

Välisõhu saasteaine NO₂
mõõdistused
difusioontorudega 2019.a
I, II, III ja IV kvartalis

Tartu 2019

Lepingu nr: KH-113
Tööde algus: 09.01.2019
Tööde lõpp: 06.12.2019

Kinnitas:

Hille Allemann
Tartu osakonna juhataja



Aruande koostajad:

Kaiti Ojamaa
keemik



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 [1]	4
2.3.2. Ettevalmistus proovivõtuks	4
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 9. jaanuaril 2019. 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 aruande punkt 4.

2. Ülevaade metoodikast

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 [1]

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 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 – NO₂⁻ kontsentratsioon [nmol/ml]) leitakse proovivõrele kogunud NO₂⁻ kontsentratsioon.

Tulemus arvutatakse samal proovikohal olnud difusioontorude mõõtmistulemuste keskmisena.

3. Kasutatud aparatuur ja vahendid

Elektronkaal Mettler Toledo täpsus 0.1mg kalibreeritud 07.02.2018 AS Metrosert poolt.
Spektrofotomeeter Jenway 6405 UV/VIS kalibreeritud 13.02.2018 AS Metrosert poolt.

OÜ Eesti Keskkonnauuringute Keskuse kvaliteedisüsteemi nõuetele vastavalt tuleb spektrofotomeetreid kalibreerida kahe aasta tagant. Järgmine kalibreerimise tähtaeg on veebruaris 2020. aastal.

Kasutatud reaktiivid vastavad nõudele "analüüsipuhas". Analüüsil on kasutatud deioniseeritud vett.

4. Ülevaade mõõtmiskohtadest

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



Joonis 1. Proovivõtukohtad Tartu linna skeemil

5. Mõõtmistulemused

Tartu linna 2019. aasta välisõhu saasteaine NO₂ kontsentratsioonid kvartalite kaupa ning aasta keskmine on toodud tabelis 1.

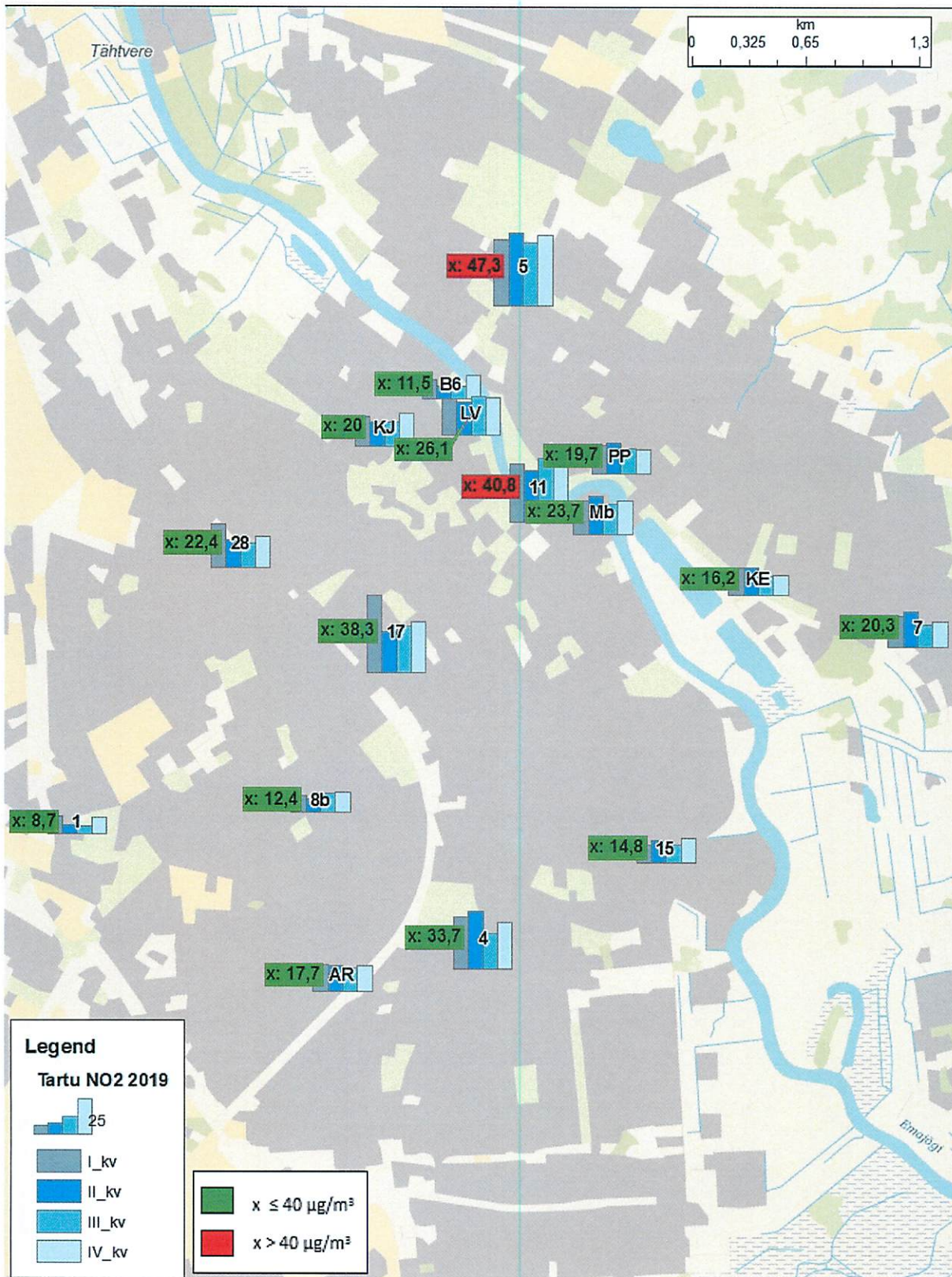
Tabel 1. Mõõtmistulemuste koondtabel, NO₂ µg/m³

