OÜ Eesti Keskkonnauuringute Keskus

Välisõhu saasteaine NO_2 mõõdistused difusioontorudega 2022. a I, II, III ja IV kvartalis

Tartu 2022

Kesklabor
Central Lab

OÜ Eesti Keskkonnauuringute Keskus

Välisõhu saasteaine NO_2 mõõdistused difusioontorudega 2022.a I, II, III ja IV kvartalis

Tartu 2022

Lepingu nr: KH-142
Tööde algus: 07.01.2022
Tööde lõpp: 07.12.2022

Kinnitas:

Hille Allemann
Tartu osakonna juhataja

Aruande koostajad:

Scheila Schulz
keemik

Merike Hindrikson
peaspetsialist

EKUK

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 07. jaanuaril 2022. 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 (mol/cm^{2}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.

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

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

Kalibratsioonigraafiku abil leitakse absorbeerunud NO_2 kontsentratsioon väljendatuna nmol/ml ja kasutades eelpooltoodud valemeid arvutatakse NO_2 kontsentratsioon õhus väljendatuna $\mu g/m^3$.

2.3. Eksperimentaalne osa

2.3.1. Palmesi toru [1]

Palmesi toru koosneb ~7-8 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 NO_2 väga efektiivselt;
b) omab kõrget viskoossust ja madalat aururõhku, mis teeb võimalikuks katta tahked materjalid stabiilse proovivõtupinnaga;
c) 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. 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 protokolli proovivõtu algusaeg.

Soovitud proovivõtuaja möödumisel kaetakse toruotsad sealsamas proovipaigal korkidega ja fikseeritakse protokolli 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-naftüleendiamiindihüdrokloriid (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

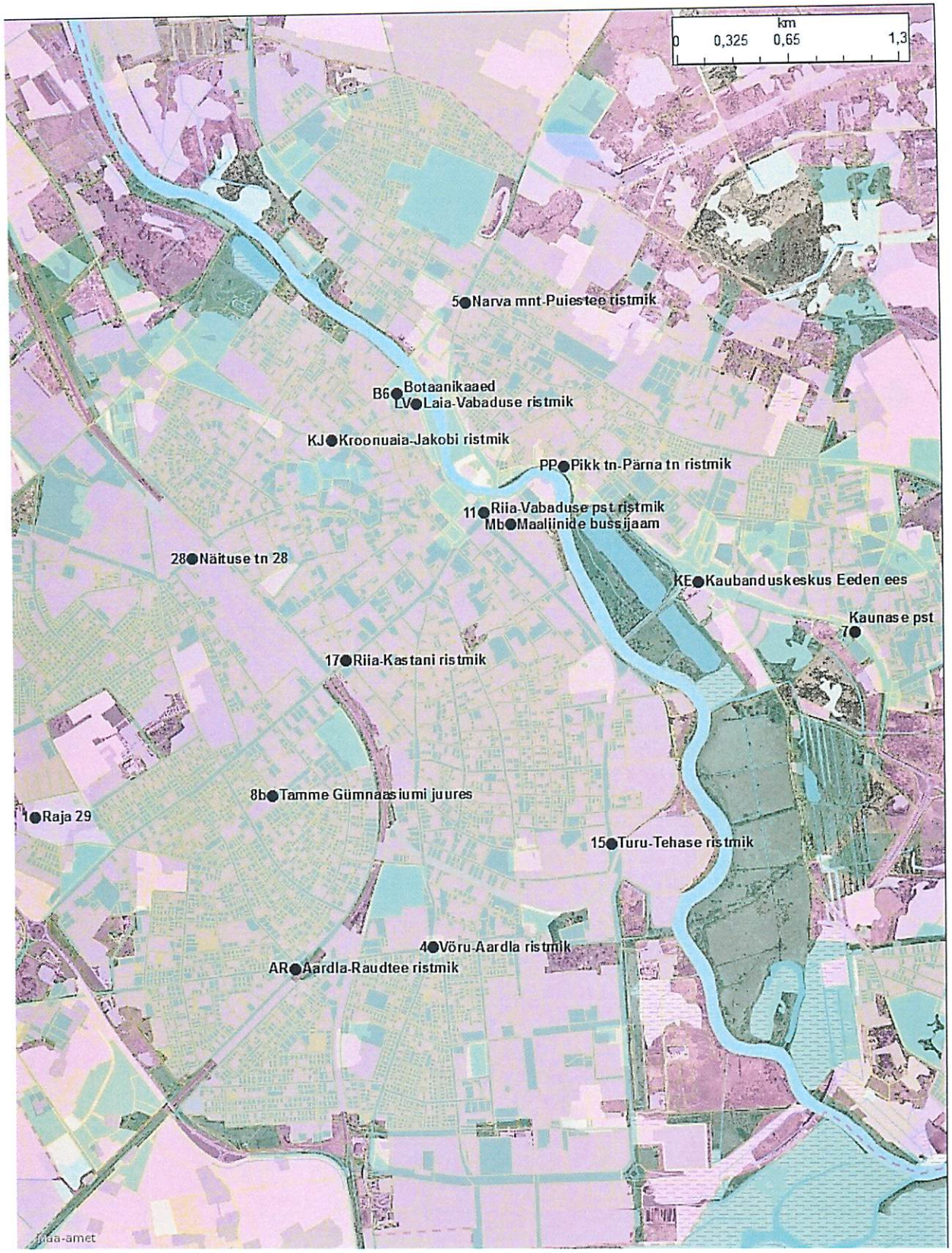
Elektronkaal Mettler Toledo täpsus 0.1mg kalibreeritud 02.02.2022 AS Metrosert poolt. Spektrofotomeeter Jenway 6405 UV/VIS kalibreeritud 28.02.2022 AS Metrosert poolt.

