

Tartu Ülikool
Loodus- ja Tehnoloogiateaduskond
Füüsika Instituut

Katrin Keis

**LOKAALSE JA REGIONAALSE SAASTE ERISTAMISE
VÕIMALUSED LAHEMAAL**

Magistritöö

Juhendajad: Veljo Kimmel, PhD
Ülle Kikas, PhD

Tartu 2010

SISUKORD

Sissejuhatus	3
1. Õhusaaste teke, levik ja möõtmine.....	5
1.1 Õhusaaste allikad.....	5
1.2 Allikate klassifikatsioon.....	6
1.3 Õhusaaste eemaldumine atmosfäärist.....	8
1.3.1 Keemilised reaktsioonid atmosfääris	8
1.3.2 Õhusaaste sadenemine	13
1.4 Õhusaaste sõltuvus meteoroloogiast	14
1.4.1 Õhusaaste levikut mõjutavad tegurid	15
1.4.2 Õhusaaste kaugkanne.....	18
1.5 Õhusaaste möõtmine.....	19
1.5.1 Metoodikad	19
1.5.2 Õhu saastatuse automaadmöõtmine	20
1.5.3 Lokaalsed ja foonijaamad	21
1.5.4 Õhusaaste fooniseire Eestis.....	22
2. Materjal ja metoodika.....	26
2.1 Andmestiku kirjeldus	26
2.2 Metoodika kirjeldus	27
3. Tulemused ja arutelu	29
3.1 Möötmispäevade ja õhumasside esinemissagedus	29
3.2 Ühendite suhted saaste päritolu hindajana.....	30
3.3 Kontsentratsioonide sõltuvus õhumasside päritolust.....	32
3.4 Saaste päritolu selgitamine – faktoranalüüs.....	42
3.5 Järeldused ja analüüs.....	46
Kokkuvõte	49
Summary	51
Kasutatud Kirjandus.....	53

Sissejuhatus

Õhk on elukeskkonna tähtsamaid komponente. Kui inimene suudab ilma toiduta vastu pidada mõne nädala ja ilma veeta mõne päeva, siis ilma õhuta suudab ta olla vaevalt mõne minuti. Paljudel juhtudel rikub inimtegevus looduses kujunenud õhu keemilist koostist. Õhus olevad lisandid mõjuvad inimese tervisele, kahjustavad loomi ja taimi, rikuvad materjale ning mõjutavad meie kliimat – ühesõnaga muudavad elukeskkonda tervikuna.

Saaste avaldab tihti rohkem toimet selle tekke kohas, kuid ka saaste levik ja hajumine on oluline, sest nad põhjustavad riigipiire ületavaid probleeme, mille ohjamiseks on loodud rahvusvahelised programmid ja tööühmad. Suurim rahvusvaheline õhusaasteprogramm on 1979ndal aastal allkirjastatud Piiriülese Õhusaaste Kauglevi Konventsioon (PÕKK, ingl k lühend LRTAP – *Convention on Long Range Transboundary Air Pollution*). Konventsiooni protokollid käsitlevad kõiki õhusaaste kohta teabe saamise vahendeid: modelleerimist, seiret ning hinnanguid. Uued protokollid rakendavad teadusuuringute tulemusi. Seireprogrammidest on Euroopas tähtsaim PÕKK 1984 aastal Genfis vastu võetud *Protocol on Long-term Financing of the Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe* ehk lühendatult EMEP. Euroopas on EMEPi mõõtevõrgustikus üle saja jaama 24s riigis. Saaste leviku seiramiseks on loodud foonijaamad, mis asuvad suurtest saaste allikatest kaugel ning nende eesmärk on eri piirkondadele õhu kaudu langeva saastekoormuse ja õhusaaste kaugkande osakaalude määramine.

Käesoleva töö eesmärgiks on hinnata, kas Lahemaa EMEP jaama mõõtmisandmete statistiline analüüs võimaldab selgitada täpsemalt saaste päritolu ning lokaalset ja regionaalset saastet eristada. Selleks püstitati kaks hüpoteesi:

- 1) Foonijaama saastetasemete varieeruvuste analüüs võimaldab hinnata saaste päritolu so eristada lokaalset ja regionaalset saastet;
- 2) Lahemaa saastetasemetes ilmneb nii Tallinna kui Kirde-Eesti mõju – saaste allikate piirkonnad on eristunud.

Eesmärkide saavutamiseks analüüsiti Lahemaa foonijaamas mõõdetud ööpäeva keskmisi saaste kontsentratsioone ajavahemikus 01.01.1997 – 31.12.2004 ning hinnati saaste päritolu.

Töö koosneb kolmest osast. Esimene peatükk annab ülevaate atmosfääri koostisest, meteoroloogilistest teguritest, õhusaaste allikatest, atmosfääris toimuvatest protsessidest ning õhusaaste mõõtmise meetoditest ja õhuseirest Eestis. Peatükk selgitab, mis on õhusaaste, kuidas seda mõõdetakse ja mis seda mõjutavad.

Teine peatükk kirjeldab andmestikku ja tutvustab kolmandas peatükis analüüsitava andmebaasi ja meetodikat. Andmete analüüsil kasutatakse EMEPist pärinevaid andmeid õhumasside päritolu kohta erinevatest ilmakaartest ja saasteainete päeva keskmisi kontsentratsioone, otsides nende vahelisi seoseid.

Kolmandas peatükis on esitatud andmete analüüsi tulemused ja järeldused.

1. Õhusaaste teke, levik ja mõõtmine

1.1 Õhusaaste allikad

Saasteaine on aine või ainete segu, mis võib mõjuda kahjulikult inimese tervisele, keskkonnale ning varale. Osasid saasteaineid nimetatakse primaarseteks õhu saastajateks, sest nad satuvad atmosfääri otse korstnatest või muudest otsestest allikatest. Teised saasteained on sekundaarsed õhu saastajad, mis tekivad keemiliste reaktsioonide tulemusel esmaste saastajate ja teiste õhu komponentide vahel, nagu näiteks veeaur (Ahrens, 1993).

Õhu saastatus on tekkinud looduslike protsesside ja inimtegevuse koosmõju tulemusel. Looduslikud allikad on valdavalt hajusallikad, antropogeensed aga enamasti punktallikad. Peamised looduslikud õhusaaste allikad on metsatulekahjud, vulkaaniline tegevus, mulla erosioon, mineraalide murenemine, taimede ja loomade lagunemisprotsessid, mulla ja veepinnalt õhkupaiskuvad heitmed, lenduvate süsivesinike heitmed taimestikult, osooni ja lämmastikoksiidide teke äikesetormidest ja osooni teke fotokeemilistest reaktsioonidest. Looduslikud saasteallikad võivad tekitada tõsiseid õhu kvaliteedi probleeme, kui saasteaineid tekitatakse olulistes kogustes inimeste asustuste lähedal. Peale tolmu tormi, metsatulekahjude ja vulkaanilise tegevuse ei ole looduslik õhu saastatus olnud eriti suur ühiskondlik mure. Selline saastatus omab enamasti suhteliselt väikest mõju tervisele ja üldisele heaolule, kuna saasteainete tasemed loodusliku õhusaastuse puhul on üldiselt väga madalad. Suured distantsid eraldavad tihti looduslike saastatuse allikaid ja suuri inimeste populatsioone ning kõige suuremad looduslikud allikad, nagu metsatulekahjud, tormid ja vulkaanid, on juhuslikud ja lühiajalised.

Antropogeenne õhusaastatus on tõsine keskkonnaprobleem (Godish, 1997). Antropogeensed õhusaasteallikad jagunevad paikseteks ja liikuvateks allikateks. Paiksed allikad on tööstused, elektrijaamad, majapidamised jms. Liikuvad saasteallikad on mootorsõidukid, lennukid, laevad ja rongid (Ahrens, 1993). Transport moodustab olulise osa linna õhu saastusest, sõidukite heitgaasid sisaldavad osakesi, tahma ja süsivesinikke. Selle mõju on küllaltki tõsine, kuna mootorsõidukitest tulenevad osakesed on üliväikesed. Seetõttu läheb neil kaua aega, enne kui maha sadenevad. Veel enam, neid on lihtne tuulega edasi kanda ja seega kanduvad nad

linnastunud aladelt ka maale. Nad reageerivad teiste õhu saaste komponentidega, eriti lämmastikoksiididega, tekitades järgmisi saasteaineid. Tulemuseks võib tekkida sudu. On tehtud kindlaks, et diiselmootorid paiskavad õhku rohkem osakesi kui bensiinimootorid. Põlemisprotsessis toodetud saasteainetel on mitmekesine keemiline koostis ja väga erinev osakeste suurus. Mittetäielik fossiilsete kütuste põletamine tekitab tahma osakesi, millel on suur tõenäosus adsorbeerida toksilisi gaase ja metallioksiide. Mitmed tööstuslikud põlemisprotsessid toodavad lendtuhka, mis on segu alumiinium-, kaltsium-, fosfor- ja ränioksiididest (Sodhi, 2000).

1.2 Allikate klassifikatsioon

Heitmete täpset hulka on võimatu mõõta ning seepärast kasutatakse nende teada saamiseks arvutusi. Kõige tavalisem on allikate jagamine klassidesse ehk kategooriatesse. Seejärel mõõdetakse ühe allika heitmeid ja eeldusel, et teised allikad samas grupis emiteerivad samasuguse koguse saasteaineid, saadakse teada mingi allikate grupi koguheitmed. Õhusaaste piireületava leviku tõttu on saasteallikate jagamine klassidesse rahvusvaheliselt standardiseeritud. ÜRO keskkonnaprogrammi osa **COoRdination Information Environmental and AIR** Emission Inventory (UNECE/CORINAIR) jagab saasteallikad üheteistkümnesse kategooriasse (EMEP/CORINAIR).

Toodud üheteistkümnest kategooriast on kolm seotud põlemisega, kaks transpordiga ja viis tootmisega. Viimasesse kategooriasse võetakse kokku looduslikes protsessides tekkiv saaste.

Tabel 1. Saasteainete kategooriad CORINAIRi järgi (EMEP, 2003).

Kategooria		Kirjeldus	Seotud valdkond
I	Põlemissaadused energia tootmisel ja ülekandmisel	Elektrijaama, kütuste (koks, gaas, tuumakütus) tootmine	Energia
II	Põlemissaadused olmekütmisest, teenindusest, põllumajandusest jm.	Eramajade kütmine, elanikke teenindavad asutused	Energia ja tarbijad
III	Põlemissaadused tööstusest	Tsemendi ja lubjakivi, klaasi ja keraamika ning metallide tootmine	Tööstus
IV	Põlemissaadusteta tootmine	Keemia-, toiduaine- ja tekstiilitööstus, asfalditootmine	Tööstus
V	Fossiilkütuste ekstraheerimine ja jaotamine	Kütusehoidlad ja –tanklad, torujuhtmed	Energia
VI	Lahustite kasutamine	Aerosoolpakendid (kosmeetikas, hoolduses jm), rehvide tootmine, agrokeemia	Mitmed
VII	Liiklus teedel	Bussid, autod, mootorrattad, veoautod katalüsaatoriga ja ilma, diisel+bensiin	Transport
VIII	Muud veokid ja masinad	Põllumajandusmasinad, lennundus, laevandus, kalandus, raudtee	Transport
IX	Jäätmete käitlus ja ladustamine	Prügilad, biotiigid, patareid, elektriseadmed	Mitmed
X	Põllumajandus	Muld, pestitsiidid, loomad, kulupõletamine	Põllumajandus
XI	Loodus	Metsad, looduslikud tulekahjud	-----

1.3 Õhusaaste eemaldumine atmosfäärist

Iga aine, mis atmosfääri paisatakse eemaldub sealt lõpuks, mistõttu kasutatakse ühendi eluea mõistet. Eluiga näitab, kui kaua püsib keemiline element keskmiselt atmosfääris enne eemaldamist. Kui ühendid on atmosfääris, siis nende keemiline ja füüsikaline koostis muutub, kuni nad lõpuks eemaldatakse loodusliku protsessi kaudu. Igal ainel on oma muunduste tee, kuid regionaalseid probleeme tekitavate ühendite eluiga maapinna lähedases õhukihis on tavaliselt alla paari nädala.

Saasteainete põhiline atmosfäärist välja viimise protsess on sadenemine. Maapinna lähedal on peamiseks mehhanismiks kuivsadeneamine ning kõrgemal õhukihtides märgsadeneamine (Seinfeld, Pandis, 1998).

Järgmises alapeatükis on toodud käesolevas töös analüüsitud saasteainete olulisemad keemilised reaktsioonid.

1.3.1 Keemilised reaktsioonid atmosfääris

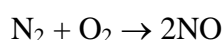
Troposfäär on Maa atmosfääri alumine piirkond, kuhu paisatakse keemilisi ühendeid inimtegevuse tagajärjel. Käesolevas peatükis käsitletakse lämmastikoksiidide, vääveloksiidide ja osooni keemiat troposfääris. Kahjuks on võimatu käsitleda kõiki atmosfääris toimuvaid reaktsioone, kuna see on lõputu reaktsioonide jada, kus keemilised üendid on omavahel keerulistes seostes.

Lämmastik. Lämmastikoksiidid tekivad atmosfääri lämmastiku katalüütilisel (kõrge temperatuur, välg, osa elusorganisme) oksüdeerumisel. Valdavalt tekib põlemisel NO, mis oksüdeerivate gaaside (osoon, hapnik, süsivesinikud) toimel muutub edasi NO₂-ks. Lämmastikoksiidide NO ja NO₂ tasakaaluline vahekord õhus sõltub osooni ja süsivesinike kontsentratsioonist, ultraviolettkiirguse intensiivsusest ja õhutemperatuurist ning on seetõttu piirkonniti erinev.

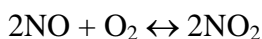
Olulisemates lämmastikuga toimuvates reaktsioonides atmosfääris osaleb hapnik. Lämmastik moodustab hapnikuga rida okside: dilämmastikoksiid (N₂O), lämmastikoksiid (NO), lämmastikdioksiid (NO₂), dilämmastiktrioksiid (N₂O₃), dilämmastitetraoksiid (N₂O₄) ja dilämmastikpentaoksiid (N₂O₅) - neid kokku

nimetatakse NO_x -ideks. Keskkonna saastuse vaateväljast on olulised diämmastikoksiid, lämmastikoksiid ja lämmastikdioksiid. Need oksiidid mängivad suurt rolli õhu saastuses. Nad kutsuvad esile mitmeid toksilisi mõjusid ning samuti astuvad reaktsioonidesse teiste atmosfääri koostisosadega, tekitades happevihmasid, fotokeemilist sudu ja osakesi.