		I kvartal 08.02.19 – 22.02.19	II kvartal 17.05.19 – 11.05.19	III kvartal 26.08.19 – 10.09.19	IV kvartal 15.11.19 – 29.11.19	Aasta keskmine
1	Raja 29	12,3	6,3	4,9	11,4	8,7
8b	Tamme Gümnaasium	11,8	9,7	13,6	14,3	12,4
7	Kaunase pst.	22,1	24,8	16,0	18,3	20,3
11	Riia – Vabaduse pst. ristmik	40,8	36,0	45,0	41,5	40,8
17	Riia – Kastani ristmik	54,9	28,9	33,3	36,1	38,3
AR	Aardla-Raudtee ristmik	18,9	17,8	16,3	17,8	17,7
B6	Botaanikaaed	12,9	8,6	8,2	16,4	11,5
15	Turu – Tehase ristmik	13,0	15,7	13,1	17,3	14,8
5	Narva mnt. – Puiestee ristmik	45,7	50,6	43,5	49,3	47,3
4	Võru – Aardla ristmik	36,9	40,5	24,6	32,6	33,7
28	Näituse tn. 28	30,8	19,3	17,2	22,1	22,4
PP	Pikk tn. – Pärna tn. ristmik	21,0	22,3	18,0*	17,6	19,7
Mb	Maaliinide bussijaam	23,2	27,0	21,2	23,4	23,7
KE	Kaubanduskeskuse Eeden ees	19,0	19,0	12,7	13,9	16,2
KJ	Kroonuaia-Jakobi tn. ristmik	21,6	17,6	17,2	23,4	20,0
LV	Laija-Vabaduse ristmik	26,2	23,7	27,9	26,6	26,1

* proovivõtuaeg 10.09.2019 – 25.09.2019

Keskkonnaministri 27.12.2016 vastu võetud määruse nr. 75 “Õhukvaliteedi piir- ja sihtväärtused, õhukvaliteedi muud piirnormid ning õhukvaliteedi hindamiskiirid“ järgi on lämmastikdioksiidile kehtestatud aastane piirväärtus 40 µg/m³, kusjuures aastas ei ole lubatud ühtegi piirväärtuse ületamist.