OÜ Eesti Keskkonnauuringute Keskuse kvaliteedisüsteemi nõuetele vastavalt tuleb spektrofotomeetreid kalibreerida kahe aasta tagant. Järgmine kalibreerimise tähtaeg on veebruaris 2024. 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. Proovivõtukohad Tartu linna skeemil

5. Mõõtmistulemused

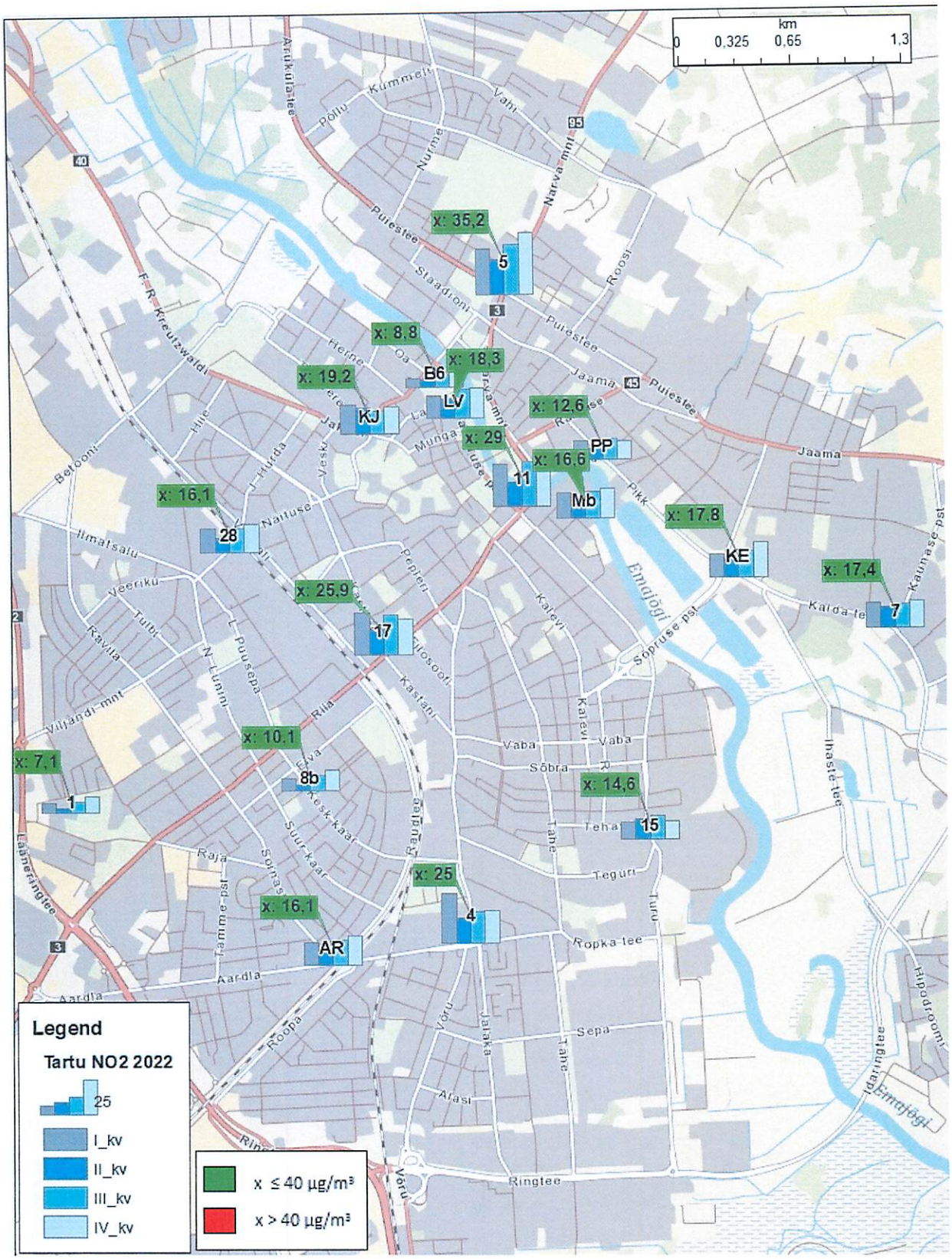
Tartu linna 2022. aasta välisõhu saasteaine NO_2 kontsentratsioonid kvartalite kaupa ning aasta keskmine on toodud tabelis 1.

