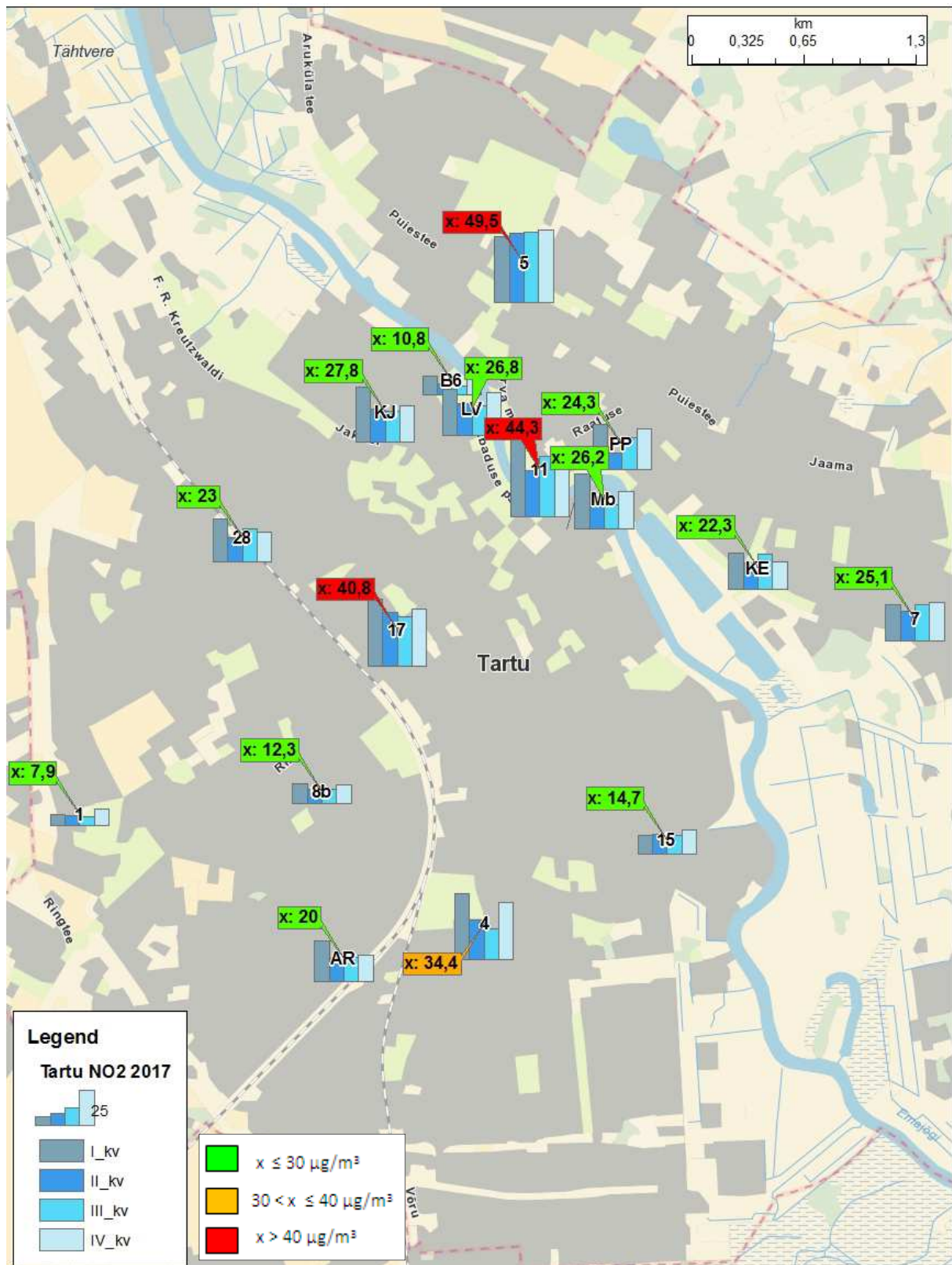
Tartu linna 2017. aasta välisõhu saasteaine NO₂ kontsentratsioonid kvartalite kaupa on toodud tabelis 1.