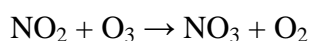
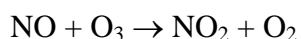
Lämmastiku ja hapniku ühinemine lämmastikoksiidi tekkeks toimub enamasti kõrgetel temperatuuridel (samas suudavad mügarbakterid õhulämmastikku siduda tavatemperatuuridel):



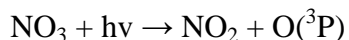
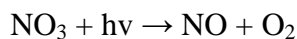
Lämmastikoksiid atmosfääris, mis pärineb nii looduslikest kui antropogeensetest allikatest, muutub lämmastikdioksiidiks reageerides hapnikuga (Sodhi, 2000):



Ka osooniga reageerides saab lämmastikoksiidist lämmastikdioksiid ning lämmastikdioksiidist lämmastiktrioksiid:

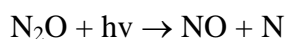


Järgneb lämmastiktrioksiidi fotolüüs:

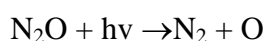


Lämmastiktrioksiidi kontsentratsioon püsib madalana päeval, kuid tõuseb kõrgete tasemeteni öösel (Atkinson, 2000).

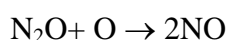
Dilämmastikoksiide toodetakse aeroobsete või anaeroobsete bakterite poolt mulla-lämmastikust. Kui ta jõuab troposfääri, teeb ta läbi fotolüüsi, mille produktideks on kas lämmastikoksiid:



või vaba hapniku aatom:

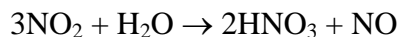


Vaba hapniku aatom reageerib dilämmastikoksiidiga saades lämmastikoksiidi:

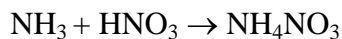


mis omakorda lõpuks oksüdeeritakse lämmastikdioksiidiks.

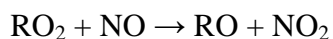
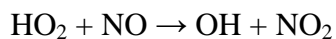
Lämmastikdioksiid reageerib veel ka veeauruga, mille tulemuseks tekib lämmastikhape:



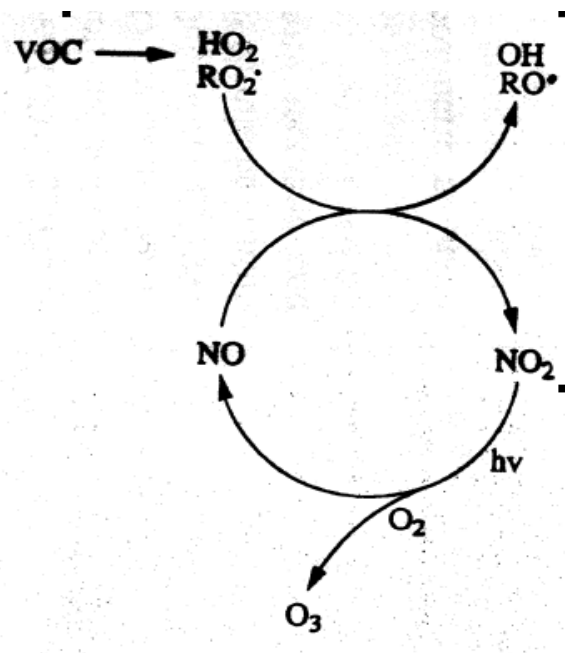
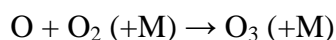
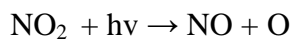
Lämmastikhape kas sadeneb maapinnale happevihmana või reageerib tihti õhu ammoniaagiga, mille saadus on ammooniumnitraat (Sodhi, 2000):



Lämmastikoksiidide teisendumise protsessis osalevad vabad radikaalid (joonis 1), millest olulisemad on hüdroperoksüradikaalid (HO_2) ja orgaanilised peroksüradikaalid (RO_2), mis tekivad troposfääris süsinikmonooksiidi (CO) ja lenduvate orgaaniliste ühendite fotokeemilise oksüdatsiooni vaheproduktina. Nii HO_2 kui ka RO_2 lisavad lämmastikoksiidide teisendumise tsüklisse uued reaktsioonid:



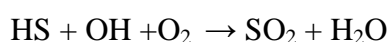
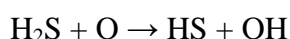
Kuna NO ja NO_2 konversioon nendes reaktsioonides osooni ei tarvita, siis viimasele reaktsioonile järgnevad NO_2 fotolüüs ja hapniku ühinemine kujutavad endast potentsiaalset osooni tekkebaasi (Atkinson, 2000):



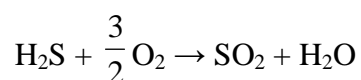
Joonis 1. NO-NO₂-O₃ süsteem VOC-ide osavõtul (Atkinson, 2000).

Lisaks võivad lämmastikoksiidid reageerida süsivesinikega päikesekiirguse toimel moodustades fotokeemilise sudu. Lämmastikoksiidide oksüdeerimise lõpp-produktiks atmosfääris on nitraat (Sodhi, 2000).

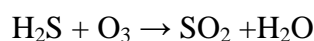
Väävel. Kõrgel temperatuuril võib väävel vahetult ühineda vesinikuga, moodustades divesiniksulfiidi ehk väävelvesiniku. Väävelvesinikku esineb looduses vulkaanilistes gaasides, maagaasis. Umbes 10% väävelvesinikust tekib antropogeenselt näiteks naftatöötlemistehastest, koksi ahjudest või paberitööstusest (Glinka, 1962). Divesiniksulfiid oksüdeeritakse vääveldioksiidiks atomaarse hapniku poolt:



või molekulaarse hapniku poolt:



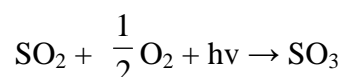
või osooni poolt:



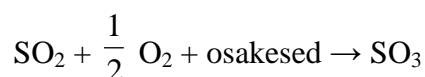
Sel teel moodustunud või otse atmosfääri paisatud vääveldioksiid püsib õhus 2-4 päeva. Selle aja jooksul hajub ta kaugemale eemale ja oksüdeerub vääveltrioksiidiks kas fotokeemiliselt või teisiti. Vääveldioksiidi elektronkate ei luba reageerida osooniga gaasi faasis, kuid absorbeerib tugevalt ultraviolettkiirgust, tekitades ergastatud molekule, mis reageerivad fotokeemiliselt osooniga:



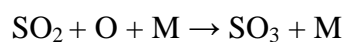
Samamoodi ei reageeri vääveldioksiid ka hapnikuga olles gaasi faasis, kuid ergastatud vääveldioksiid reageerib:



Teisiti võib vääveldioksiid oksüdeeruda molekulaarse hapnikuga katalüütiliselt tolmu ja tahma olemasolul.



Vääveldioksiid võib reageerida ka atomaarse hapnikuga mittefotokeemiliselt:



kus M on hapniku või lämmastiku molekul.

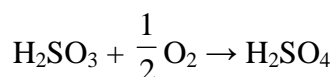
Fotokeemilisel või mittefotokeemilisel teel tekkinud vääveltrioksiid reageerib veega tekitades väävelhappe:



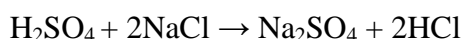
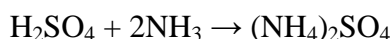
On võimalik, et vääveldioksiid lahustub udu või pilve osakestes moodustades väävlishappe:



mis omakorda oksüdeerub edasi väävelhappeks metallisoolade juuresolekul:

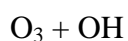
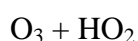
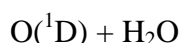


Osa väävelhapest sadeneb happelihmana, osa aga jääb õhku reageerides ammoniaagiga või naatriumkloriidiga mere pritsmetest moodustades sulfaate:

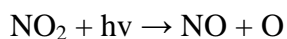


Väävliühendite keemiliste reaktsioonide lõpp-produktiks on sulfaat (Sodhi, 2000).

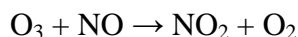
Osoon. Osoon on keemiliselt aktiivne gaas, mis tekib troposfääris fotokeemilistel reaktsioonidel. Vähemal määral liikumisel alla stratosfäärist, kus ta tekib looduslikult päikesekiirguse mõjul. Samuti on osooni neeluks põhiliselt keemilised reaktsioonid. Osooni keemiline tekkimine on peamiselt radikaalide lämmastikoksiidiga reageerimise tulemus. Osooni kao reaktsioonid on peamiselt alljärgnevad:



NO kontsentratsioon on oluline, et määrata kas atmosfäär antud regioonis on osooni allikas või neel (Seinfeld, Pandis 2006). Päikesevalguse käes toimub osooni moodustumine NO_2 fotolüüsi teel,



kus M tähistab N_2 , O_2 või mõnda muud kolmandat molekuli, mis absorbeerib liigse energia ja seega moodustub O_3 molekul. Moodustunud O_3 reageerib edasi lämmastikoksiidiga tekitades uuesti NO_2 ,



Kuna linnaõhus esineb palju osooniga reageerivaid (lagundavaid) keemilisi ühendeid ja sadenemine tehispindadele on aktiivsem (Seinfeld, Pandis, 1998), siis on osooni

kontsentratsioonid kõrgemad linna lähiümbruses ja taustaaladel. Kuna mere kohal on osooni eemaldumine sadenemise teel kuni 5 korda aeglasem kui maismaal, siis on osooni kontsentratsiooni gradient suunatud maismaalt merele. Uuringud on näidanud, et saasteallikate vahetus ümbruses on osooni kontsentratsioonid reageerimise tõttu suure hulga lõpuni oksüdeerimata ühenditega (NO, CO, LOÜ) madalamad (Seinfeld, Pandis, 1998).

1.3.2 Õhusaaste sadenemine

Õhusaaste sadenemine jaotatakse kuiv- ja märgsadenemiseks. Märgsadenemine toimub sademetega ja on üks efektiivsemaid atmosfääri puhastusmehhanisme. Kuiv- ja märgsadenemine on keemiliste reaktsioonide kõrval põhiline moodus gaaside ja osakeste eemaldamiseks atmosfäärist. Kuid atmosfääri puhastumise ajal võib muld hapestuda saasteainete tõttu ja see võib olla väga ohtlik tundlikele aladele (Zlatev, 1995).

Märgsadenemine. Märgsadenemine on defineeritud kui looduslik protsess, kus õhu saasteained on seotud ja/või lahustunud pilves ning sademete piiskades (või osakestes) ning lõpuks eemalduvad maa- ja veepinnale. Materjali eemaldamiseks atmosfäärist märgsadenemise teel on olulised kolm etappi: ühendid (gaas või aerosool) peavad esmalt kokku puutama kondenseerunud veega, seejärel peavad ühendid liikuma atmosfäärist sademesse ning jõudma sademetega maapinnale. Kogu selle protsessi käigus võivad koostisosad keemiliselt muunduda ehk toimuvad absorptsioon, lahustumine ja gaaside keemiline reaktsioon piiskades. Pilvesised protsessid on esitatud kui pilve sisene puhastumine ja väljapesu (Seinfeld, Pandis, 1998).

Piisa transpordil allapoole vihma, lume või muul kujul maapinnale võib toimuda gaaside või osakeste eemaldamine. Seda protsessi nimetatakse pilvealuseks puhastumiseks või väljapesemiseks. Väljapesemine on efektiivne eemaldusprotsess lahustuvatele gaasidele ja osakestele, diameetriga üle 1 µm. Ühendite väljapesemine mängib tähtsat rolli, kui õhu kontsentratsioonid nendes gaasides või aerosoolides pilve all on palju suuremad kui kontsentratsioonid pilves.

Kuivsadene mine. Kuivsadene mine on gaasiliste ja tahkete ainete transport atmosfäärist maapinnale märgsademete puudumisel. Kuivsadene mise tähtsus ühendite eemaldamisel õhust sõltub ühendite keemilistest ja füüsilistest omadustest, nende lahustuvusest vees, piirkonna sademete hulgast ja maastikust ning pinnakatte tüübist – pinna võimest püüda ja adsorbeerida gaase ning osakesi. Gaaside ja osakeste transport atmosfäärist vastuvõtja pinnale sõltub atmosfääri keeriselisusest. Mida suurem on keeriselisus, seda tõhusamalt gaasid ja osakesed on transporditud vastuvõtja pinnale. Vastuvõtja pind ise on mõjuv tegur kuivsadene misel. Sadestise jõudmisel pinnale määravad pinna keemilised, bioloogilised ning füüsilised omadused gaaside ja tahkete osakeste püüdvust ning adsorbeeritavust. Gaaside lahustuvus ja keemiline aktiivsus mõjutavad pinna vastuvõtlikkust. Osakeste puhul määravad osakeste suurus, kuju ja tihedus ära pinna vastuvõtlikkuse osakeste suhtes (Erisman, Draalijers, 1995; Seinfeld, Pandis, 1998).

Allikate läheduses on kuivsadene mine eelkõige määratud allikate paigutusest, nende tüübist ja saasteainete segunemisest atmosfääris. Kõrgemate allikate puhul on sadene mine allika juures väike ja suureneb distantliga levides allatuult, jõudes maksimumini ning siis väheneb taas. Madalamate saasteallikate puhul toimub kuivsadene mine kohe allika läheduses, kus kontsentratsioonid on kõrgeimad ning vähenevad levides allatuult (Erisman, Draaijers, 1995).

Antud töös käsitletud sadene mise andmed on saadud nn sademete üldproovide kogumisega, kus on segunenud nii kuiv- kui märgsademed. Kui märgsademete puhul on nende seosed neid kohalekandnud õhumassside ja neis sisaldunud saastega selged, siis üldproovide korral on kuival perioodil õhumassside päritolu ja kontsentratsioonid halvemini seotud ja osakeste ning gaaside kuivsadene mine mitme päeva jooksul eri ilmakaartest pärit õhumassside korral on sademete esinemise päeva ilmakaare ja sadene miskoormuse vaheline seos nõrgem.

1.4 Õhusaaste sõltuvus meteoroloogiast

Kuigi saasteainete kontsentratsioonid atmosfääris on suurelt osalt määratud saasteallikate heitkogustega, mängib ka meteoroloogia tähtsat rolli. Meteoroloogia on teadus, mis uurib pidevas liikumises oleva atmosfääri protsesse alates kõige

madalamatest maalähedastest kihtidest kuni kõrgete hõredate kihtideni. Õhu liikumist põhjustavad peamiselt kaks jõudu: õhurõhu gradientjõud ja raskusjõud. Meteoroloogilised elemendid, mis mõjutavad õhusaaste levikut on õhu temperatuur, õhurõhk ning tuule suund ja kiirus (Jacobson, 2002).

1.4.1 Õhusaaste levikut mõjutavad tegurid

Tuul. Tuul on õhu liikumine, mis on põhjustatud õhurõhu horisontaalsest gradiendist (õhurõhu vahest erinevates punktides). Tuult iseloomustavad suund, kiirus ja puhangulisus (Jürissaar, 1998). Tuule kiirus mängib tähtsat rolli saaste lahjendamisel. Kui suured kogused saasteaineid on paisatud õhku, siis tuule kiirus määrab ära kui kiiresti saaste seguneb ümbritseva õhuga ja kui kiiresti nad edasi liiguvad allikast. Tugevad tuuled muudavad saasteainete kontsentratsioone madalamateks jaotades neid laiali. Mida tugevam on tuul, seda turbulentssem on õhk. Turbulentne õhk on keeriseline, mis lahjendab saasteainete kontsentratsioone segades neid ümbritseva üldjuhul puhtama õhuga. Kui tuul vaibub ja saaste pole jõudnud hajuda, siis saasteainete kontsentratsioon tõuseb (Ahrens, 1993). Ka tuule suund mõjutab saasteainete hajumist. Kui tuule suund on muutumatu, siis levivad saasteained ühte ja samasse piirkonda tekitades suuri kontsentratsioone. Kui aga tuule suund pidevalt muutub, siis hajuvad saasteained suuremal alal ning nende kontsentratsioonid ei ole nii kõrged (Godish, 1997).