Tabel 1.Mõõtmistulemuste koondtabel, NO_2 µg/m³

		I kvartal 18.02.22 – 04.03.22	II kvartal 06.05.22 – 20.05.22	III kvartal 09.09.22 – 23.09.22	IV kvartal 18.11.22 – 02.12.22	Aasta keskmine
1	Raja 29	6,7	2,9	7,3	11,6	7,1
8b	Tamme Gümnaasium	9,1	4,5	11,6	15,1	10,1
7	Kaunase pst.	18,0	14,7	17,1	19,6	17,4
11	Riia – Vabaduse pst. ristmik	30,1	17,4	31,7	36,8	29,0
17	Riia – Kastani ristmik	30,4	18,1	28,9	26,0	25,9
AR	Aardla-Raudtee ristmik	16,5	9,0	17,7	21,1	16,1
B6	Botaanikaaed	6,2	5,2	8,1	15,6	8,8
15	Turu – Tehase ristmik	12,4	14,9	17,2	13,7	14,6
5	Narva mnt. – Puiestee ristmik	33,5	25,5	36,9	44,9	35,2
4	Võru – Aardla ristmik	36,1	17,8	22,4	23,5	25,0
28	Näituse tn. 28	17,0	9,7	17,3	20,4	16,1
PP	Pikk tn. – Pärna tn. ristmik	13,4	8,0	15,0	13,9	12,6
Mb	Maaliinide bussijaam	18,3	8,0	18,9	21,1	16,6
KE	Kaubanduskeskuse Eeden ees	16,0	12,0	18,7	24,6	17,8
KJ	Kroonuaia-Jakobi tn. ristmik	21,5	19,0	16,6	19,5	19,2
LV	Laia-Vabaduse ristmik	16,1	13,9	21,4	21,8	18,3

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

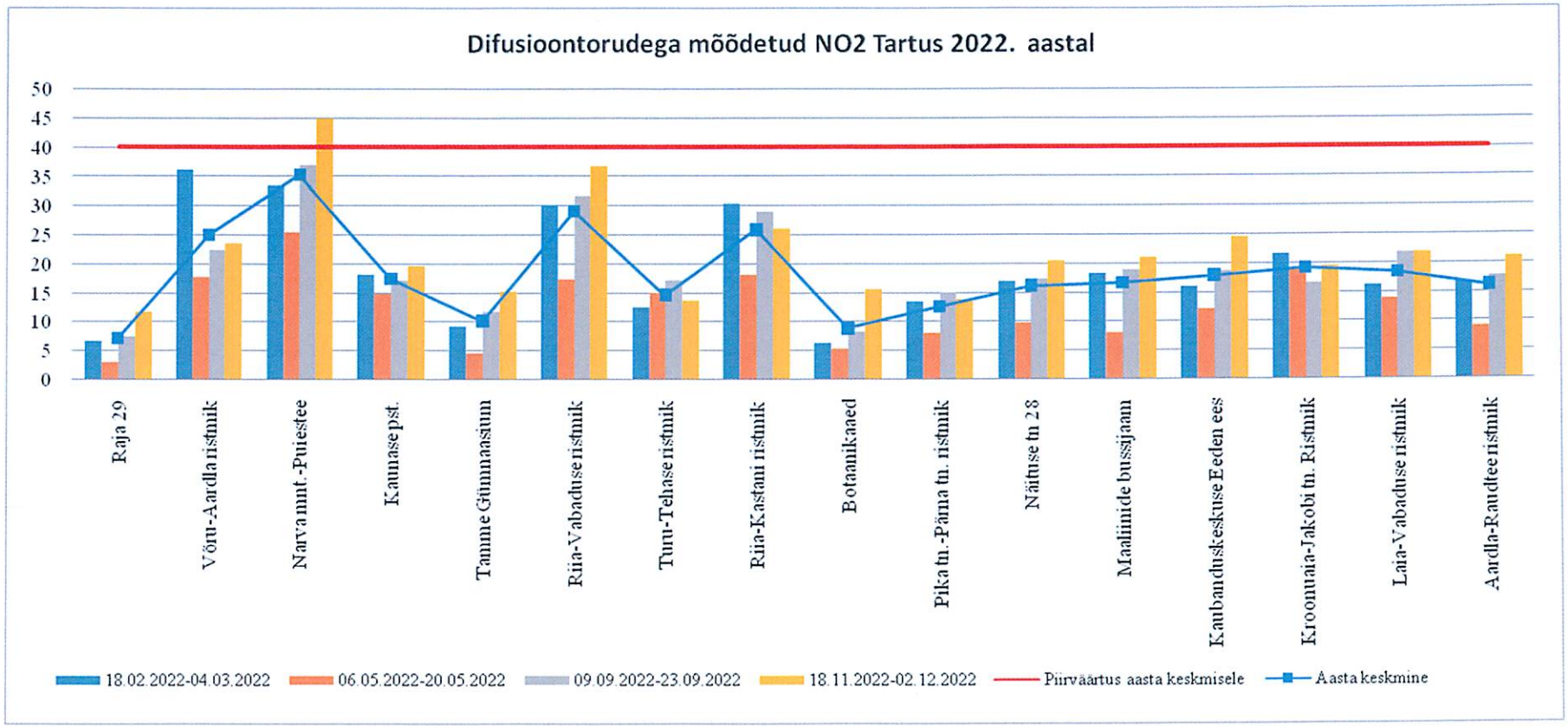
2022. aasta I, II, III ja IV kvartali välisõhu saasteaine NO_2 kontsentratsioonide tulpdiagrammid ja 2022. aasta keskmine (x) on toodud joonisel 2, kus keskmine on tähistatud rohelisega, kui $x \leq 40$ µg/m³ ning punasega, kui $x > 40$ µg/m³.