Tabel 1. Mõõtmistulemuste koondtabel, NO₂ µg/m³

		I kvartal 10.03.17 – 24.03.17	II kvartal 11.05.17 – 25.05.17	III kvartal 18.08.17 – 01.09.17	IV kvartal 15.11.17 – 29.11.17
1	Raja 29	7,7	6,5	5,6	11,8
8b	Tamme Gümnaasium	14,4	10,9	10,6	13,4
7	Kaunase pst.	25,9	21,5	25,7	27,3
11	Riia – Vabaduse pst. ristmik	63,3	32,6	42,7	38,7
17	Riia – Kastani ristmik	48,1	38,3	35,7	41,0
AR	Aardla-Raudtee ristmik	28,6	16,4	16,8	18,2
B6	Botaanikaaed	12,9	7,5	6,0	16,6
15	Turu – Tehase ristmik	13,3	14,7	13,6	17,3
5	Narva mnt. – Puiestee ristmik	46,9	49,2	50,1	51,7
4	Võru – Aardla ristmik	47,2	28,0	21,5	40,8
28	Näituse tn. 28	30,2	17,1	23,4	21,2
PP	Pikk tn. – Pärna tn. ristmik	32,2	12,2	23,2	29,4
Mb	Maaliinide bussijaam	38,9	21,8	17,2	26,9
KE	Kaubanduskeskuse Eeden ees	25,8	18,9	25,1	19,2
KJ	Kroonuaia-Jakobi tn. ristmik	39,1	23,4	22,4	26,3
LV	Laia-Vabaduse ristmik	33,0	22,9	21,1	30,1

01.01.2017 kehtetuks tunnistatud keskkonnaministri määruse nr. 43 “Välisõhu saastatuse taseme piir- ja sihtväärtused, saasteaine sisalduse muud piirnormid ning nende saavutamise tähtsajad“ järgi oli 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 $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Kuna uut määrust ei ole vastu võetud, siis hinnatakse tulemusi samade piirväärtuste alusel.

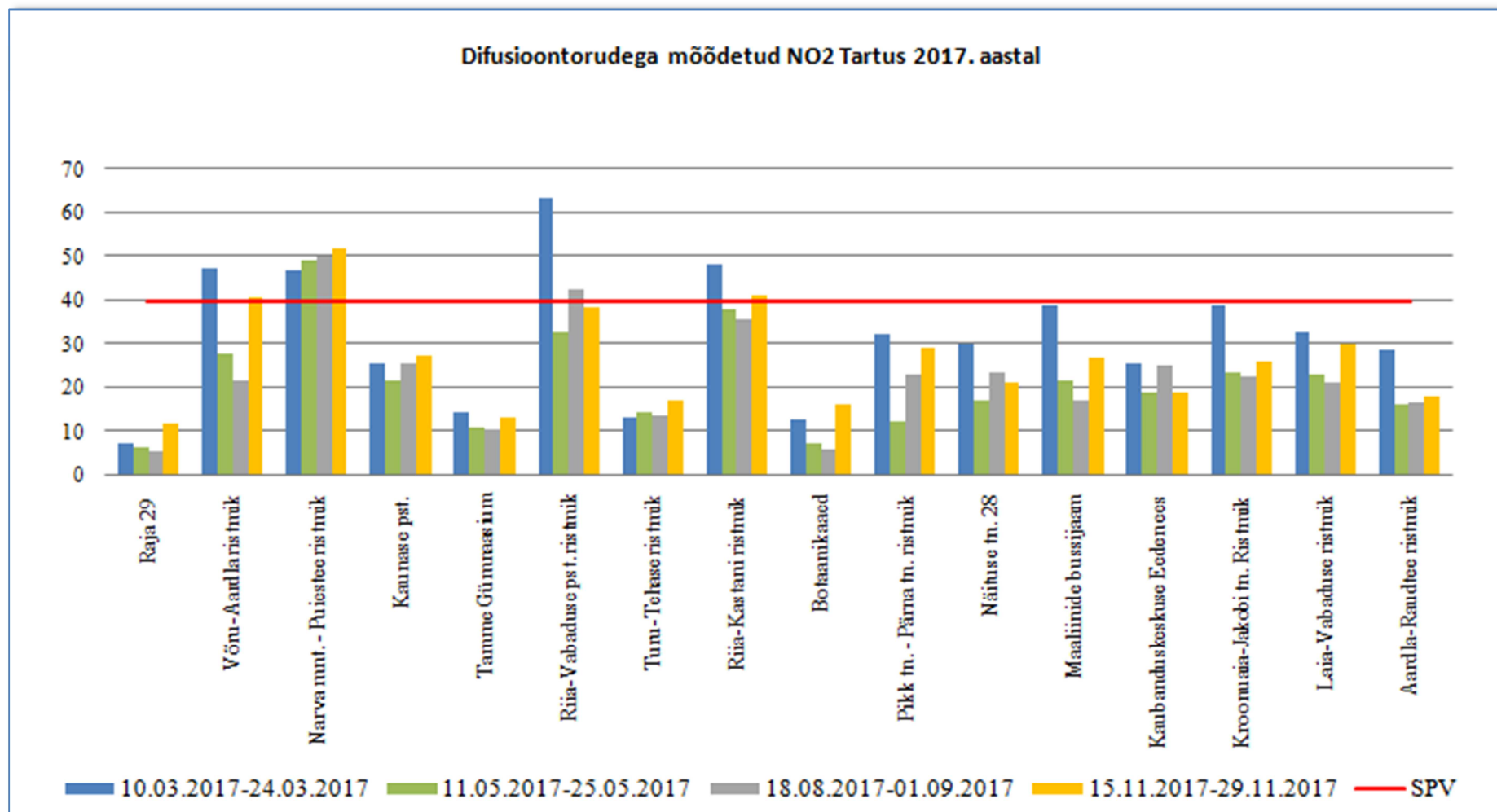
2017. aasta I, II, III ja IV kvartali välisõhu saasteaine NO₂ kontsentratsioonide tulpdiaграмmid ja 2017. aasta keskmine (x) on toodud joonisel 2, kus keskmine on tähistatud järgmiselt: rohelisega, kui $x \leq 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$, oranžiga, kui $30 < x \leq 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ja punasega, kui $x > 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$.