Advoktsioon ehk levik allatuult. Õhu lisandite levikut koos õhumassiga nimetatakse advoktsiooniks. See on kõige kiirem õhusaaste leviku viis. Kõrgemates õhukihtides on tuule kiirus suurem kui maapinna lähedal ning seega levivad (näiteks tõusvate õhuvooludega) kõrgemale kantud lisandid kiiremini kui maapinna lähedases kihis, mistõttu õhusaaste kauglevi toimub kiiremini kui meteojaamades mõõdetud maapinna lähedase tuule järgi arvata võiks. Ajapikku satuvad saasteained kõrgematest õhukihtidest maapinnale tagasi (näiteks sademete või laskuvate õhuvooludega). Kui leviku kaugus on võrreldav madal- ja kõrgrõhkkondade mõõtmega, tuleb arvestada, et õhumasside trajektoorid ei ole sirged. Saasteained liiguvad koos õhuga piki voolujooni. Üldjuhul on tuulel lisaks horisontaalsele komponendile ka vertikaalne komponent, mis tuleneb tõusvatest ja laskuvatest õhuvooludest (vastavalt madal- ja kõrgrõhkkondades) ja on enamasti horisontaalkomponendist palju nõrgem. Kuni tuule

väli püsib muutumatuna, jälgib lisandi levik voolujooni. Kui aga tuulte suunad ja kiirused muutuvad, ei sarnane õhumassi trajektoor ühelgi hetkel valitsenud voolujoontega. Seda tuleb arvestada näiteks lisandi liikumisel koos kõrg- või madalrõhkkonnaga. Lisaks horisontaalsele liikumisele õhumass madalrõhkkonna keskme lähedal tõuseb koos õhuvooluga ja kõrgrõhkkonna keskme lähedal langeb, joonistades nii ruumilise trajektoori.

Turbulentne hajumine. Lisaks suhteliselt püsivale keskmisele tuulele on atmosfääris alati keerised, mille mõõtmed ulatuvad mõnest sentimeetrist sadade meetriteni. Keeriste tekkimist ja arengut gaasis või vedelikus nimetatakse turbulentsiks. Tuule täppismõõtmised näitavad lühiajalisi muutusi (fluktuatsioone), mis toimuvad sekundi murdosade kuni minutite jooksul. Tuule kiiruse fluktuatsioonid on põhjustatud turbulentsetest keeristest, mis on atmosfääris alati olemas.

Turbulents võib atmosfääris tekkida kahel viisil: õhu voolamisel üle aluspinna konaruste ja õhu konvektiivsest liikumisest soojenenud aluspinna kohal. Mõlemad mehhanismid esinevad sageli koos. Kareda aluspinna kohal voolava õhu alumisele kihile mõjub takistusjõud, mistõttu see ei saa liikuda nii kiiresti nagu tuul vabas atmosfääris. Tekkiv nihkepinge kiiresti ja aeglaselt liikuva õhu vahel “rebib” alumisest kihist “tükke” lahti, mis kanduvad keeristena ülespoole, pidurdades mõnevõrra ka vahepealsete õhukihtide liikumist. Nii tekib tuulest tingitud turbulents.

Kui päike soojendab aluspinda, siis tekivad aluspinna kohal konvektsiooni voolud: kohati õhk tõuseb sammastena üles, teistel aladel aga laskub. Tõusvad õhuvoolud tekivad kergemini soojenevate alade kohal, kuid kantakse tuulega kaugemale, mistõttu olukord ei ole ajas püsiv. Tõusvatest ja laskuvatest õhuvooludest tekivad suured keerised, mis õhu sisehõõrde toimel “pihustuvad” väiksemateks. Nii tekib konvektiivne turbulents. Konvektiivne turbulents on ülekaalus labiilses piirkihis, kus aluspinna soojenemise tõttu alumised õhukihid on tunduvalt soojemad kui ülemised. Neutraalses piirkihis, kus temperatuur langeb kõrgusega aeglaselt, ei teki konvektsiooni vooge, küll aga mõjutab atmosfääri seisundit tuulest tingitud turbulents (Alloway, Ayres, 1993; Seinfeld, Pandis, 1998).

Kui allikas paiskab saasteaineid välja pidevalt, siis allatuult levides need pilved liituvad ja moodustub saastelehtvik, mis kahes mõõtmes kirjeldub Gaussi jaotusega, allatuult aga omandab koonusetaolise vormi. Saastelehtviku kuju sõltub tugevasti atmosfääri stabiilsusest. Labiilses piirkihis on tüüpiline tugevalt vonklev juga, neutraalses ühtlane üsna kiire hajumine ja stabiilsel juhul väga aeglane hajumine vertikaalsihis. Juhul kui stabiilne kiht ei paikne otse maapinna või allika kohal, on olukord kõige ohtlikum: saasteaine hajub maapinna lähedal, mis alanevad aeglaselt kaugusega allikast. Saaste hajumist määrava tuule puhul on oluline aluspinna nn kareduse toime tuule kiirusele. Inimtekkelised takistused pidurdavad oluliselt tuule liikumiskiirust. Kõrgemates õhukihtides on saaste horisontaalsuunaline liikumine kiirem (Alloway, Ayres, 1993; Godish, 1997).

Temperatuur. Temperatuur on molekulide ja aatomite siseenergia mõõt. Õhu temperatuur mõjutab peaaegu kõiki füüsikalisi, keemilisi ja bioloogilisi protsesse atmosfääris. Troposfääris temperatuur tüüpiliselt langeb kõrguse kasvades, mistõttu atmosfääri temperatuuri profiilil on oluline mõju tuule struktuurile ja turbulentsile alumises atmosfääri kihis määrates atmosfääri stabiilsuse (Seinfeld, Pandis, 1998; Jacobson, 2002). Temperatuuri kasvu kõrgusega nimetatakse inversiooniks ja sellisel juhul puudub saaste vertikaalne segunemine, mis suurendab oluliselt lisandite kontsentratsioone.

Rõhk. Õhurõhk on hüdrostaatiline rõhk, mida tekitab ühe pinnauhiku (cm^2 , m^2) kohal kuni atmosfääri ülemiste kihtideni ulatuv õhusamba kaal. Rõhk langeb kõrguse kasvades. Baariliseks väljaks nimetatakse õhurõhu jaotust. Õhurõhk on skalaarne suurus, igas atmosfääri punktis on ta iseloomustatav ühe arvulise väärtusega. Nõnda võib atmosfääri jagada isobaarpindadeks. Tuul liigub piki isobaarpindu (Jacobson, 2002). Selline tuule liikumissuuna sõltuvus isobaarpindadest loob võimaluse leida õhumasside ajalised dünaamikad. Õhurõhk ei mõjuta õhusaaste kauglevi küll otseselt, kuid on tihedas seoses meteoroloogiliste tingimustega antud ajahetkel ning on seetõttu oluline komponent õhumasside päritolu määramisel. Õhusaaste modelleerimisel kasutatakse saasteainete trajektooride tagasijälitust rõhuväljade järgi (vaata 1.4.1).

1.4.2 Õhusaaste kaugkanne

Õhusaaste kaugkandeks loetakse seda, kui saasteaine levik väljub planetaarsest piirkihist, milleks keskmiselt peetakse esimest kilomeetrit maapinnast. Kaugkande hõlmatava ala mõõde on üle 100 km. Õhusaaste levikul on oluline roll meteoroloogilistel teguritel: tuul kannab ja hajutab saasteaineid, sademed pesevad need välja ning päikesekiirgus ja temperatuur mõjutavad keemilisi reaktsioone.

Õhusaaste kauglevi puhul on saasteaine üks tähtsamaid omadusi selle eluiga, mis sõltub aine keemilisest aktiivsusest. Mida ebastabiilsem on ühend, seda kiiremini see õhust keemiliste reaktsioonide käigus eemaldatakse või muundatakse mõneks teiseks aineks ning mida stabiilsem on aine keemiliselt, seda kaugemale ta algsest allikast kandub. Ainete eluiga sõltub suurel määral teiste keemiliste ühendite juuresolekust – ühega reageerib, teisega mitte – ja päikesekiirguse intensiivsusest. Kauglevi puhul on probleem ka selles, et saasteallikatest väljuvad küll ühed ained, aga kilomeetreid eemal saavad maha hoopis teised keemilised ühendid ja liikumise käigus korjavad õhumassid veel muudki kaasa. Kuna õhusaaste kauglevi näol on tegemist riigipiire ületava probleemiga, siis on selle ohjamiseks loodud rahvusvahelised programmid ja töörühmad.

Suurim rahvusvaheline õhusaasteprogramm on 1979ndal aastal allkirjastatud Piiriülese Õhusaaste Kauglevi Konventsioon (PÕKK, ingl k lühend LRTAP – *Convention on Long Range Transboundary Air Pollution*). Konventsiooni protokollid käsitlevad kõiki õhusaaste kohta teabe saamise vahendeid: modelleerimist, seiret ning hinnanguid. Uued protokollid rakendavad teadusuuringute tulemusi. Seireprogrammidest on Euroopas tähtsaim PÕKK 1984 aastal Genfis vastu võetud *Protocol on Long-term Financing of the Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe* ehk lühendatult EMEP. Euroopas on EMEPi mõõtevõrgustikus üle saja jaama 24s riigis. Seire ühtlustamiseks ja tulemuste võrreldavuse huvides on kinnitatud rahvusvahelised eeskirjad – Euroopa Liidu direktiivid (EMEP 2003).

Mõõtepunkti asukoht EMEPi võrgustikus on väga olulise tähtsusega, sest selle määramisel võetakse arvesse mõõtmiste eesmärki. EMEPi jaamad asuvad selliselt, et

õhu kvaliteet ja sademed esindaksid võimalikult suuremat piirkonda ning et kohalikud mõjutused oleksid minimaalsed (Semb, jt. 2004).

1.5 Õhusaaste mõõtmine

1.5.1 Metoodikad

Pidevalt kasvav algandmete hulk õhusaaste tasemete ja saaste heitkoguste kohta suurendab tohutult keskkonna-alase info hindamiseks ja tõlgendamiseks tehtava töö mahtu. Tulemuste võrreldavuse tagamiseks on välja töötatud standardsed meetodid, mis lihtsustavad andmete analüüsimist ja nende põhjal vajalike otsuste tegemist.

Õhusaaste seire eesmärgiks on jälgida õhusaaste tasemeid, võrrelda neid teadusuuringute alusel kehtestatud piirväärtustega, selgitada suundumusi saastetasemeis ning sellega hinnata õhusaaste ohtlikkust inimeste tervistele. Õhuseire poolt mõõdetavad saasteainete kontsentratsioonid loovad ka tausta majandusprojektide keskkonnamõju, ökosüsteemide tekitava mõju ja õhusaaste poolt materjalide degradeerimise hindamiseks (EMEP; Kimmel, 2003). Seire täpsed meetodid olenevad mõõtmiste eesmärgist ja kasutada olevatest ressurssidest. Seire võib olla kas pidev või pisteline, automaatne või manuaalne. Linnades ja mitme saasteaine korral on kasutusel enamasti vaid automaatsed monitorid. Saastevälja samaaegseks uurimiseks mitmes kohas rakendatakse ka pikaajalisi keskmisi andvaid passiivseid kogujaid. Euroopas tehakse seda laialdaselt näiteks Inglismaal ja Rootsis, Eestis on selliseid vahendeid kasutatud vaid uuringutes ja mudelite kontrollimisel – seireprogrammides neid laialdaselt ei soovitata (Kaasik, Kimmel, 2001). Euroopas on riikide kohustus raporteerida ja avalikustada seireandmed fikseeritud vastavate direktiividega. Samuti on direktiividega kehtestatud standardmeetodid ja protseduurid (EMEP).

Tabel 2. Saasteainete monitooringu standardmeetodid ja ainete piirnормid foonijaamades (EMEP).

Saasteine	Standardmeetod foonijaamades	Piirväärtused ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) keskmistamisaeg
Väävel dioksiid (SO_2)	Impregneerfilter + Ioonkromatograafia	350 - 1 tund 125 - 24 tundi 20 - 1 aasta
Lämmastikoksiidid (NO_x)	Impregneerfilter + Foto-kolorimeeter	200 - 1 tund 40 - 1 aasta
Osoon (O_3)	UV-adsorptsioon ISO 13964	120 - 8 tundi

Õhusaaste on oma loomult ruumiline fenomen, seetõttu iseloomustab modelleerimisel leitav saasteväli piirkonna saastatust paremini kui mõõtmised üksikutes punktides. Modelleerimine võimaldab hinnata õhu kvaliteeti suurtel aladel ja prognoosida muutusi tulevikus. Mudelarvutuste kontrollimiseks ja korrigeerimiseks on tarvis pidevaid või pistelisi mõõtmisi. Baasmeetodist olenevalt jagunevad mudelid kahte suurde rühma: vastuvõtjale orienteeritud ja allikale orienteeritud mudelid. Esimesed põhinevad seiremõõtmiste statistikal ning aitavad mõista, kui palju saasteaineid ja millistest allikatest etteantud kohta jõuab. Allikale orienteeritud mudelid põhinevad atmosfäärifüüsikal ning võimaldavad arvutada kuhu ja kui palju etteantud allikast saasteaineid jõuab. Rakenduslikust seisukohast on tegemist teineteist täiendavate ülesannetega, matemaatilisest küljest pöördülesannetega. Mõlemat tüüpi mudeli kaaskandamine annab paremaid tulemusi, kuid nõuab nii täpseid seiremõõtmise kui ka saasteallikate detailset inventuuri (Kaasik, Kimmel, 2001).

Lisaks otsestele õhu lisandite mõõtmisele määratakse ka aineringluses oluliste ainete sadenemist.

Märgsadenemise saasteainete hulk sõltub vihma hulgast ning vastuvõtja asukohast. Märgsadenemise mõõtmiseks pannakse kogujad avatud väljale, et koguda sademeid. Sademeid kogutakse pudelitesse, kas kaheks nädalaks või üheks kuuks, pärast seda analüüsitakse proove (Erisman, Draalijers, 1995; Seinfeld, Pandis, 1998).

Kuivsadenemise määramiseks mõõdetakse tavaliselt saasteainete kontsentratsioone maapinnalähedases õhukihis täisautomaatsete analüsaatoritega ja seejärel arvutatakse saasteainete sadenemisvoog ning lisaks mõõdetakse tuule suunda ja tugevust (Erisman, Draaijers, 1995).