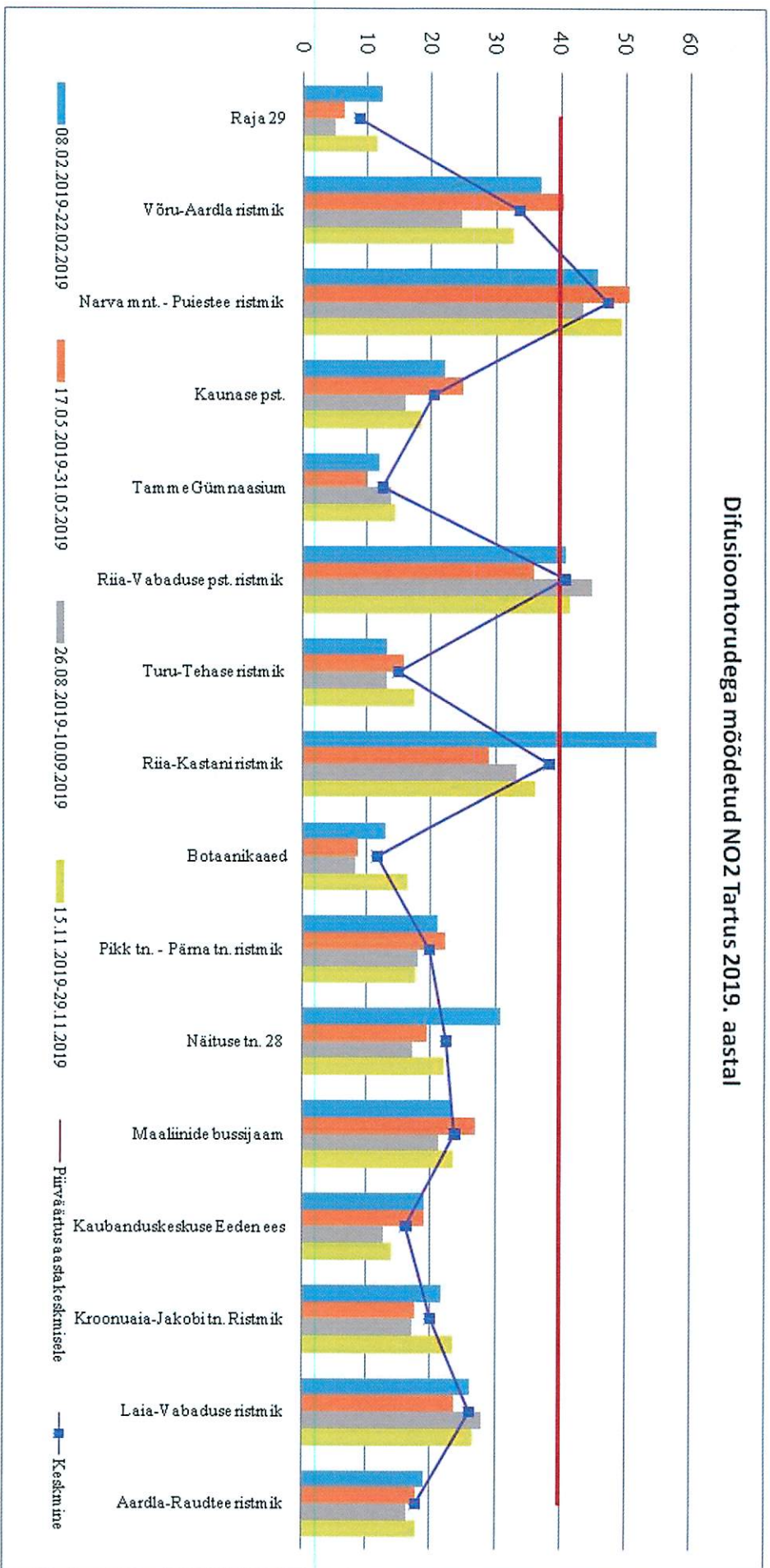
2019. aasta I, II, III ja IV kvartali välisõhu saasteaine NO₂ kontsentratsioonide tulpdiaграмmid ja 2019. aasta keskmine (x) on toodud joonisel 2, kus keskmine on tähistatud rohelisega, kui $x \leq 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ning punasega, kui $x > 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$.