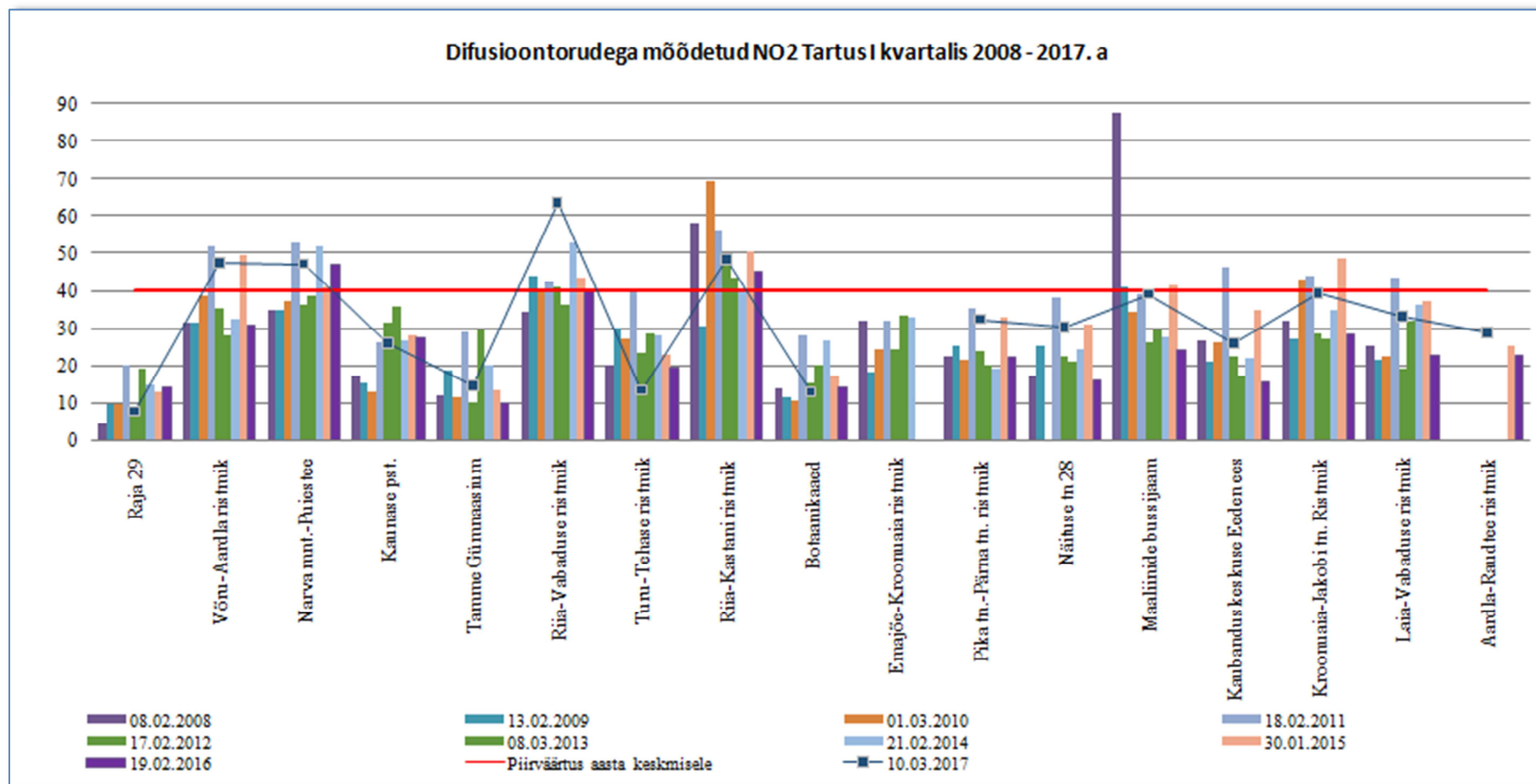
Joonis 2. Tartu linna 2017. aasta välisõhu saasteaine NO₂ kontsentratsioonid I, II, III ja IV kvartalis, 2017. aasta keskmine x (Nr diagrammil on seirejaama number)