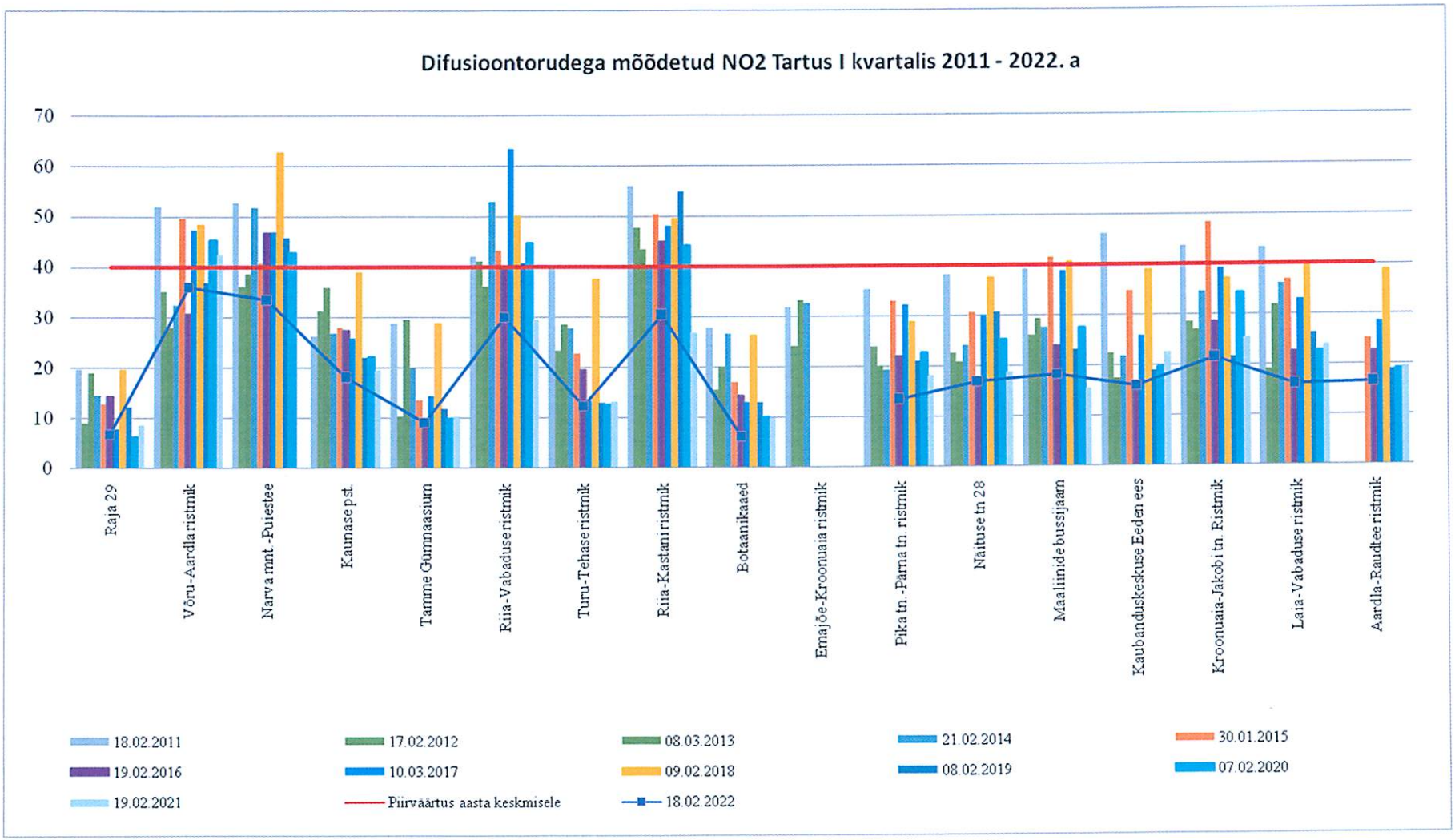
Joonis 2. Tartu linna 2022. aasta välisõhu saasteaine NO_2 kontsentratsioonid I, II, III ja IV kvartalis, 2022. aasta keskmine x (Nr diagrammil on seirejaama tähis)