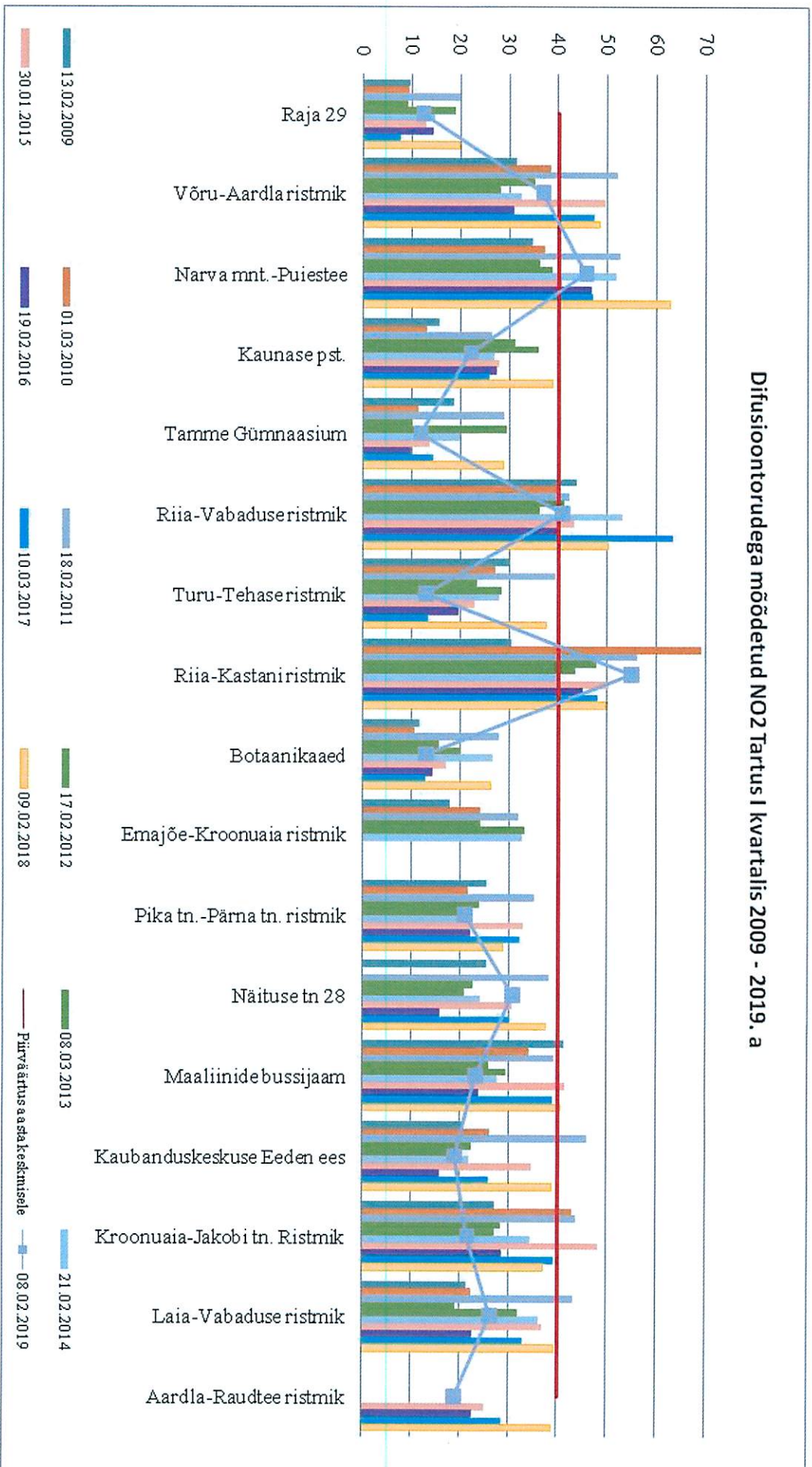
Joonis 2. Tartu linna 2019. aasta välisõhu saasteaine NO₂ kontsentratsioonid I, II, III ja IV kvartalis, 2019. aasta keskmine x (Nr diagrammil on seirejaama tähis)

2019. aasta mõõtmistulemusi ja aastate 2009-2019 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 2009-2019. Lepingu järgselt võetakse alates 2015. aastast Emajõe-Kroonuaia ristmiku proovipunkti asemel proov Aardla-Raudtee ristmikul.