2017. aasta mõõtmistulemusi ja aastate 2008-2017 kvartaalseid välisõhu saasteaine NO₂ kontsentratsioone illustreerivad joonised 3-7, kus SPV tähistab saastatuse taseme kalendriaasta keskmist piirväärtust SPV= 40 µg/m³. Joonisel 8 on toodud aastakeskmised NO₂ kontsentratsioonid aastatel 2008-2017. Lepingu järgselt võetakse alates 2015. aastast Emajõe-Kroonuaia ristmiku proovipunkti asemel proov Aardla-Raudtee ristmikul.

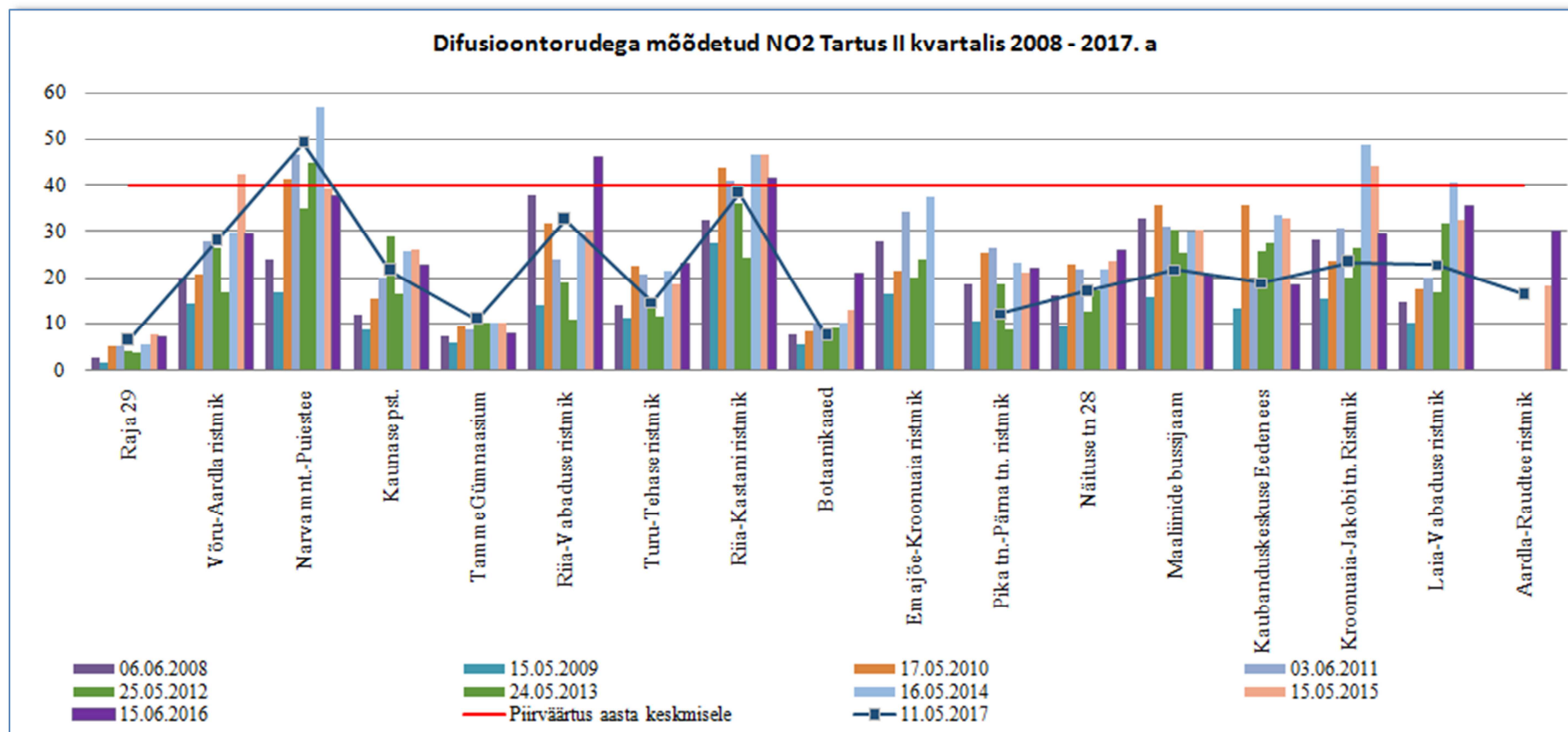
Joonis 3. Difusioonitorudega mõõdetud NO₂ Tartus 2017. aastal



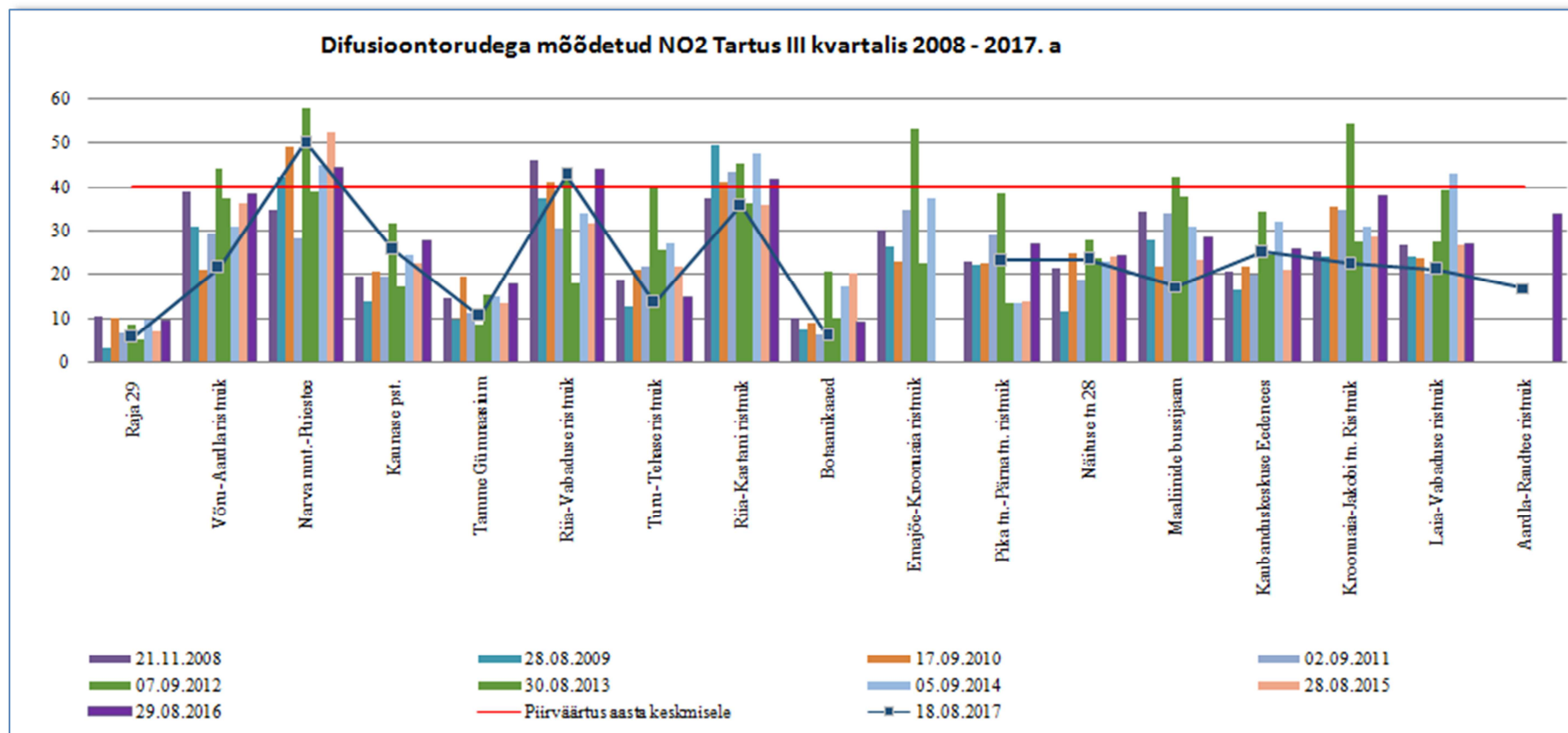
Joonis 4. Difusioontorudega mõõdetud NO₂ Tartus I kvartalis 2008-2017. a.