1.5.2 Õhu saastatuse automaatmõõtmine

Õhu saastatuse automaatmõõtmine on üks vahend õhusaastest ülevaate saamiseks. Enne automaatmõõtejaamade ülesseadmist mõõdeti õhu saastatust käsitsi ja enamasti suhteliselt pikkade ajavahemike (6 tunni kuni nädala) tagant.

Tänapäeval teostatakse õhu saastatuse automaatmõõtmist iga päev selleks, et oleks võimalik analüüsida ja luua seoseid saasteainete ja meteoroloogiliste tingimuste vahel.

Kogu mõõteperioodi keskmiste ja suurimate väärtuste võrdlus näitab ilmekalt õhu kvaliteedi erinevust maal ja linnas. Õhu kogu mõõteperioodi keskmine NO₂-sisaldus Lahemaa ja Vilsandi jaamas oli vastavalt 0,4 ja 0,9 µg/m³. See on üle 50 korra väiksem kui suure linna ristmiku läheduses. Ka suurimate sisalduste erinevus on sama suurusjärku: Viru jaamas 351 µg/m³, Lahemaal 3,7 µg/m³ ja Vilsandil 6,6 µg/m³. Natuke erinev on õhusaaste nendes jaamades ka nädala jooksul – linnas ta langeb reedest pühapäevani järsult, esmaspäeval tõuseb ning püsib suurena kõigil tööpäevadel. Taustajaamades sellist järsku muutust ei ole. Muutused järgivad küll sama mustrit kui linnaski, kuid kõikumised on oluliselt väiksemad (Kimmel, 2002). Aastane muutumine on taustajaamades peaaegu ühesugune - õhk on puhtaim suvel ning lisandite sisaldused hakkavad järsult kasvama septembris. Linnajaamas mõõdetud sisaldused kõiguvad nii nädala piires kui kuude kaupa rohkem ning selgelt “puhtamat” kuud on raske esile tuua (Kõrvits, 2000).

Samas osakeste puhul nii suuri erinevusi Euroopas leitud pole: uuringute andmeil on peenemate osakeste korral Euroopa foonijaamade ja linnajaamade kontsentratsioonid peaaegu võrdsed (EMEP, 2002). Seega võivad osakeste kujul ülekantavad ühendid kanduda oma allikaist tuhandete kilomeetrite kaugusele.

1.5.3 Lokaalsed ja foonijaamad

Õhusaastet mõõdetakse nii vahetult saasteallikate juures - kesklinnas, liiklussõlmede ümbruses, kus saastekoormus on kontsentreeritud kui ka foonijaamades. Lokaalsete jaamade eesmärgiks on probleemse õhukvaliteediga piirkondades saastetaseme pidev registreerimine, elanikkonna informeerimine teabekanalite kaudu ja õhu korral õigeaegne hoiatamine.

Foonijaamad asuvad suurtest saasteallikatest kaugel, nende eesmärk on eri piirkondadele õhu kaudu langeva saastekoormuse ja õhusaaste kaugkande osakaalude määramine. Saastelevi mudelite arendamiseks ja kontrolliks mõõdetakse

sadenemisvoogude ja saasteainete kontsentratsioone atmosfääriõhus. Arvesse võetakse meteoroloogilisi andmeid (valdavalt tuuled, päikesepaiste jm), sademete keemilist koostist ning saasteainete aegridasid (Pajuste, 2000).

EMEP foonijaamade seirevõrgustikku kuulub üle saja mõõtejaama Euroopas. Jaamades mõõdetakse sademete keemiat ning saasteainete kontsentratsiooni maapinna lähedases õhukihis (EMEP).

Tabel 3. Piiriülese õhusaaste kauglevi konventsiooni mõõteprogrammi EMEP raames kinnitatud minimaalne mõõtmisprogramm aastateks 2004–2009 ja uuritavad parameetrid (Riigikontroll, 2007).

Probleem/meedia	Sademed	Aerosool	Gaasid ¹
Happevihmad	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , pH, Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Cl ⁻ , elektrijuhtivus	SO ₄ , NO ₃ , HNO ₃ , NH ₄ , NH ₃ , Na, K, Ca, Mg	SO ₂ , NO ₂ , HNO ₃ , NH ₄ , NH ₃
Eutrofeerumine	NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	NO ₃ , HNO ₃ , NH ₄ , NH ₃	NO ₂ , HNO ₃ , NH ₄ , NH ₃
Osooni suured kontsentratsioonid			O ₃ , NO ₂
Raskmetallid	1. prioriteet Cd ²⁺ , Pb ²⁺ 2.prioriteet Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , As, Cr ³⁺ , Ni ²⁺		
Aerosooli suured kontsentratsioonid		PM10, SO ₄ , NO ₃ , HNO ₃ , NH ₄ , NH ₃ , Na, K, Ca, Mg	

1.5.4 Õhusaaste fooniseire Eestis

Eesti osaleb EMEPi programmis juba mitukümmend aastat jaamadega Vilsandil ja Lahemaal ning nende jaamade mõõtmistulemusi kasutatakse üle-euroopaliste õhusaaste mudelite koostamisel. Loodud mudelite põhjal modelleeritakse saastekoormusi ja õhukvaliteeti võrgustikuga ühinenud riikides (EKUK 2004). EMEPi raames läbi viidavaid mõõtmisi teostavad riiklikud laborid, kes esitavad mõõtmistulemused EMEPi programmi koordinaatorile – Norra Õhuuuringute

¹ Eestis mõõdetakse gaase automaatsete mõõturitega iga tunni järel. Nõutav on ööpäevaste keskmiste mõõtmine. See toob kaasa lisakulu aparatuuri ostul ca 200 000 kr ning mõõtmisel ca 30 000 kr aastas mõõdetava parameetri kohta.

Instituudile (NILU). EMEP organiseeriti ÜRO Majanduskomisjoni egiidi all ning on praegu Piiriülese Õhusaaste Kauglevi Konventsiooni (PÕKK) all tehtava koostöö lahutamatu osa. Eesti ühines PÕKK-iga 2000ndal aastal ja kohustus lisaprotokolliga finantseerima pikaajalisi mõõtmisi (Pajuste, 2000).

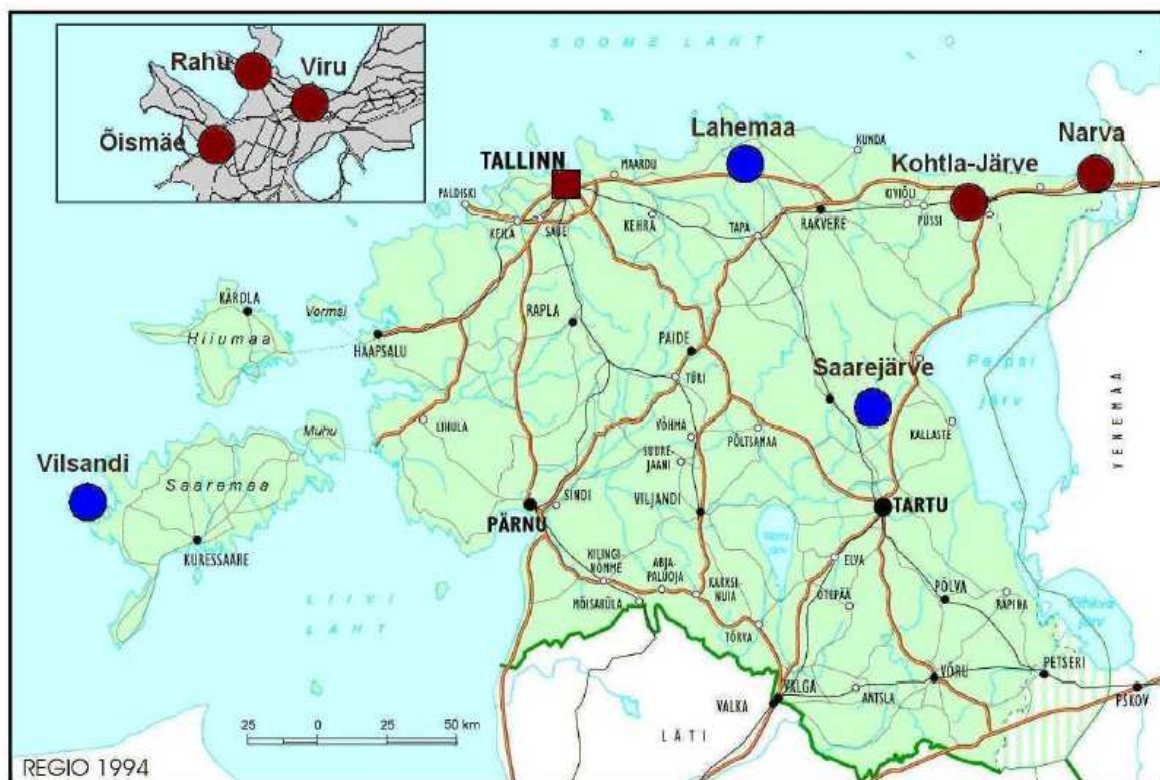
Alates 1994ndast aastast on Eestis teostanud mõõtmisi Eesti Keskkonnauuringute Keskus (EKUK), varem teostas mõõtmisi Eesti Hüdro-meteoroloogia Instituut.

Aastate pikkuse õhuseire tulemusel on selgunud, et saasteainete kontsentratsioonid Eesti foonijaamades on enamjaolt madalad ja saastetasemed on kuude lõikes suhteliselt ühtlased (üksikud mõjutused on ilmselt kohaliku päritolu, mitte saasteainete kaugkandest põhjustatud). See kinnitab, et Eesti jaamad on õnnestunud asukoha valikuga. Vilsandi, Saarejärve ja Lahemaa on taustajaamad ning esindavad maa piirkondade tüüpilisi saastetasemeid. Jaamade asukohad on toodud joonisel 2 ning nendes Eesti õhuseire programmis mõõdetavad saasteained on toodud tabelis 4.

Kui peamiste saasteainete (lämmastikoksiid, vääveloksiid, osoon) mõõtmisi on EKUK teostanud alates 1994ndast aastast, siis lenduvate orgaaniliste ühendite (VOCid, mis on osooni eeldusained) kohta on andmeid alates aastast 1996 pistelistest uuringutest Tallinnas ja aastast 2002 16st maakonnakeskusest. Benseeni, tolueni ja ksüleeni monitooringut on Muuga sadama lähedal finantseerinud sadam ise alates 1999ndast aastast.

Tabel 4. Eesti õhuseire programmis mõõdetavad saasteained taustajaamade kaupa (EKUK, 2003).

Taustajaamad			
Saasteaine	Vilsandi	Lahemaa	Saarejärve
SO ₂	X	X	X
NO+NO ₂ =NO _x	X	X	X
O ₃	X	X	X



Joonis 2. Eesti õhu seirejaamade asukohad analüüsitud perioodil (sinised ringid - taustajaamad, punased ringid - linnajaamad) (EKUK, 2003).

Käesolevas töös käsitletakse Lahemaa seirejaama mõõteandmeid. Lahemaa seirejaam kuulub koos Vilsandi jaamaga Euroopa kaugkande seire võrgustikku ning seal teostatakse mõõtmisi juba alates 1989 aastast. Pidevmõõtmistega alustati Lahemaal 2001. aastal. Lahemaa seirejaam asub ligikaudu 8 kilomeetri kaugusel Eesti põhjarannikust, Palmse mõisa lähistel. Lahemaa seirejaama mõõtmistulemused iseloomustavad lisaks kaugkandega saabuval saastele ka Eestist pärit saaste mõju taustaaladele.

Lahemaa seirejaamas mõõdetakse SO_2 , SO_4 , NO_2 , NO_3 , NH_4 , sademeid (sademete hulk, pH, elektrijuhtivus, ionide kontsentratsioonid - SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Cl^-) 24 tunni keskmistena ja osooni 1 tunni keskmistena. Sademetes mõõdetavad komponendid ja määramismeetodid on toodud tabelis 5.

² Edaspidi on sademetes mõõdetud ioonid märgitud ilma laenguta.

Tabel 5. Sademetes mõõdetavad komponendid ja määramismeetodid (EMEP).

Parameeter	Sademetehulk	pH	Elektrijuhtivus	NH ₄	SO ₄ , NO ₃ , Cl	Na, Ca, Mg, K,
Meetod	Volumetria	Potentsio-meetria	Kondukto-meetria	Spektrofotomeetria	Ioonkromatograafia	AAS Aatomi absorptsiooni meetod

Seadmetena kasutatakse ülitundlikke analüsaatoreid, mis võimaldavad määrata ka väga madalaid kontsentratsioone. Lämmastikoksiidide taset mõõdetakse pidevalt kemo-luminesentsi meetodil analüsaatoriga TEI (*Thermo Environmental Instruments Inc*) 42 S. Vääveloksiidide taset mõõdetakse pidevalt UV-fluorestsentsi meetodil analüsaatoriga TEI 43 S. Mõõtmistulemused kogutakse elektrooniliselt ja kantakse kord päevas modemsidega üle Keskkonnauuringute Keskuse arvutisse.

Sadete mõõtmiseks Eesti jaamades kasutatakse EMEP programmi koordinaatori Norra Õhuuuringute Instituudi (NILU) standardseid plastist kogujaid. Kogumislehtri diameeter on 20 cm ja ta asetseb maapinnast 2 m kõrgusel. Kogutud sademeid hoitakse külmkapis ning saadetakse ööpäeva keskmiste proovidenäidete teel Eesti Keskkonnauuringute Keskuse laboratoorseks analüüsiks. Sademetes määratavad komponendid ja määramismeetodid on rahvusvaheliste organisatsioonide poolt kindlaks määratud. Eesti Keskkonnauuringute Keskuses kasutatakse vaid akrediteeritud meetodikaid.