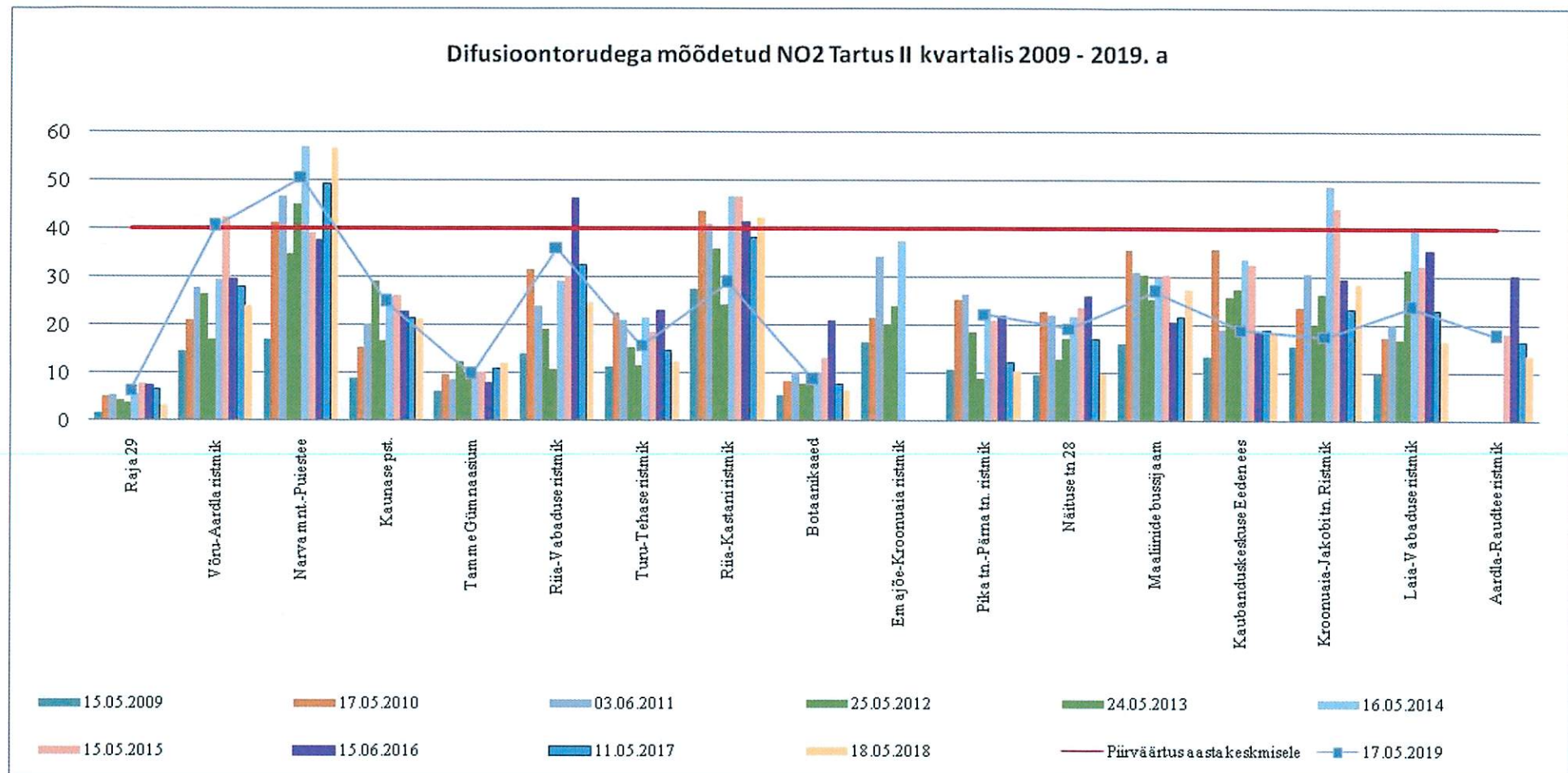
Joonis 3. Difusioonitorudega mõõdetud NO₂ Tartus 2019. aastal