2022. aasta mõõtmistulemusi ja aastate 2011-2022 kvartaalseid välisõhu saasteaine NO_2 kontsentratsioone illustreerivad joonised 3-7, kus SPV tähistab saastatuse taseme kalendriaasta keskmist piirväärtust SPV = 40 $\mu g/m^3$. Joonisel 8 on toodud aasta keskmised NO_2 kontsentratsioonid aastatel 2011-2022. Lepingu järgselt võetakse alates 2015. aastast Emajõe-Kroonuaia ristmiku proovipunkti asemel proov Aardla-Raudtee ristmikul.

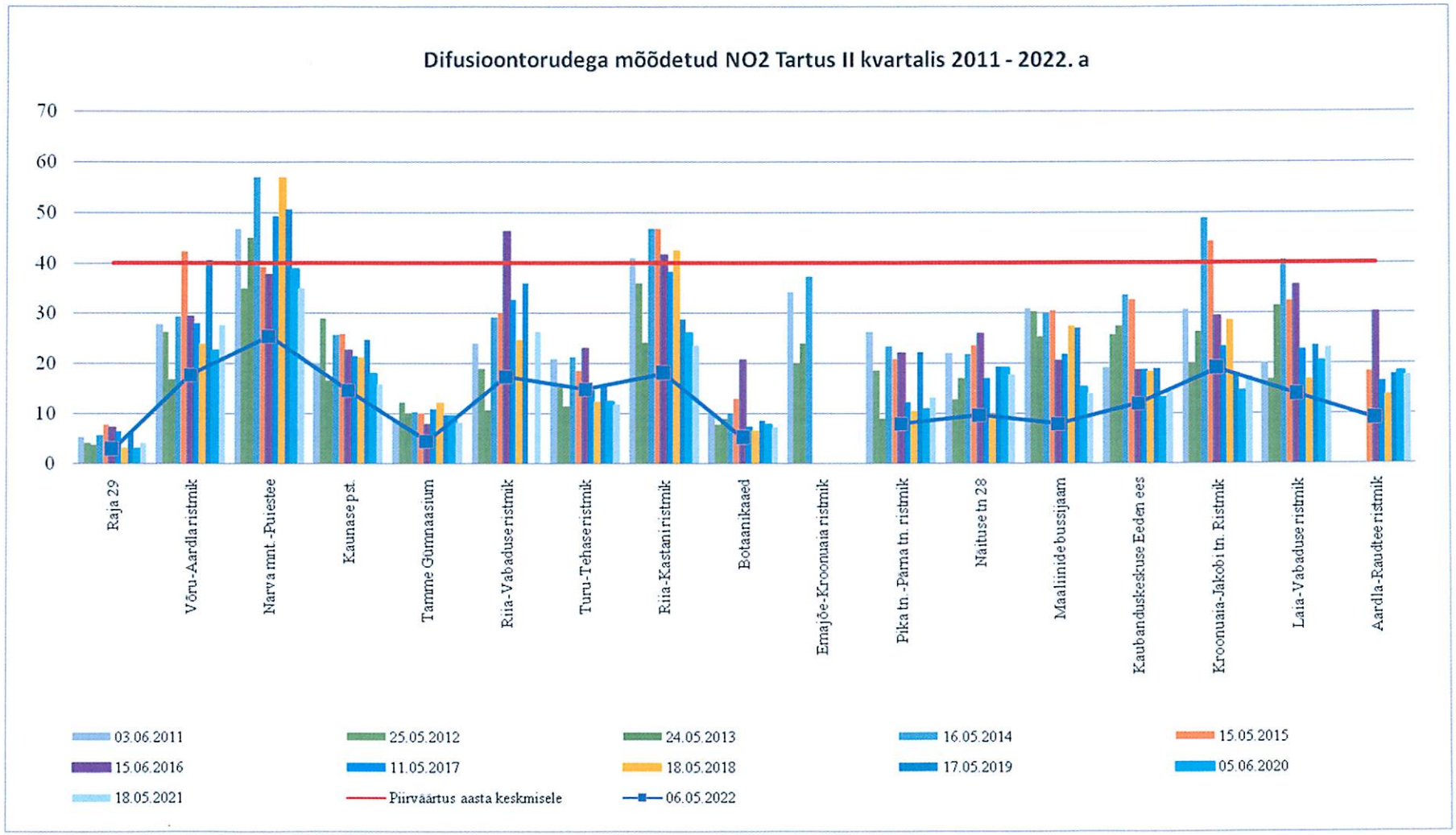
Joonis 3. Difusioontorudega mõõdetud NO_2 Tartus 2022. aastal