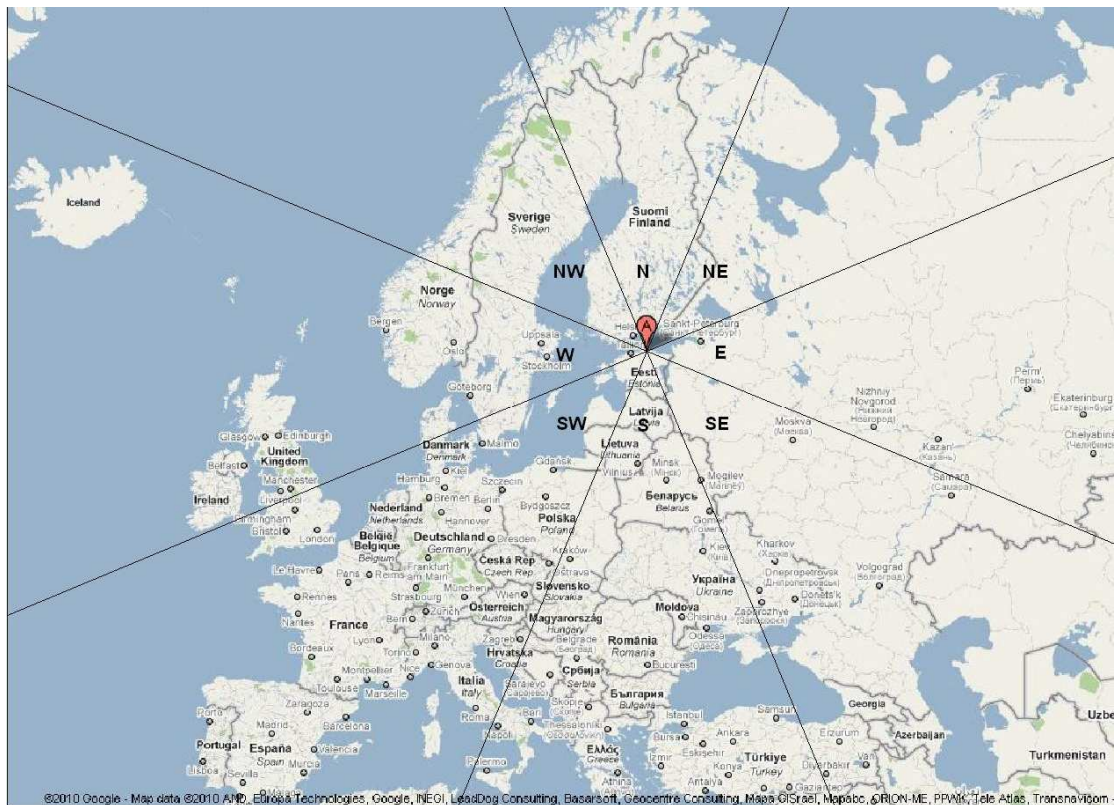
Kuivsadene määramiseks mõõdetakse jaamas vääveloksiidide, lämmastikoksiidide ja osooni kontsentratsioone täisautomaatsete analüsaatoritega ning lisaks tuule suunda ja tugevust. Vääveloksiidide mõõtmismeetodiks on ioonkromatograafia, lämmastikoksiididel spektrofotomeetria ja osooni puhul UV absorptsioon. Tulemused salvestatakse mõõtejaamas tunni keskmistena ja edastatakse modemsidega Keskkonnauuringute Keskuse keskarvutisse (EKUK).

2. Materjal ja metoodika

2.1 Andmestiku kirjeldus

Käesolevas töös analüüsitakse Lahemaa foonijaamas mõõdetud sademete keemia ja gaaside kontsentratsioonide ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 24-tunni keskmisi ajavahemikus 01.01.1997 – 31.12.2004, nende muutumist ning päritolu. Igal mõõtmispäeval on fikseeritud ilmakaar (sektor), millest antud päeval Lahemaale tulnud õhumass pärines. Andmed on saadud avalikust EMEP andmebaasist (EMEP).

Andmebaas ei ole kahjuks järjepidev, erinevatel (tehnilistel jm) põhjustel on mõõtmisriidades lüngad. Õhumasside päritolu selgitamiseks kasutati 96-tunnilist õhumassi trajektoori tagasijälitust. Õhumasside päritolu ilmakaare määratlemiseks oli vaja, et vähemalt 50% trajektooriga asuks $\pm 22,5^\circ$ ühest kindlast ilmakaarest. Vastasel juhul sai õhumassi päritoluks “määramata” st polnud täpselt võimalik fikseerida, millisest ilmakaarest antud päeval õhumass saabus. Sektor 1 tähistab põhjasuunda ja selle ümbrust $\pm 22,5^\circ$ ulatuses. Sektorite numbreid loetakse päripäeva. Sektor 9 tähistab määramata õhumassi. Konkreetsed sektorite väärtused saadi EMEPi koduleheküljelt www.emep.int. Kokkuvõtted Eesti õhuseire tulemuste kohta on kättesaadavad EKUKi koduleheküljel (www.klab.ee).



Joonis 3. Õhumasside trajektoorede määratlemine.

2.2 Metoodika kirjeldus

Töös püüti statistilise analüüsi abil selgitada täpsemalt saaste päritolu ning seega lokaalset ja regionaalset saastet eristada. Selleks analüüsiti dispersiooni analüüsiga Lahemaa jaama päeva keskmisi saasteainete kontsentratsioone sõltuvalt õhumasside päritolust. Faktoranalüüsiga grupeeriti Lahemaal mõõdetud keemiliste ühendite kontsentratsioonid faktoriteks, mida käsitleti Lahemaale mõju avaldavate sõltumatute saasteallikate esindajatena. Allikad identifitseeriti iga faktoriga seotud oluliste markerainete järgi.

Saasteallika kauguse hindamiseks hinnati ühendite oksüdeerituse astet ja nende sõltuvust õhumasside päritolust. Analüüsiti lämmastikoksiidide, vääveldioksiidi, sulfaatide ja ammoniumi suhet ja nende tähendust.

Faktoranalüüs võimaldab hästikorreleeritud tunnuste hajuvust kirjeldada väiksema arvu uute tunnuste kaudu, vähendades niimoodi analüüsitava andmehulga dimensiooni. Faktoranalüüs lubab kõrvale jätta osa andmestiku koguhajuvusest, mida

loetakse juhuslikuks ning vähendada andmestikku kirjeldavate uute tunnuste arvu võrreldes esialgsete tunnuste arvuga. Esialgsed muutujad avaldatakse uute muutujate (faktorite) lineaarkombinatsioonina, kuid osa esialgse andmestiku hajuvusest loetakse juhuslikuks ning jäetakse uute muutujate (faktorite) poolt kirjeldamata. Seda osa esialgsest hajuvusest kirjeldatakse eraldi kui jääkhajuvust (viga).

Faktoranalüüsi ülesande lahendamiseks on mitmeid erinevaid meetodeid. Üheks võimaluseks on peakomponent-faktoranalüüs, mille esimeseks sammuks on peakomponentide leidmine.

Faktoranalüüsi puhul eeldatakse, et uusi muutujaid (faktoreid) on vähem kui esialgseid muutujaid ja nendest leitud peakomponente. Peakomponente, mis kirjeldavad väikest osa esialgsete muutujate hajuvusest, ei lülitata faktoranalüüsi mudelisse. Faktori kirjeldusvõimet iseloomustatakse faktori omaväärtusega. Tavapraktikas jäetakse mudelis alles need faktorid, mille omaväärtused on suuremad kui üks – st et uus faktor kirjeldab rohkem kui endine üksikmuutuja ehk mõõdetud suurus (Statsoft; Kikas 2006).

Kuna töö eesmärk on selgitada kas antud andmestik võimaldab täpsustada saaste päritolu ning seega lokaalset ja regionaalset saastet eristada, siis on analüüsitud kõikide aastate ja aastaegade summaarseid keskmisi õhumasside päritolu ilmakaarte kaupa.

Alljärgnevalt (ptk 3) esitatud tabelid ja joonised on tekitatud programmis MS Excel ja Statistica 6 Lahemaa jaamas mõõdetud ühendite sademetes ja gaaside kontsentratsioonide ning saasteainete päritolu (ilmakaarte) andmetest. Arutelu põhineb saadud mustrite analüüsil ja tõlgendamisel. Samuti on arutelus arvesse võetud kõike eelnevates peatükkides kirjutatud ning vajadusel esitatud seni mainimata jäänud argumente.

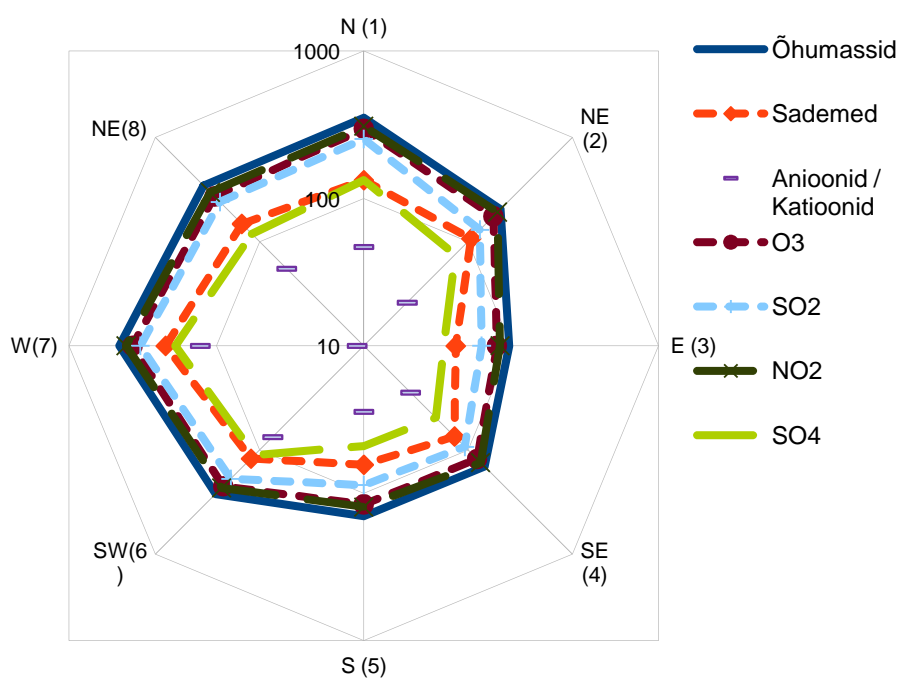
3. Tulemused ja arutelu

3.1 Mõõtmispäevade ja õhumasside esinemissagedus

Mõõteandmestik koosnes kaheksa aasta mõõtmistulemustest ja tulemuste üldised statistikud on esitatud tabelis 6. Iseloomustamiseks analüüsitud andmestikku paremini on tabelis välja toodud ka olulisemate mõõdetud parameetrite esinemissagedus õhumasside päritolu järgi. Antud tabel näitab ka vastavust päritolu ilmakaare ja sektori numbri vahel.

Tabel 6. Mõõtmistulemuste esinemissagedus ilmakaarte alusel (sulgudes sektori number)

	Põhi (1)	Kirre (2)	Ida (3)	Kagu (4)	Lõuna (5)	Edel (6)	Lääs (7)	Loe (8)	Määra- mata (9)	Kokku
Õhu- massid	353	205	97	144	143	264	455	344	917	2922
Sademed	133	107	42	74	64	121	221	148	404	1314
Anioonid	47	26	9	28	28	75	129	55	198	601
Katioonid	43	22	6	25	27	74	123	53	193	566
O₃	297	175	80	122	119	223	371	271	766	2424
SO₂	253	130	63	93	88	189	329	240	618	2003
NO₂	309	192	84	132	124	231	410	297	788	2567
SO₄	133	75	35	49	48	112	190	119	318	1079



Joonis 4. Tuulteroo

Tabelist ja jooniselt on näha, et:

- 1) suure osa õhumasside (ligikaudu kolmandik) korral on võimatu määrata kindlat õhumasside päritolu ilmakaart st õhumassid on liikunud üle mitme sektori, mis iseloomustab hästi Läänemere piirkonna õhumasside muutlikkust, kus tsüklonite keskmine kestus on vaid mõned päevad ja siis tuleb juba uus mõnest teisest ilmakaarest (Keevallik, 2003; Keevallik, Soomere, 2004),
- 2) õhumassid pärinevad tihedamalt lääne-, loode- ja põhjakaartest ning suhteliselt harva idast, mis on heas kooskõlas valdavate tuulte suundadega (joonis 4),
- 3) õhumasside päritolu ja sademete esinemissageduse vahel on selge seos: tihedamalt on esinenud vihma mere poolt puhuvate tuulte korral ning vähem idasuunast pärit õhumasside korral,
- 4) mitmete huvipakkuvamate ilmakaarte nagu idakaar Kirde-Eesti tööstus- ja kaevandusala läbivate õhumassidega ja loodekaar Helsingi ja laevaliiklusega seotud õhumassidega on sademete keemias esindatud väheste proovidega, mistõttu antud sektorite puhul on sademete keemia proove õhusaaste päritolu selgitajana kasutada vähem usaldusväärne.

3.2 Ühendite suhted saaste päritolu hindajana

Hea võimaluse saasteallika kauguse hindamiseks annab ühendite oksüdeerituse astme hindamine: nagu osas 1 räägitud, esineb näiteks vahetult allikate juures lämmastikoksiididest enim NO, allikatest kaugel on ta valdavalt NO₂ ja veel kaugemal nitraatsel kujul (Seinfeld, Pandis, 1998). Sama kehtib ka väävli kohta. Tabelis 7 ongi toodud iseloomulikud sellised suhted ja analüüsitud nende tähendust eelnevast selgunu alusel.

Eraldi on analüüsitud ka ammoniaakiooni ja sulfaatiooni suhet, mis peaks iseloomustama levinud aerosoolsete ühendite ammooniumsulfaatide osakaalusid. Viimaste valdavate ühenditena esinemise korral võib sulfaadi ja ammoniaagi suhe olla 2,77-3,77 (Seinfeld, Pandis, 2006) sõltuvalt algsetest ammoniaagi ja väävelhappe kontsentratsioonidest õhus. Nagu tabelist 7 näha, on enamuse ilmakaarte korral nimetatud suhe just nendes piirides, mis näitab, et ka Lahemaa aerosoolis esinevad

peamiste sulfaatidena just ammooniumsulfaadid. Kahjuks ei õnnestunud leida mõõtmisandmeid nende ühendite esinemise kohta osakestes vaadeldud perioodil. Samas on kirdest, lõunast ja loodest pärinevate õhumasside korral suhte väärtus üle 4. Kirdest ja loodest saabuval õhumassid on viibinud pikalt mere kohal, kus on reeglina madalad ammoniaakioonide kontsentratsioonid ning suureneb tõenäosus, et väävel seotakse teistesse ühenditesse.

Tabel 7. Ühendite oksüdeerituse astme sõltuvus õhumassi päritolust.

Ilmakaar (Sektorid)	NO ₃ /NO ₂	SO ₄ sademed/SO ₂	SO ₄ õhus/SO ₂	SO ₄ sademed/NH ₄	SO ₄ õhus/N H ₄
N (1)	0,50	1,00	0,42	3,64	1,52
NE (2)	0,42	0,74	0,36	4,85	2,37
E (3)	1,17	0,70	0,25	2,82	1,02
SE (4)	0,60	0,76	0,28	3,96	1,46
S (5)	0,77	1,67	0,40	4,18	1,01
SW (6)	0,87	0,98	0,40	3,86	1,57
W (7)	0,68	1,24	0,62	3,07	1,53
NW (8)	0,38	1,23	0,46	4,94	1,85
N/A (9)	0,59	0,97	0,39	4,19	1,69
Kokku	0,63	1,02	0,41	3,86	1,55

Tabelist on ka näha, et lämmastikuühendite korral on nitraatide osakaal eriti suur idast pärinevate õhumasside korral, mis võib viidata ühelt poolt Narva elektriyaamade heitmete suure niiskusastmega lämmastikuühendite kiirele oksüdeerimisele atmosfääris ja teiselt poolt ka kaugemale päritolule näiteks metsatulekahjust Venemaal (Redford, 2005). Väävliühendite korral on oksüdeeritus kõrgem lõunakaarte õhumasside korral, mis võib tähendada sademetes sisalduva väävli valdavalt pärinemist kaugematest Ida-Euroopa piirkondadest, kus põletatakse väävlirikkeid kütuseid (kivisüsi, masuut) ja/või toodetakse väävelhapet.