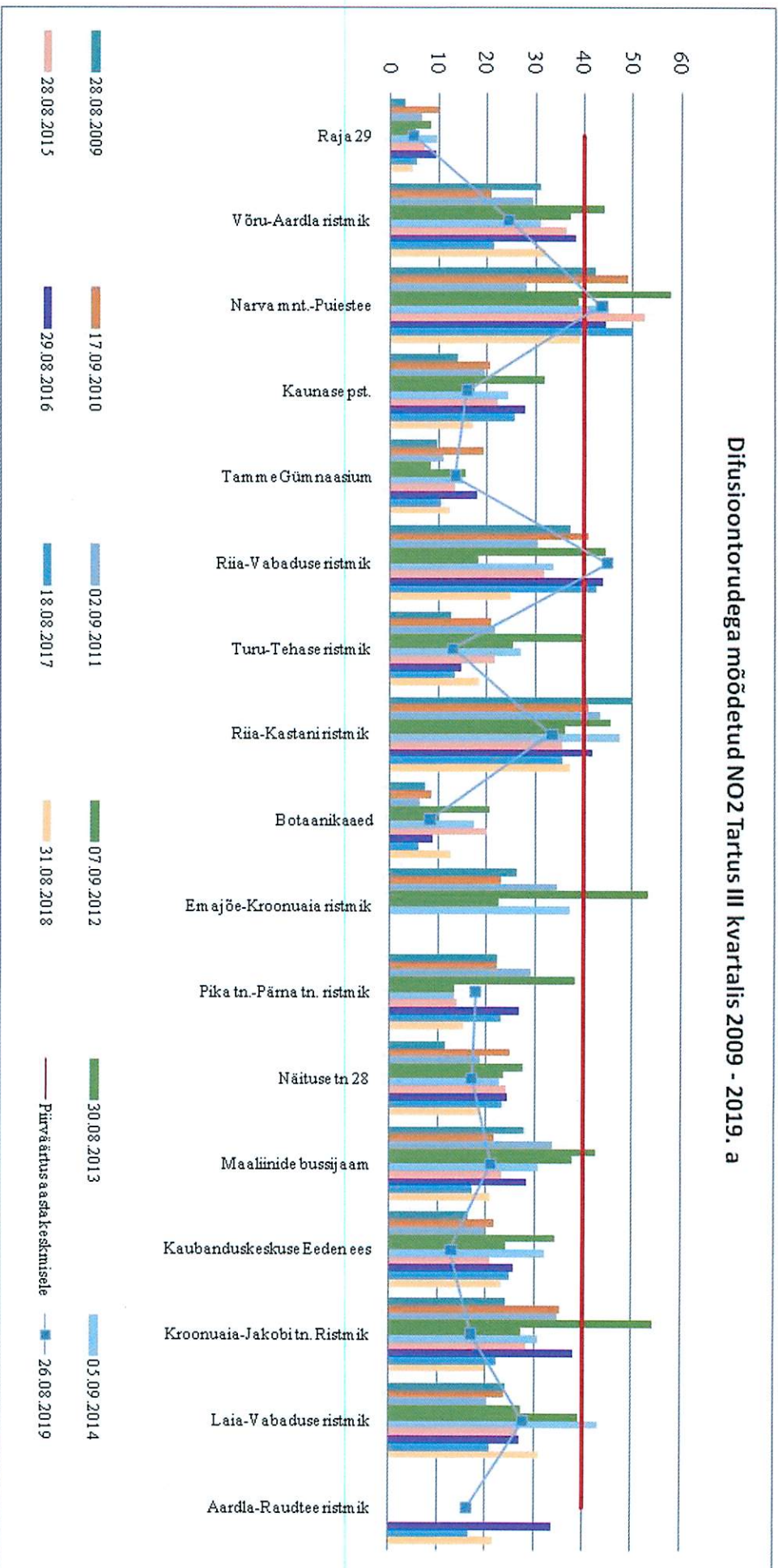
Joonis 4. Difusioonitorudega mõõdetud NO₂ Tartus I kvartalis 2009-2019 a.