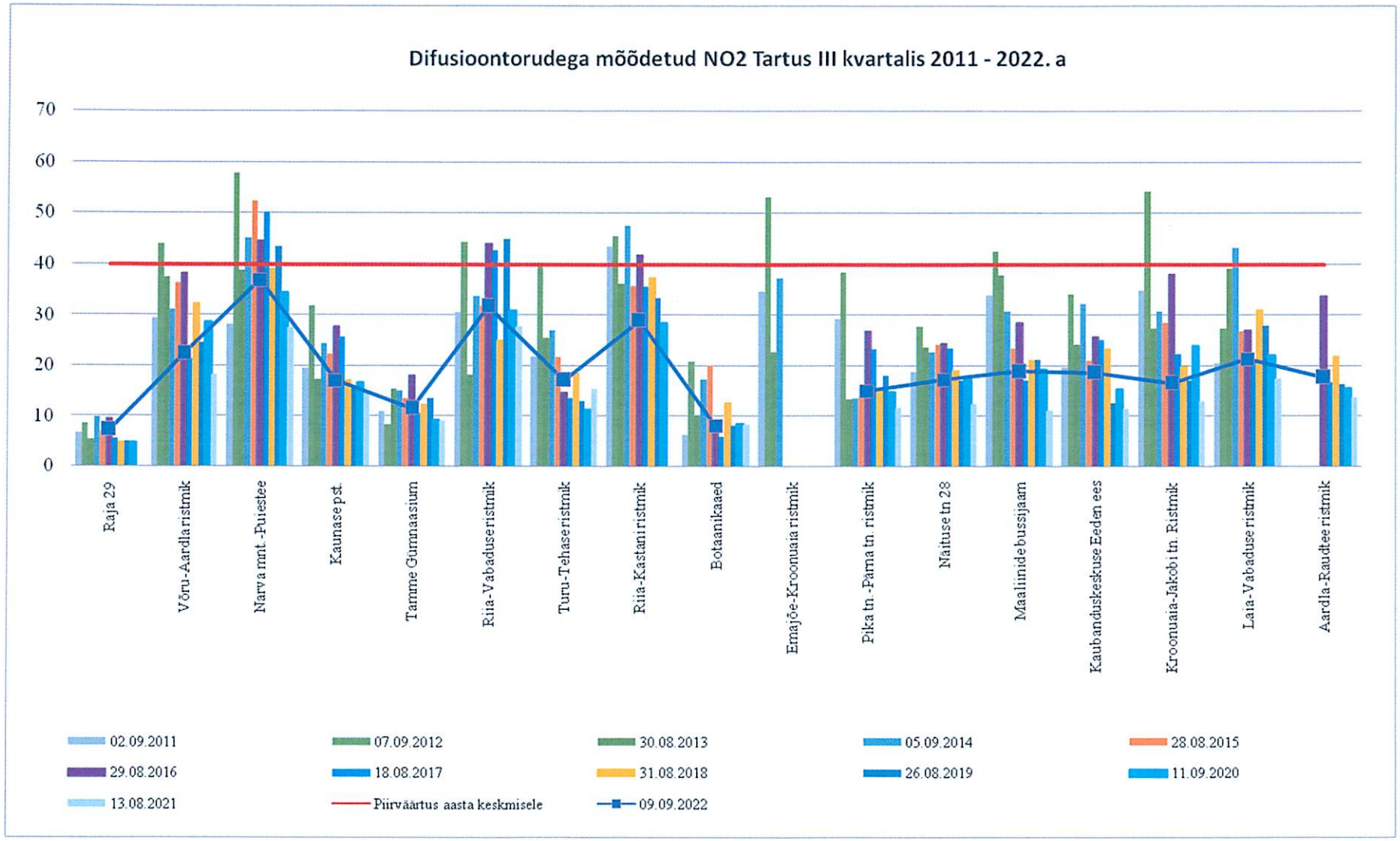
Joonis 4. Difusioontorudega mõõdetud NO_2 Tartus I kvartalis 2011-2022 a.