EMEP saasteainete päritolu analüüside põhjal pärineb sadenenud oksüdatiivsest lämmastikust vaid 5-10% kohalikest allikatest ning ammoniaagi puhul on lokaalse päritolu ca kolmandik (Tarrason, jt 2007). Seega valdav osa sademetes sisalduvatest ühenditest on kaugkandega kohale toodud.

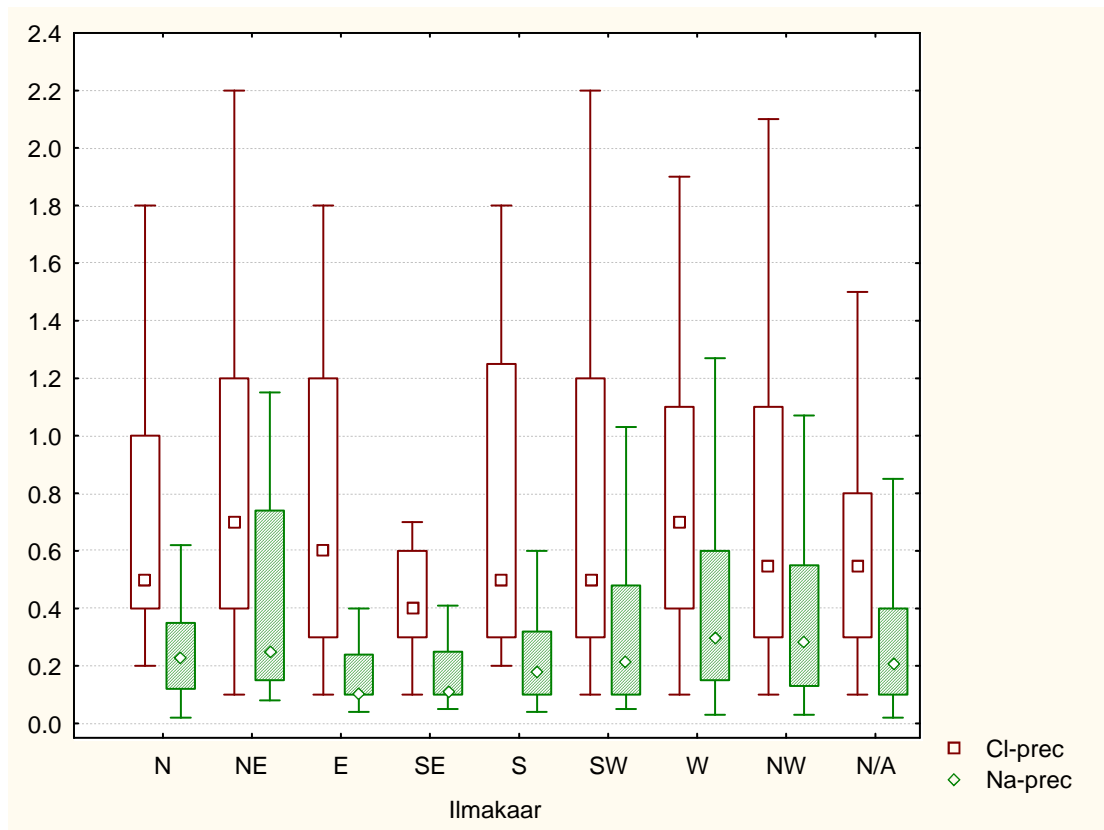
3.3 Kontsentratsioonide sõltuvus õhumasside päritolust.

Dispersioonanalüüsiga leiti seosed saasteainete kontsentratsioonide ja õhumasside päritolu vahel. Samuti õhumasside päritolu ajaline dünaamika. Analüüs sektorite esinemise kohta aastaegade kaupa näitas, et sektorid pärinesid praktiliselt võrdselt kõikidel aastaegadel. Toodud on joonised ühendite ja gaaside kontsentratsioonide kohta erinevatest ilmakaartest pärinevate õhumassidega ning õhumasside päritolu aastaegade keskmiste kohta. Jooniste karpdiagrammidel on näidatud ühendite mediaankontsentratsioon, maksimum- ja miinimumväärtused ning vahemik, milles varieerus 50% kõigist väärtustest.

Järgnevalt on analüüsitud ühendite kaupa nende õhumasside päritolu.

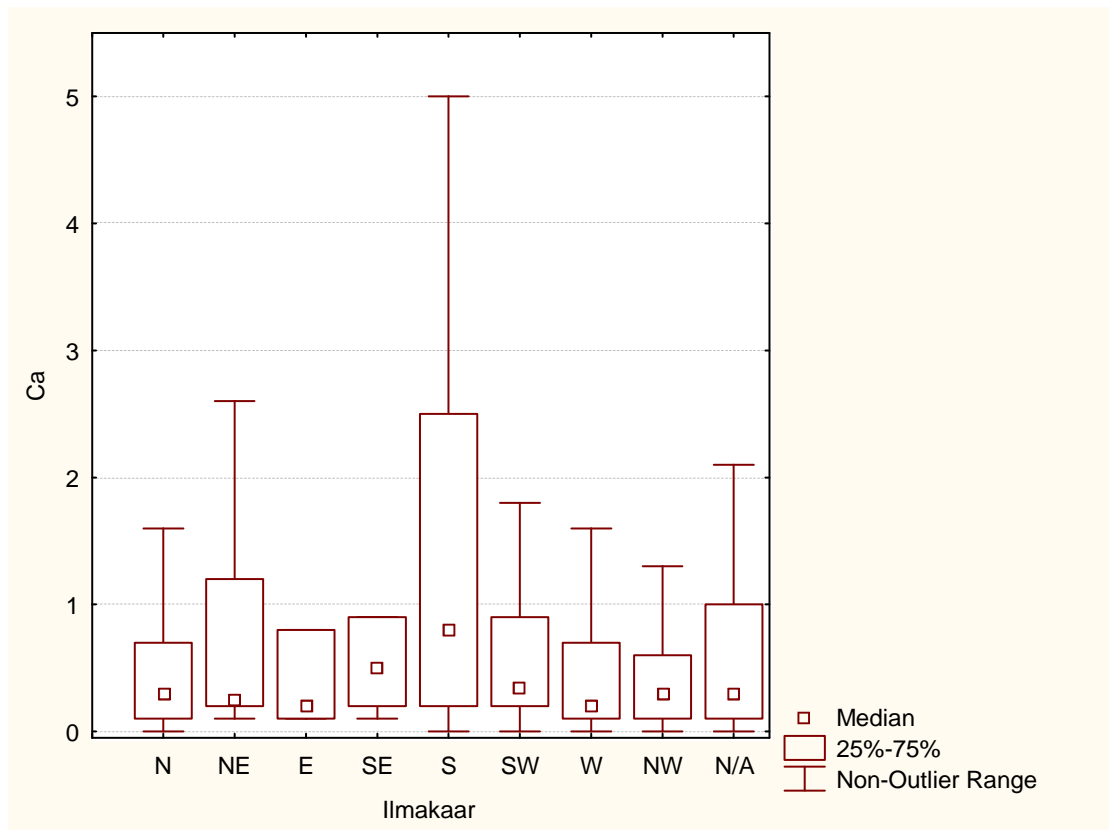
Kloori puhul võib välja tuua märgatavalt madalamad kontsentratsioonid kagust, mis on seotud valdavalt kontinentaalse õhuga. Teiste ilmakaarte vahel statistiline erinevus puudub. Suuremad kontsentratsioonid pärinevad siiski kirde-, ida-, lõuna- ja loodesuunast (joonis 5). Lahemaale saabub mereline õhk mitmest sektorist kagusuunast kuni kirdesuunani. Seega võib oletada, et osa kloorist on mereline, kuna see sisaldub meresoolades. Kontinentaalsete õhumassidega pärinev kloor võib olla suurelt osalt antropogeenset päritolu ning pärineda suitsugaasidest fossiilkütuste põletamisest (Seinfeld, Pandis 2006).

Na suuremad kontsentratsioonid tulevad kirde-, lääne- ja loodesuunast (joonis 5), kust saabuv õhk on kindlasti viibinud mere kohal ja selle põhjal võib järeldada, et Na tõenäoline allikas on meresoolad.



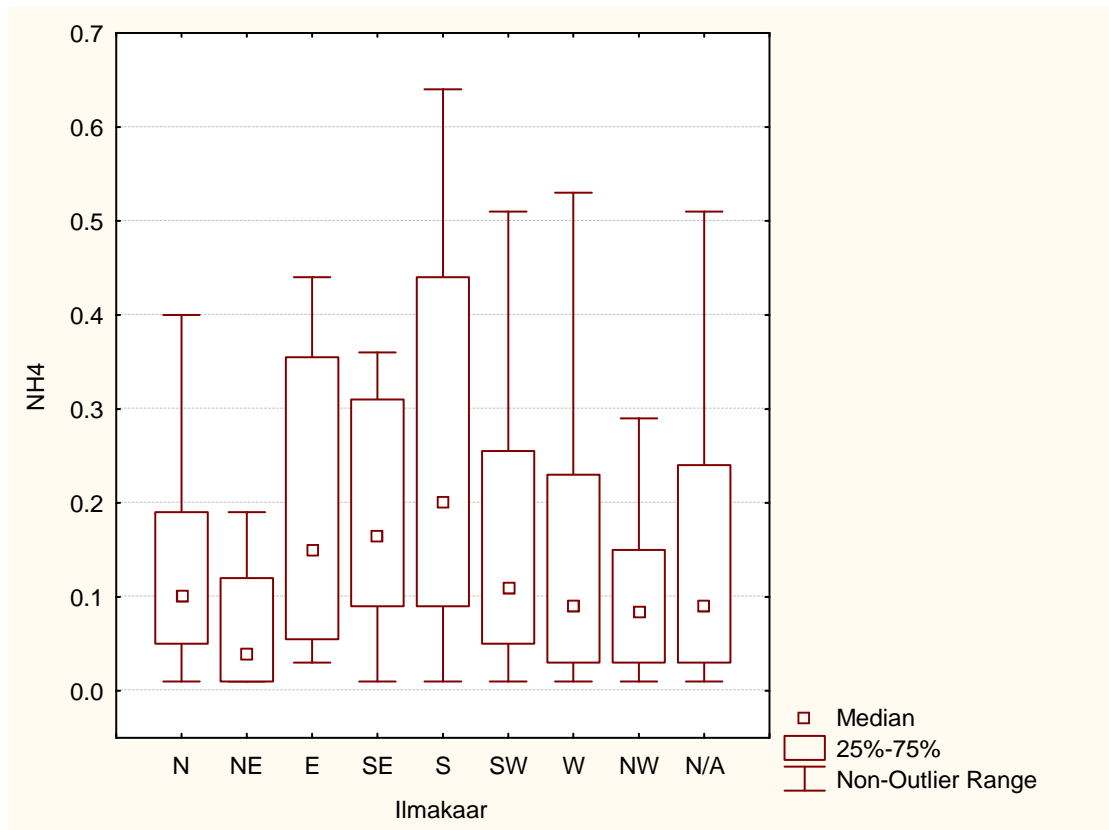
Joonis 5. Cl ja Na kontsentratsioonid sõltuvalt õhumasside päritolu sektorist

Kaltsiumi kõrgemad kontsentratsioonid on seotud kirde- ja lõunasuunaga (joonis 6). Kirdest võib tegemist olla Kunda tsemenditehase ja põlevkivituha mõjutusega. Lõunasuunas asuvad suured põllualad nii Eestis kui kogu Baltikumis, kust taimkatte puudumisel kevadeti-sügiseti tolwab.



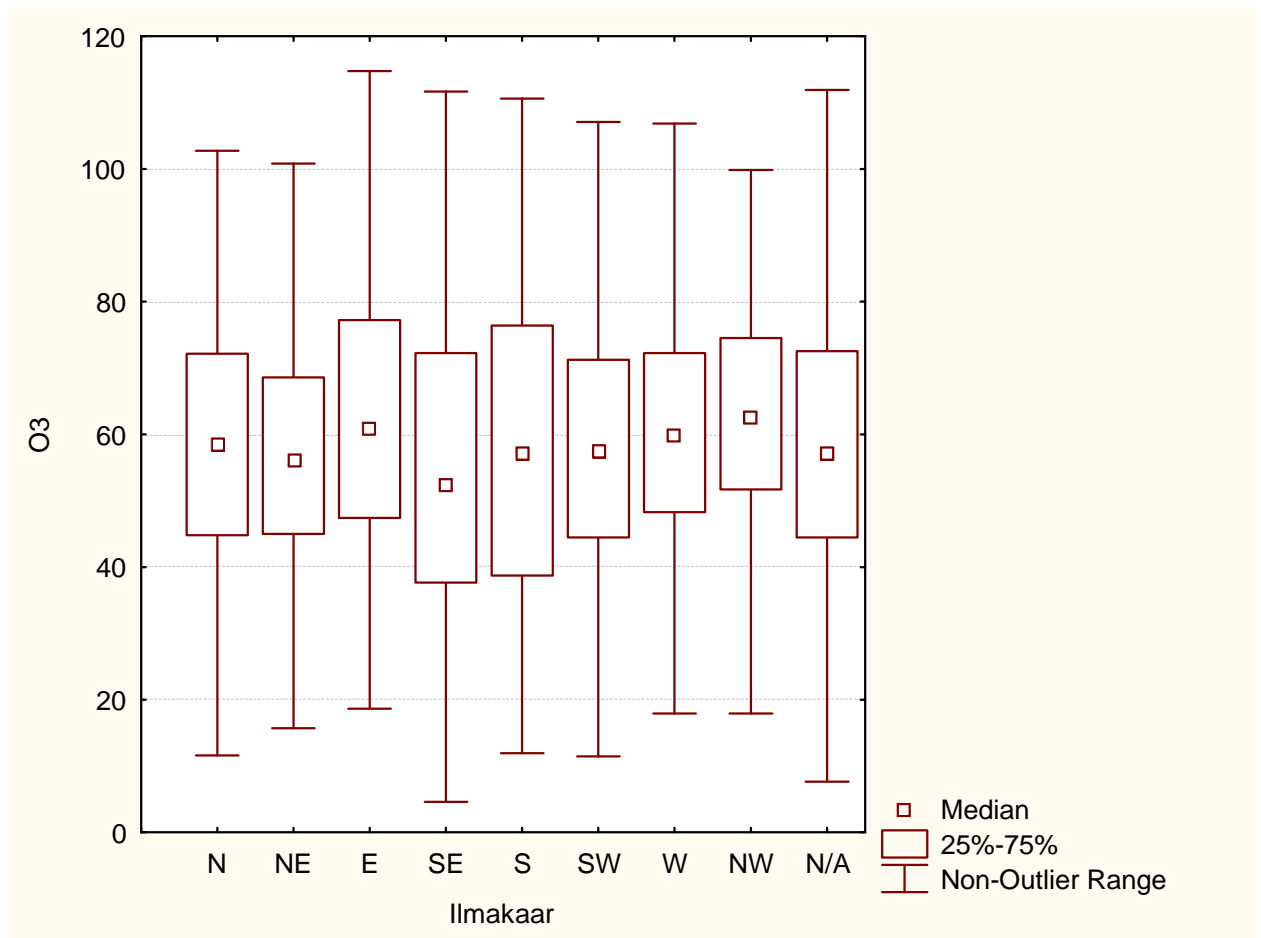
Joonis 6. Ca kontsentratsioonid sõltuvalt õhumasside päritolu sektorist

Joonisel 7 on toodud ammooniumi keskmised saastetasemed ja õhumasside päritolu. Antud jooniselt on näha, et NH_4 omab kõrgemat kontsentratsiooni ida-, kagu ja lõunasuunast pärinevate ehk kontinentaalsete õhumassidega. Üheks põhiliseks ammooniumi allikaks on põllumajandus: sõnniku käitlemine ja väetiste kasutamine (Seinfeld, Pandis, 2008; Pajuste jt. 2004). Kõrgemad kontsentratsioonid kagust ning lõunast on heas kooskõlas faktiga, et kolmandik sadenenud ammoniaaki on lokaalset päritolu (Klein, 2007). Kuna ammooniumi puhul on raske eristada kohalikku ja kaugkandega seotud saastet, siis või oletada, et see pärineb ida-, kagu- ja lõunakaartes asuvatest suurematest Baltimaade, Ukraina ja Venemaa põllumajanduspiirkondadest.