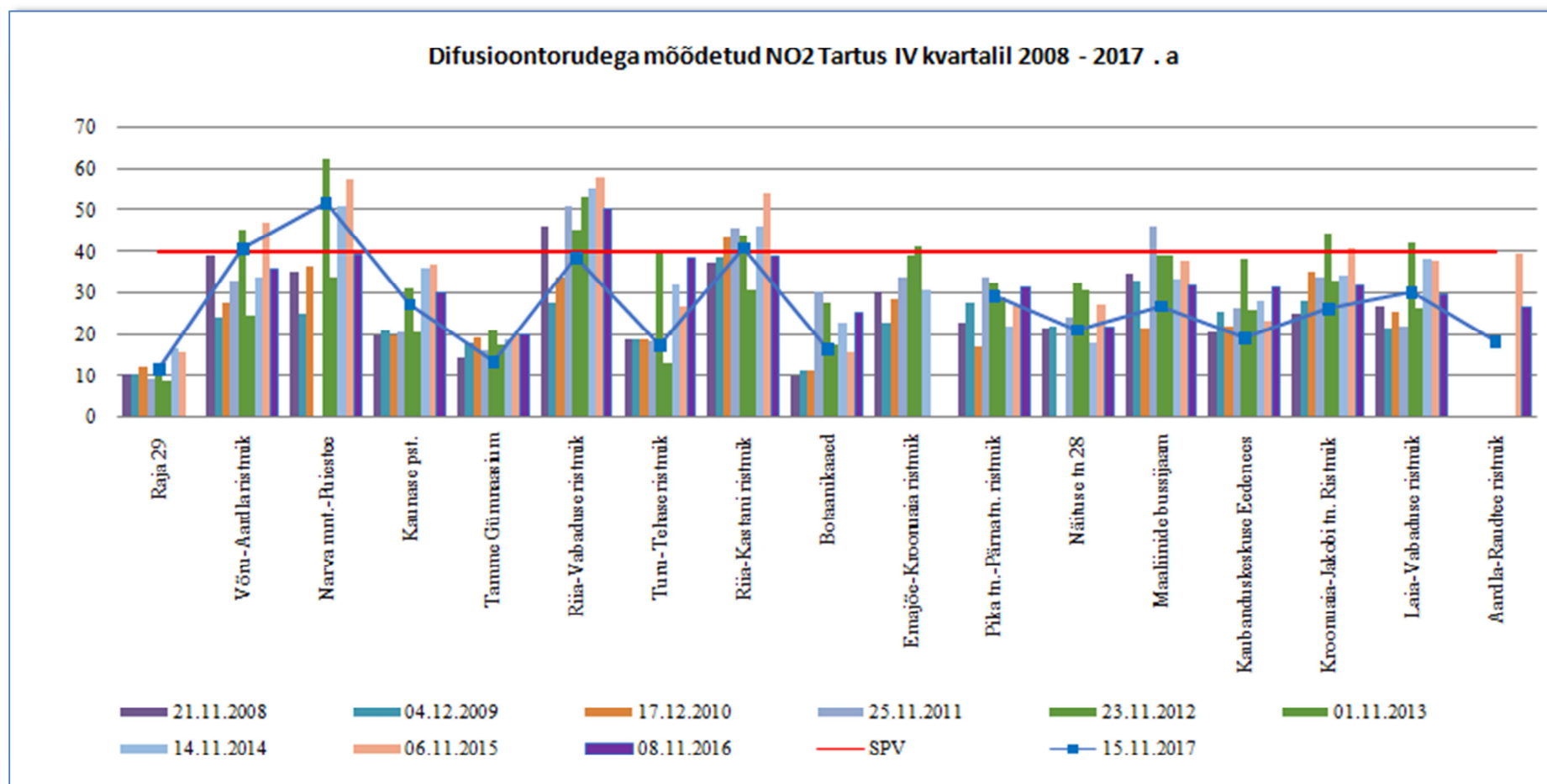
Joonis 5. Difusioonitorudega mõõdetud NO₂ Tartus II kvartalis 2008-2017. a.