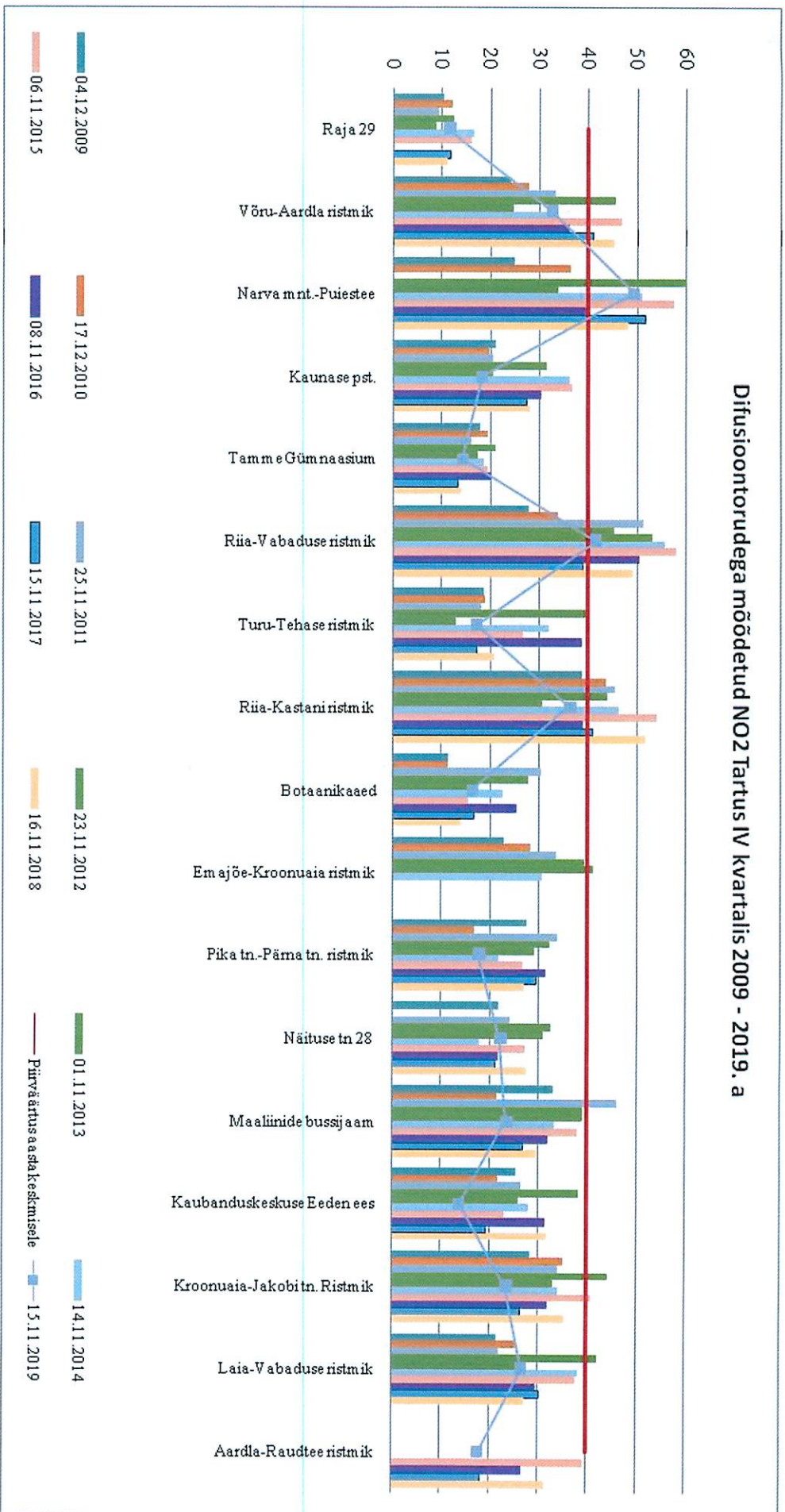
Joonis 5. Difusioonitorudega mõõdetud NO₂ Tartus II kvartalis 2009-2019 a.