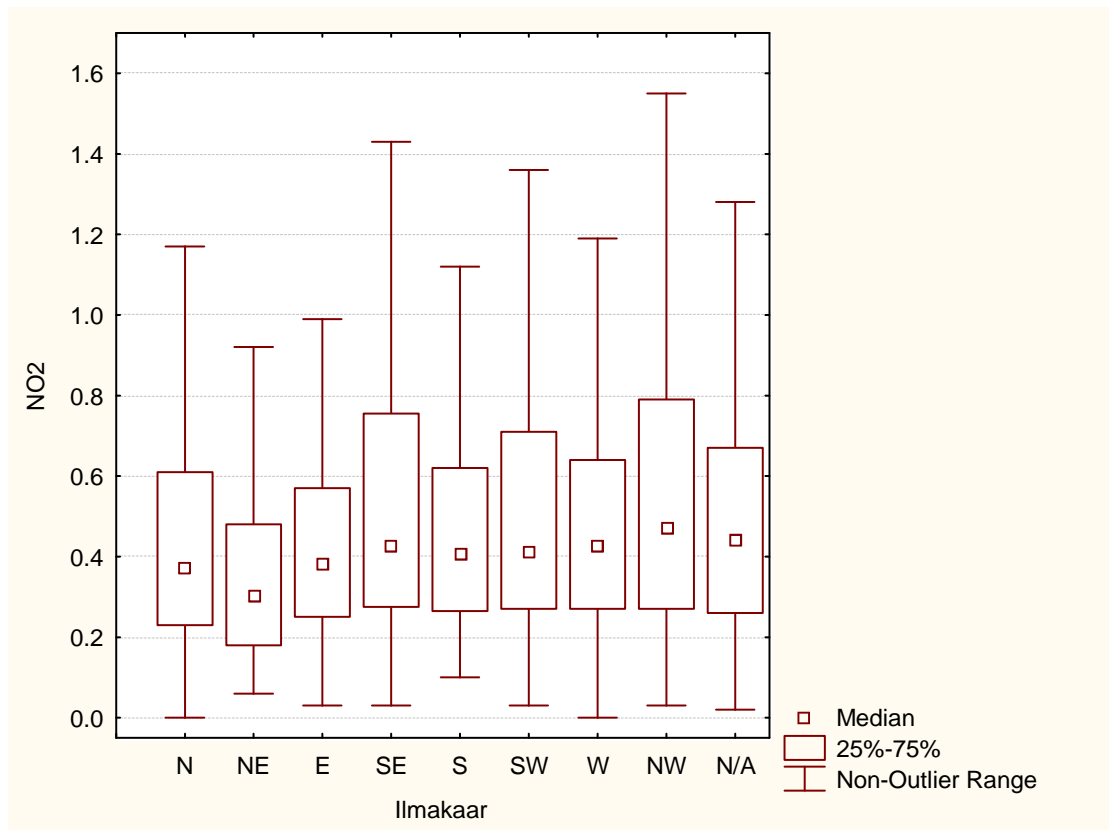
Joonis 7. NH_4 kontsentratsioonid sõltuvalt õhumasside päritolu sektorist

Osooni kontsentratsioonides ei ole statistilist erinevust sektorite vahel. Osooni mõjutavad tugevasti aastaaeg ja atmosfääri vertikaalne segunemine, mis komplitseerib tema sidumist saasteallikatega. Mõneti kõrgemad kontsentratsioonid esinevad idast, loodest ja läänest pärit õhumasside korral (joonis 8). Eestis piirab osooni teket lämmastiku vajak (Simpson, jt. 1997). Idatuulte korral saab oletada eelpool toodud metsatulekahjude mõju. Loode- ja läänetuulte korral saab oletada, et analoogsed soodustavad tegurid on meri, mistõttu osoon püsib kauem atmosfääris (vaata osa 1.3). Mõjuriks võib olla ka intensiivne laevaliiklus Läänemerel, mis paiskab õhku suurel hulgal lämmastikku.



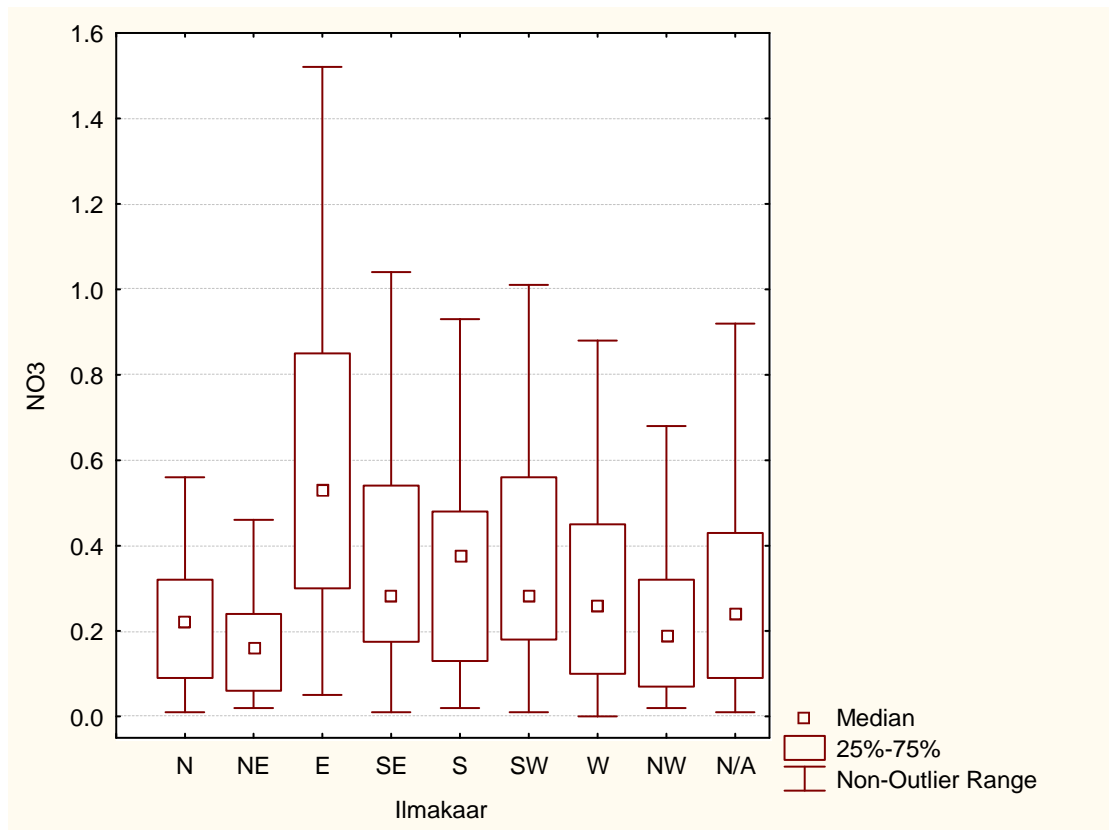
Joonis 8. O₃ kontsentratsioonid sõltuvalt õhumasside päritolu sektorist

NO₂ kontsentratsioonid eri ilmakaartest ei erine üksteisest statistiliselt. Esile võib tuua madalamad NO₂ väärtused kirdest ning kõrgemad väärtused kagu-, edela- ja loodesuunast, aga ka läänesuunast (joonis 9). Tõlgendamise teeb keerukaks NO₂ osaliselt looduslik päritolu ja konkureerivad reaktsioonid osooniga. Ilmakaarte jaotuses pole näha mõjutusi elektrijaamadest, mille põhjuseks võib olla, et korstnaist paisatud lämmastik on jõudnud enne Lahemaale kandumist reageerida ja muunduda juba nitraadiks. Loodesuunast pärineva NO₂ allikaks võib olla laevaliiklus Läänemeresel, aga ka Tallinna mõju. Kagu-, edela- ja läänesuunast pärinev NO₂ võib olla pigem kohalikku päritolu, mille põhjuseks võib olla autoliiklus, tööstus ja kohalike majapidamiste kütmine (Pajuste jt. 2004).



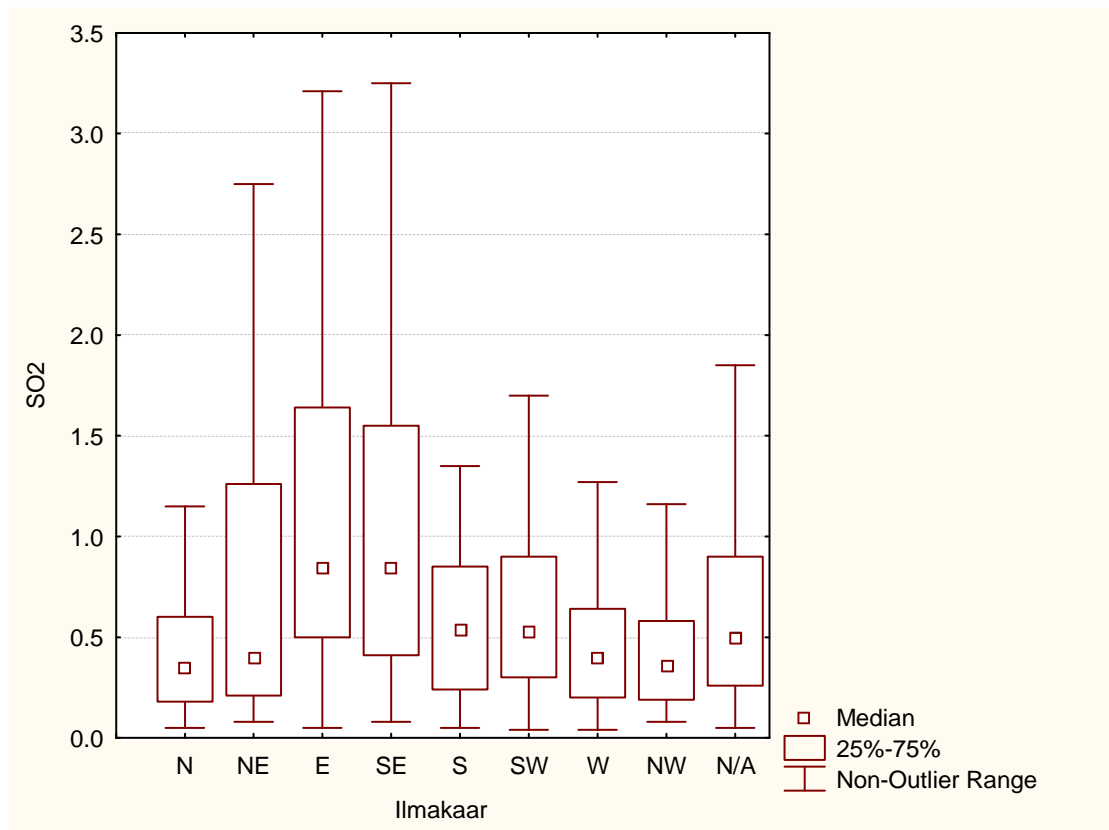
Joonis 9. NO₂ kontsentratsioonid sõltuvalt õhumasside päritolu sektorist

NO₃ pärineb valdavalt idasuunast kontinentaalsete õhumassidega (joonis 10). Kuna tegemist on nitraadiga, siis võib eeldada, et tegu on kaugkandega, kuna lämmastik on jõudnud osaleda keemilistes reaktsioonides. Sadenenud nitraadil võib olla seos Venemaal toimunud metsatulekahjudega (Radford, 2005). Üks osa nitraatidest võib siiski olla lokaalne, sest lämmastikoksiidide põhiliseks allikaks Eestis on Kirde-Eesti tööstuslikud põlemisprotsessid. Elektri jaamade heitmetes sisalduvad suure niiskustasemega lämmastikuühendid oksüdeeruvad kiiremini atmosfääris ja võivad lühikese aja jooksul reageerida lõpp-produktini.



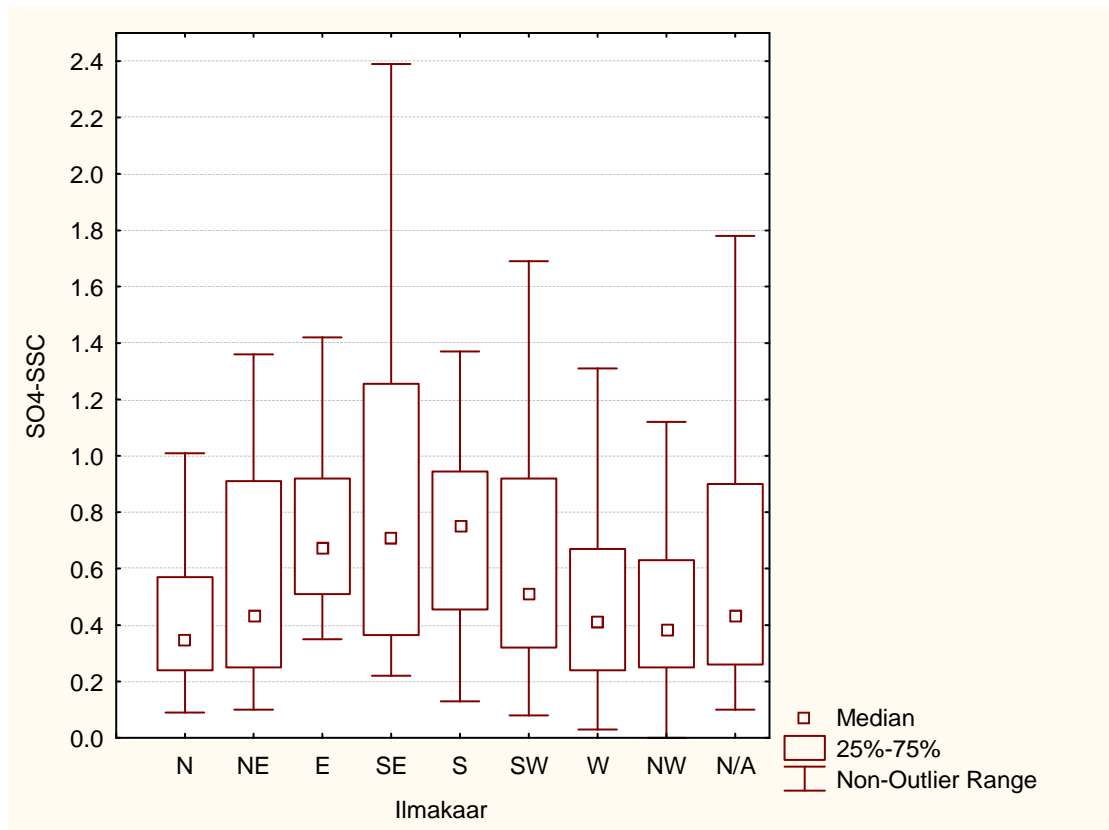
Joonis 10. NO₃ kontsentratsioonid sõltuvalt õhumasside päritolu sektorist

SO₂ pärineb ida- ja kagusuunast (joonis 11). Kui idast pärit õhumasside korral on selge oletada väävlirikaste kütuste põletamisest tulenev elektriyaamade mõju, siis kagust pärit õhumasside korral on kõrgemad vääveldioksiidi kontsentratsioonid põhjustatud tõenäoliselt tööstus- ja kaevandusaladega ning väävlirikaste kütuste põletamine linnades. Kuna kontinentaalsed õhumassid on kuivemad ja sademeid on vähem, siis võib oletada, et SO₂ ei pesta nii kiiresti välja.