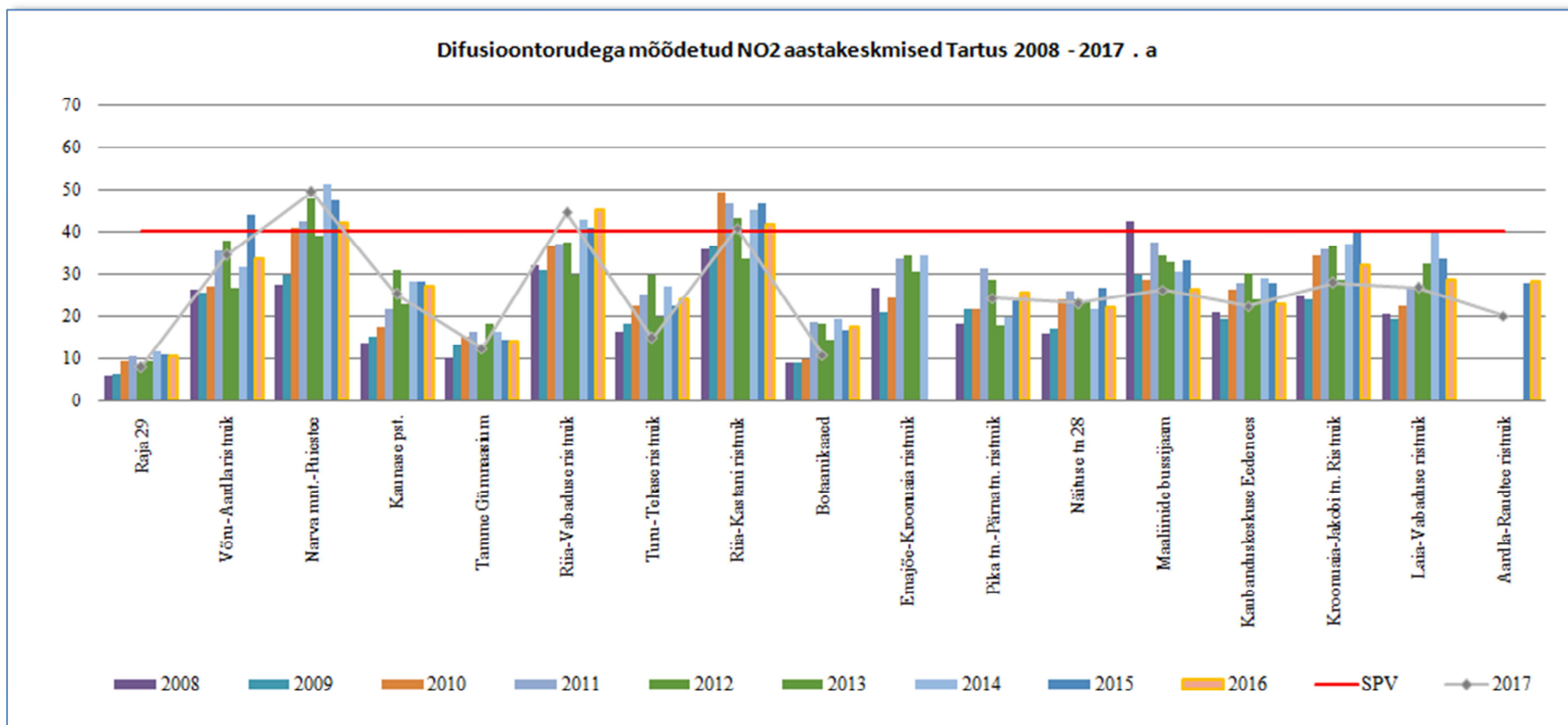
Joonis 6. Difusioonitorudega mõõdetud NO₂ Tartus III kvartalis 2008-2017. a.