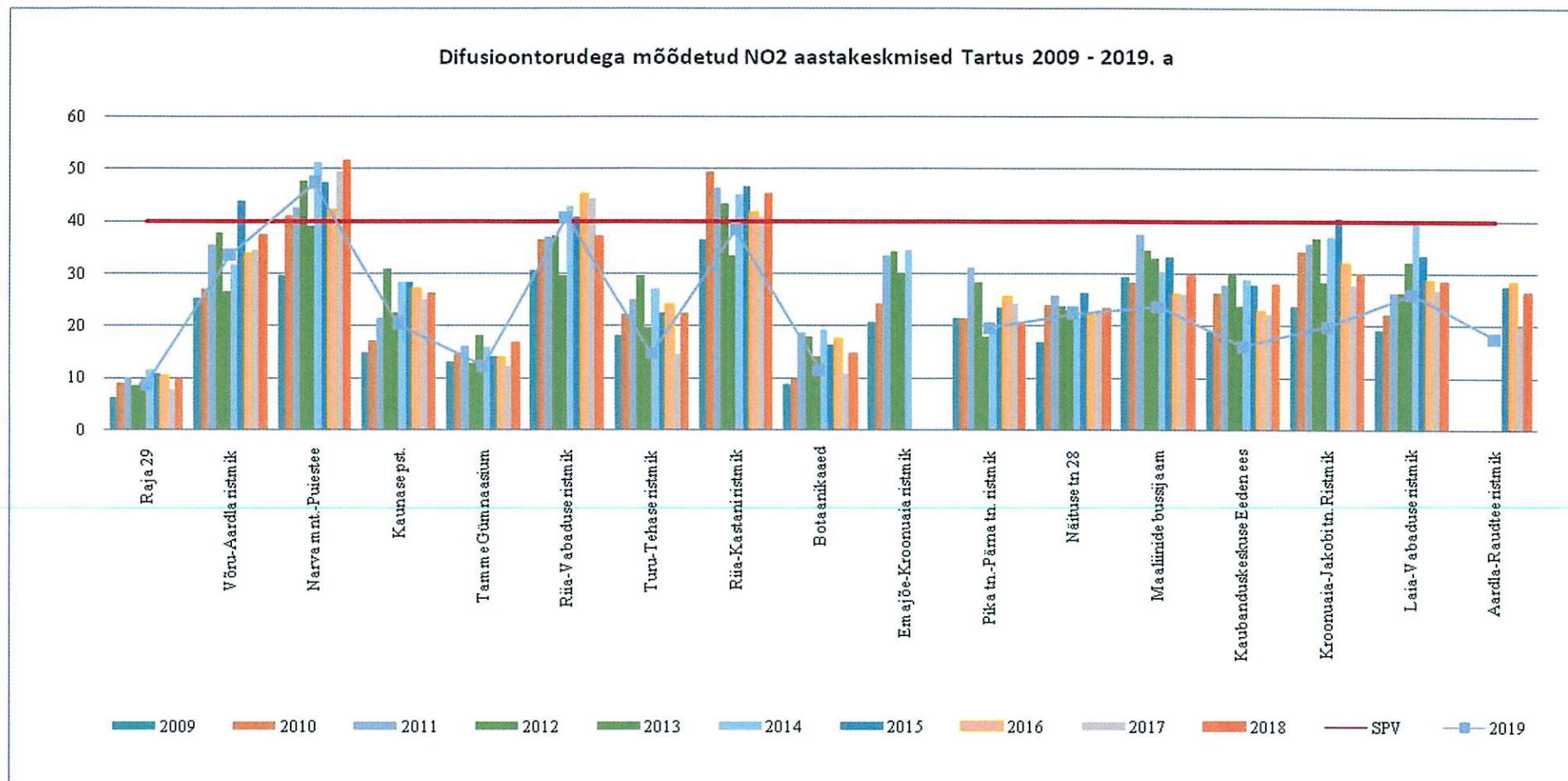
Joonis 6. Difusioonitorudega mõõdetud NO₂ Tartus III kvartalis 2009-2019. a.



Joonis 7. Difusioonitorudega mõõdetud NO₂ Tartus IV kvartalis 2009-2019. a.



Joonis 8. Difusioonitorudega mõõdetud NO₂ Tartus, aastakeskmised kontsentratsioonid 2009-2019.a.



6. Tulemustest

2019. aastal mõõdeti NO₂ kontsentratsiooni kord kvartalis kuueteistkümnes proovivõtukoahas kahe paralleelse difusioonitoruga. Keskkonnaministri 27.12.2016 vastu võetud määruse nr 75 “Õhukvaliteedi piir- ja sihtväärtused, õhukvaliteedi muud piinormid ning õhukvaliteedi hindamiskiirid“ järgi on lämmastikdioksiidi saastatuse taseme kalendriaasta keskmine piirväärtus on $SPV_a = 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ning piirväärtust ei tohi ületada kalendriaasta jooksul mitte ühelgi korral.

2019. aastal ületasid kalendriaasta lubatud keskmist piirväärtust Narva mnt.-Puiestee ristmiku ($47.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ja Riia-Vabaduse pst. ristmiku ($40.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) aasta keskmised NO₂ kontsentratsioonid.

Narva mnt.-Puiestee ristmikul olid NO₂ kontsentratsioonid üle piirväärtuse igas kvartalis (tulemused vahemikus $43.5 - 50.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Riia-Vabaduse pst. ristmikul oli NO₂ sisaldus II kvartalis alla piirväärtust ($36.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ning I, III ja IV kvartalis üle piirväärtuse (tulemused vahemikus $40.8 - 45.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Kuna piirväärtust ei tohi ületada kalendriaasta jooksul mitte ühtegi korda, siis lisaks nimetatud proovivõtukohtadele esines piirväärtusest kõrgemaid lämmastikdioksiidi tulemusi järgmistes proovivõtukohtades: Võru-Aardla ristmik (II kvartalil $40.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ja Riia-Kastani ristmik (I kvartalil $54.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Aasta keskmiste NO₂ kontsentratsioonide järgi olid 2019. aastal puhtama õhuga, sarnaselt eelnevatele aastatele, proovivõtukohtad Raja tn. ($8.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Botaanikaaed ($11.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ja Tamme Gümnaasium ($12.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

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