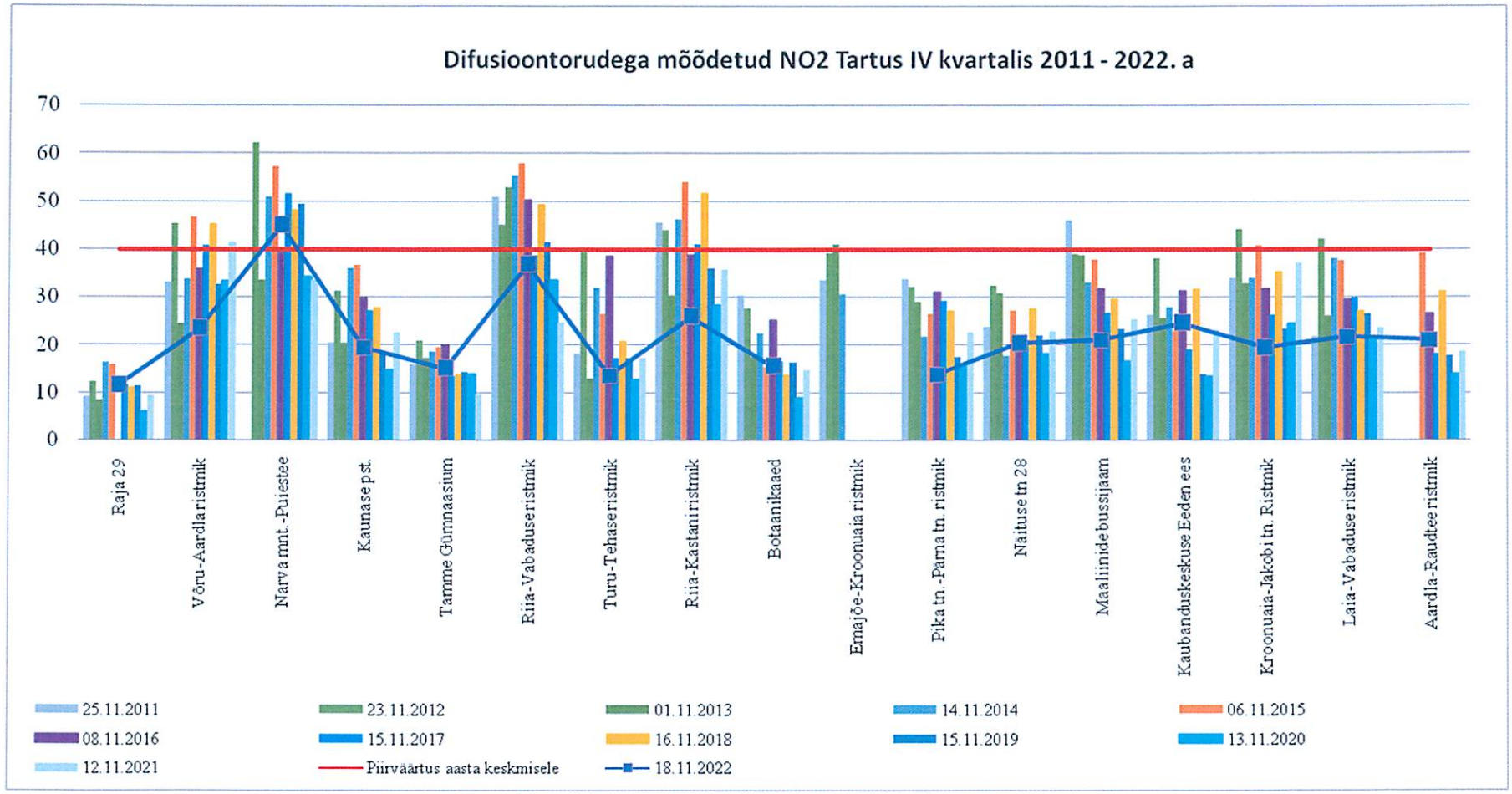
Joonis 5. Difusioontorudega mõõdetud NO_2 Tartus II kvartalis 2011-2022 a.