Joonis 7. Difusioonitorudega mõõdetud NO₂ Tartus IV kvartalis 2008-2017. a.



Joonis 8. Difusioonitorudega mõõdetud NO₂ Tartus, aastakeskmised kontsentratsioonid 2008-2017.a.



6. Tulemustest

2017. aastal mõõdeti NO₂ kontsentratsiooni kord kvartalis kuuteistkümnes proovivõtukohtas kahe paralleelse difusioontoruga. 01.01.2017 kehtinud määruises toodud Inimese tervise kaitseks rakendatav lämmastikdioksiidiga saastatuse taseme kalendriaasta keskmine piirväärtus on SPV_a= 40 µg/m³ ning piirväärtust ei tohtinud ületada välisõhu kvaliteedi pideva seire korral rohkem kui 3 korda kalendriaasta jooksul.

2017. aastal ületasid lubatud kalendriaasta keskmist piirväärtust Narva mnt.-Puiestee ristmiku (49.5 µg/m³), Riia-Vabaduse ristmiku (44.3 µg/m³) ja Riia-Kastani ristmiku (40.8 µg/m³) aasta keskmised NO₂ kontsentratsioonid.

Narva mnt.-Puiestee ristmikul oli NO₂ sisaldus igas kvartalis üle piirväärtuse (tulemused vahemikus 46.9 – 51.7 µg/m³).

Riia-Vabaduse ristmikul oli NO₂ sisaldus I ja III kvartalis üle piirväärtuse (tulemused vastavalt 63.3 ja 42.7 µg/m³) ning II ja IV kvartalis oli tulemus alla piirväärtust 40 µg/m³ (vastavalt 32.6 ja 38.7 µg/m³).

Riia-Kastani ristmikul oli NO₂ sisaldus I ja IV kvartalis üle piirväärtuse (vastavalt 48.1 ja 41.0 µg/m³) ning II ja III kvartalis alla piirväärtust (vastavalt 38.3 ja 35.7 µg/m³),

Eelpoolnimetatud määruise järgi oli lämmastikdioksiidiga saastatuse korral taimestiku ja ökosüsteemide kaitseks rakendatav saastatuse kalendriaasta keskmine kriitiline tase 30 µg/m³. 2017. aasta keskmiste NO₂ kontsentratsioonide järgi ületas kriitilist taset lisaks eelpoolnimetatud mõõtekohtadele ka Võru-Aardla ristmik (34.4 µg/m³).

Aasta keskmiste NO₂ kontsentratsioonide järgi olid 2017. aastal puhtama õhuga, sarnaselt eelnevatele aastatele proovivõtukohtad Raja tn. (7.9 µg/m³), Tamme Gümnaasium (12.3 µg/m³) ja Botaanikaaed (10.8 µg/m³).

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 määriyksessä". YTV Helsinki
1992