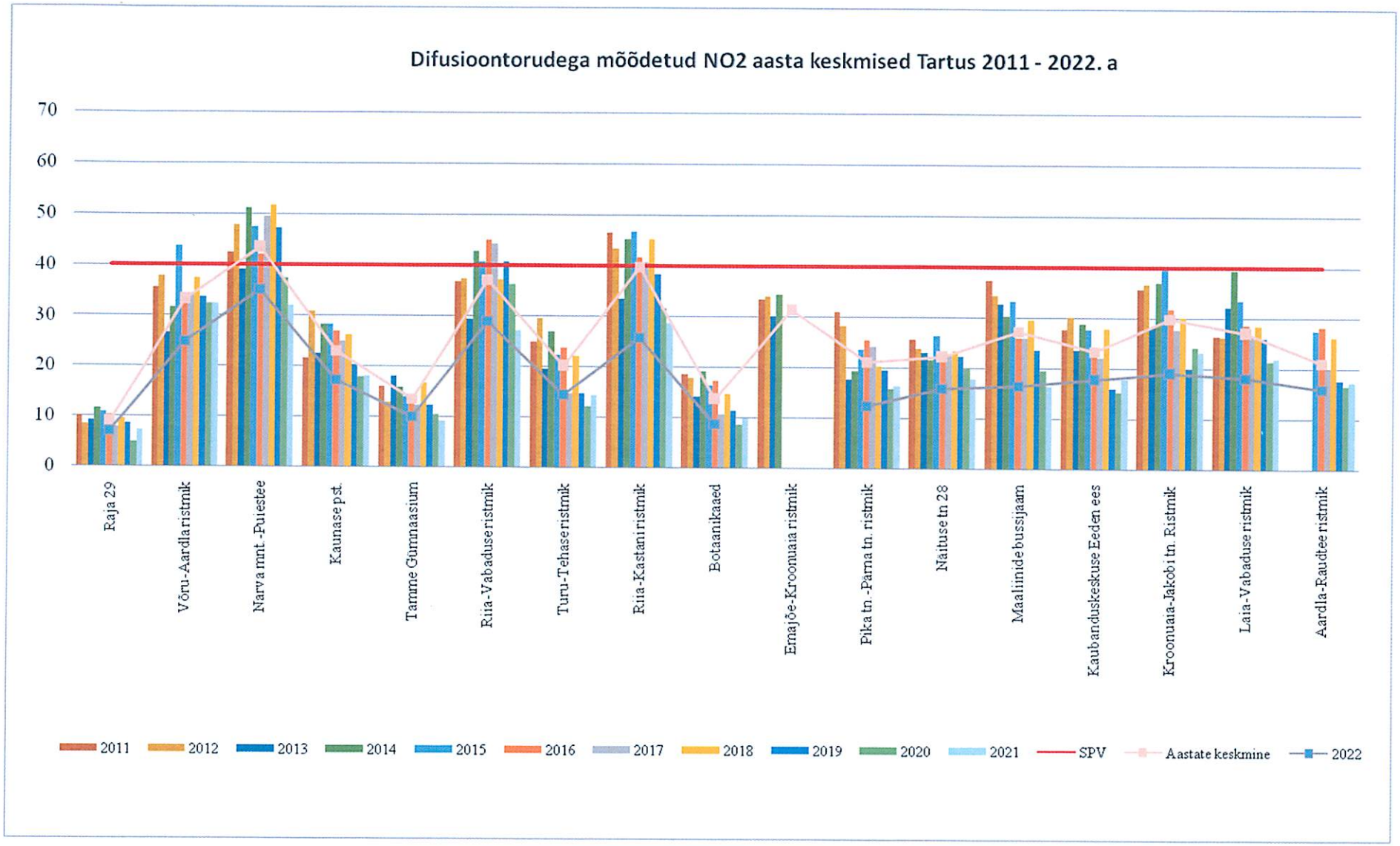
Joonis 6. Difusioontorudega mõõdetud NO_2 Tartus III kvartalis 2011-2022. a.



Joonis 7. Difusioontorudega mõõdetud NO_2 Tartus IV kvartalis 2011-2022. a.



Joonis 8. Difusioontorudega mõõdetud NO_2 Tartus, aasta keskmised kontsentratsioonid 2011-2022.a.



6. Tulemustest

2022. aastal mõõdeti NO_2 kontsentratsiooni kord kvartalis kuueteistkümnes proovivõtukohas kahe paralleelse difusioontoruga. Keskkonnaministri 27.12.2016 vastu võetud määruse nr 75 "Õhukvaliteedi piir- ja sihtväärtused, õhukvaliteedi muud piirnormid ning õhukvaliteedi hindamispiirid" järgi on lämmastikdioksiidi saastatuse taseme kalendriaasta keskmine piirväärtus on SPV_a = 40 µg/m^3 ning piirväärtust ei tohi ületada kalendriaasta jooksul mitte ühelgi korral.

2022. aasta keskmised NO_2 kontsentratsioonid ei ületanud kalendriaasta lubatud keskmist piirväärtust.

Piirväärtust ei tohi ületada kalendriaasta jooksul mitte ühtegi korda. Piirväärtusest kõrgem lämmastikdioksiidi tulemus esines IV kvartalil Narva mnt-Puiestee ristmikul (44.9 µg/m^3). Esimesel, teisel ja kolmandal kvartalil saadi kõikides proovivõtukohtades piirväärtusest madalamad NO_2 kontsentratsioonid.

Aasta keskmiste NO_2 kontsentratsioonide järgi olid 2022. aastal puhtama õhuga, sarnaselt eelnevatele aastatele, proovivõtukohad Raja tn. (7.1 µg/m^3), Botaanikaaed (8.8 µg/m^3) ja Tamme Gümnaasium (10.1 µg/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 määrityksessä". YTV Helsinki 1992