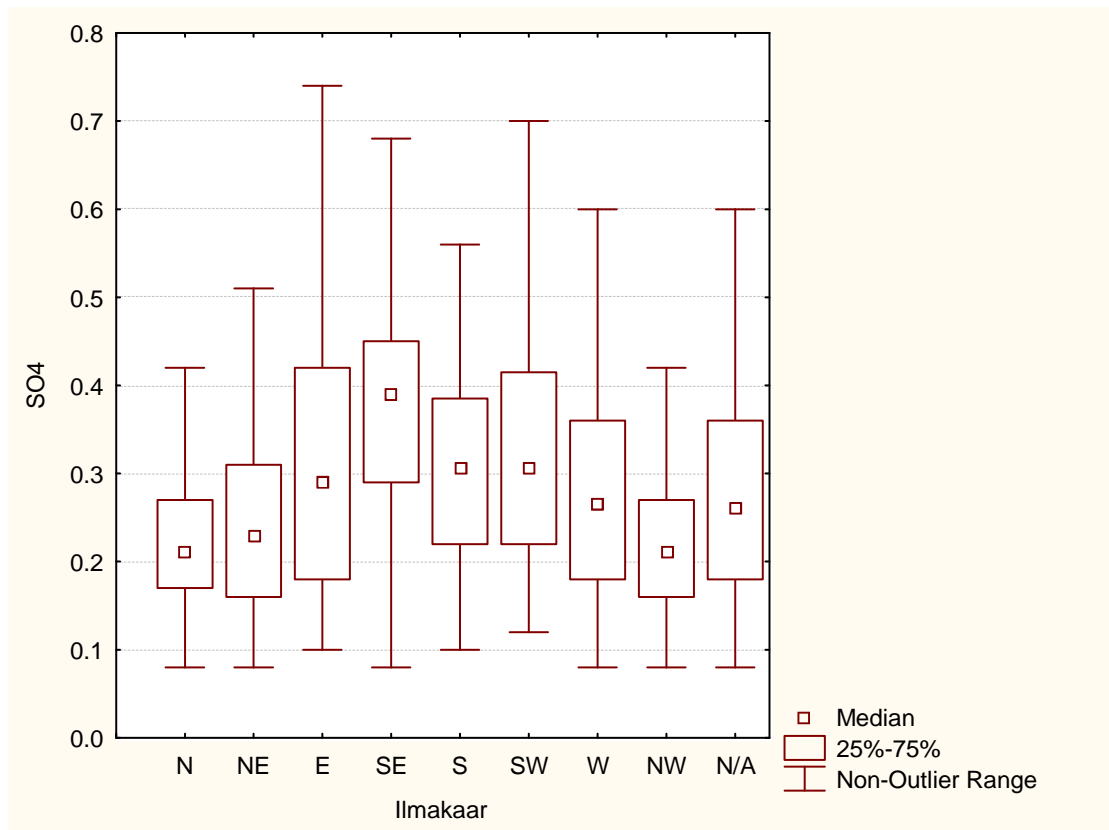
Joonis 11. SO₂ kontsentratsioonid sõltuvalt õhumasside päritolu sektorist

Meresoolaga korrigeeritud sulfaat (SO₄-SSC) pärineb kagu- ja lõunasuunast (joonis 12). Võib oletada, et see pärineb peamiselt Venemaalt ja Ida-Euroopast väävlirikaste kütuste põletamisest ning seega sulfaat, millest on meresool arvutuslikult välja korrigeeritud, pärineb kaugkandega.



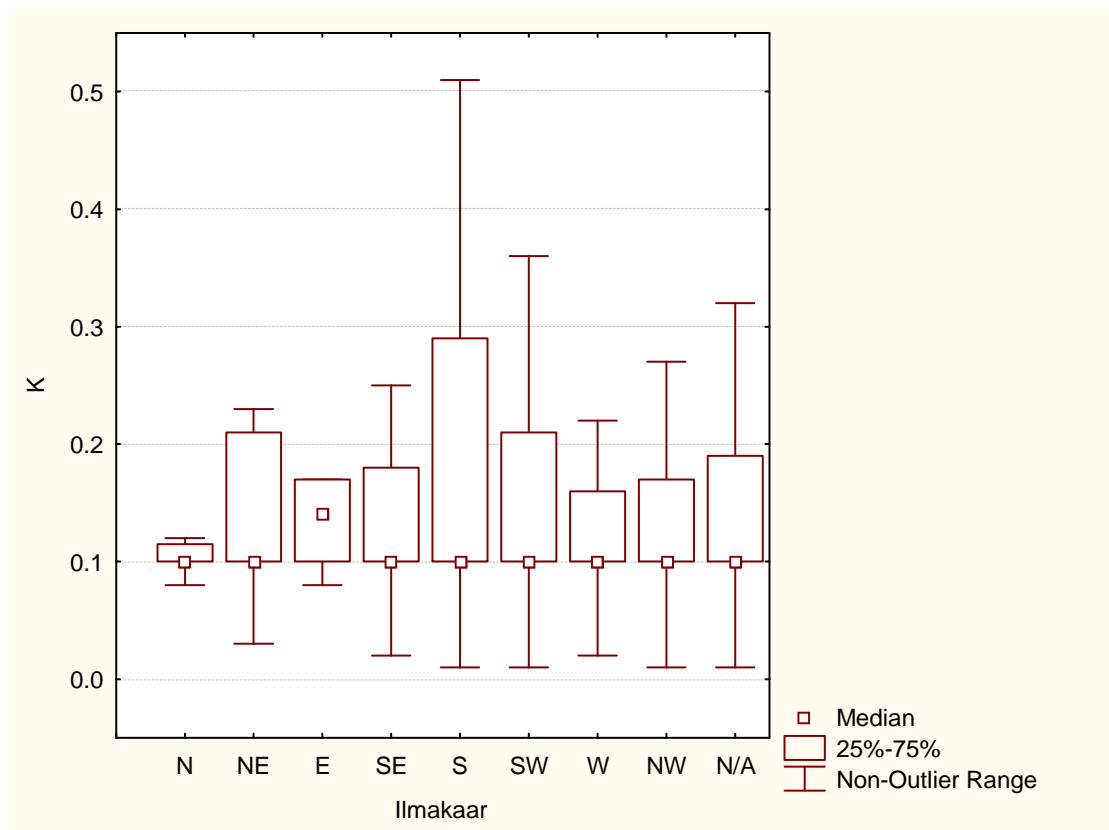
Joonis 12. SO₄-SSC kontsentratsioonid sõltuvalt õhumasside päritolu sektorist

SO₄ õhus pärineb peamiselt ida-, kagu-, lõuna- ja edelasuunast. Idasuunast pärineva sulfaadi põhjuseks võib arvata põlevkivi põletamist Narva Elektriijaamades. Kagu-, lõuna- ja edelasuunast pärineva sulfaadi põhjused langevad kokku meresoolata sulfaadiga – Venemaalt ja Ida-Euroopast.



Joonis 13. SO₄-õhus kontsentratsioonid sõltuvalt õhumasside päritolu sektorist

Kaaliumi mediaankontsentratsioon erineb teistest märgatavalt idasuunas, kuid kõrgeimad kontsentratsioonid on seotud lõunasuunaga. Kaalium on üks pinnase tolmus leiduvatest elementidest. Suur osa kaaliumist satub atmosfääri aga biomassi põletamisest – näiteks kulu, õlgede või puidu põletamisest (Saarikoski jt. 2008, Niemi, jt. 2004). Biomassi põletamine ei ole määratud kindla geograafilise suunaga, vaid pigem seotud aastaegadega, tihedama inimasustuse ja metsamassiivide paiknemisega. Viimastele viitavad ka suuremad kontsentratsioonid idast ja lõunast.



Joonis 14. K kontsentratsioonid sõltuvalt õhumasside päritolu sektorist

Edasine faktoranalüüs katsub leida kinnitust tekkinud hüpoteesidele.

3.4 Saaste päritolu selgitamine – faktoranalüüs

Hindamaks saaste päritolu mitte ilmakaarte vaid tekkepõhjuste järgi tehti faktoranalüüs, mille tulemused on toodud tabelis 8. Tabelis on toodud esialgsed muutujad, faktorkaalud, faktorite omaväärtused ja faktorite kirjeldusvõimed, mis näitavad, mitu protsenti andmestiku koguhajuvusest iga faktor kirjeldab. Faktoranalüüs võimaldab uurida saaste kontsentratsioonide ajalist variatiivsust ning grupeerida omavahel tugevasti korreleeritud muutujaid. Faktorkaalude suured väärtused tabelis 8 näitavad, milliste esialgsete (mõõdetud) muutujatega on antud faktor tugevasti seotud. Oletades, et samadest saasteallikatest pärinevad saasteained on ajaliselt tugevasti korreleeritud, saame faktoranalüüsi abil hinnata, millised allikad antud mõõtmiskohas mõju avaldasid. Analüüsitavasse andmestikku lisati ka ühendite suhted, aitamaks hinnata saaste päritolu.

Faktoranalüüsis saadi kaheksa faktorit, mille omaväärtused olid ühest suuremad.

Leitud faktorid kirjeldavad kokku 82,4% andmestiku hajuvustest.

Tabel 8. Faktoranalüüsi tulemused.

		Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3	Faktor 4	Faktor 5	Faktor 6	Faktor 7	Faktor 8
S A D E M E D	NH ₄	0.86	0.12	0.18	0.02	0.21	0.04	0.04	0.09
	Ca	0.41	0.51	0.22	-0.09	0.03	0.45	0.04	-0.24
	Cl	0.28	-0.05	0.89	-0.05	0.04	0.10	-0.04	-0.001
	Juhtivus	0.81	-0.27	0.32	-0.07	0.18	0.08	0.03	0.08
	Mg	0.67	0.35	0.41	0.04	0.03	0.21	0.09	0.004
	NO ₃	0.78	-0.16	0.29	-0.16	0.22	0.08	0.18	-0.14
	pH	-0.04	0.86	-0.06	0.18	-0.23	-0.02	0.09	-0.04
	K	0.49	0.42	0.23	0.21	0.02	0.01	0.01	0.41
	Mm	-0.22	0.11	-0.23	-0.01	-0.01	-0.07	-0.12	-0.74
	Na	0.26	0.09	0.86	0.09	0.03	0.06	-0.08	0.17
	SO ₄ -SSC ³	0.94	0.11	0.03	0.10	0.06	0.03	0.04	0.13
	SO ₄	0.94	0.10	0.07	0.10	0.06	0.04	0.03	0.13
Ö H K	SO ₄	0.23	0.10	-0.13	0.09	-0.19	0.09	0.85	0.06
	NO ₂	0.08	-0.03	0.20	-0.10	0.19	0.85	0.07	0.07
	SO ₂	0.15	-0.14	-0.24	-0.54	-0.06	0.36	-0.03	0.24
	O ₃	0.10	0.50	0.13	-0.02	0.29	-0.38	0.46	0.09
S U H T E D	NO ₃ /NO ₂	0.67	-0.18	0.16	-0.14	0.08	-0.40	0.06	-0.34
	SO ₄ sademed/SO ₂	0.24	0.08	0.02	0.89	-0.05	-0.05	-0.14	0.11
	SO ₄ õhus/SO ₂	-0.15	0.07	-0.04	0.81	-0.24	-0.01	0.35	-0.02
	SO ₄ sademed/NH ₄	-0.18	0.09	-0.02	0.11	-0.91	-0.09	-0.08	-0.02
	SO ₄ õhus/NH ₄	-0.21	0.05	-0.04	0.08	-0.88	-0.05	0.27	0.02
	Expl.Var	5.55	1.79	2.26	1.94	2.02	1.47	1.25	1.09
	Prp.Totl	0.26	0.08	0.11	0.09	0.09	0.07	0.06	0.05

Esimese faktoriga omavad tugevat seost ammooniumioon, juhtivus, nitraatioon, meresoolata sulfaat (arvutatud), sulfaatioon sademetes ja NO₃/NO₂ suhe. Oletatavalt on tegemist saastega, kus ühendid on jõudnud reageerida lõpp-produktini ning seega jõudnud olla piisavalt kaua atmosfääris, et moodustada soolasid ja olla sooladena väljapestud. Saastumistaset väljendab ühendite kontsentratsioonide tugev positiivne seos juhtivusega. Tiirlevaid õhumasse, mis püsiksid ühe koha peal mitu päeva on Eestis vähe (Keevallik, 2003; Keevallik, Soomere, 2004) ning seega võib oletada, et selline saaste on tulnud kaugelt. Võib oletada, et faktor 1 iseloomustab kaugkannet.

³ Arvutatud meresoolata sulfaat

Suure tõenäosusega võib ammooniumi ja sulfaadi koosinemist tõlgendada kui levinud aerosoolse ühendi - ammooniumsulfaadi olemasolu.

Teise faktoriga on seotud osoon, pH, sademetes määratud Ca, K ning Mg. Positiivne korrelatsioon pH-ga näitab, et mida rohkem nimetatud ioone, seda aluselisem on keskkond. Tegemist võib olla nii pinnasetolmu kui ka fossiilkütuste (nagu põlevkivi) põlemisel tekkiva tuhaga (Kaasik, 2000). Seega võib arvata, et teine faktor on seotud sademetega väljapestud pinnasetolmu või põlevkivi tuhaga.

Kolmandat faktorit kirjeldavad peamiselt kloor, naatrium ja magneesium. Suure tõenäosusega on tegemist merelise faktoriga, kuna Na, Mg ja Cl on paljudes uurimustes välja toodud kui meresoola markerelemendid (Seinfeld, Pandis, 1998).

Neljanda faktoriga on tugevalt seotud sulfaatide suhe vääveldioksiidi (SO_{4prec}/SO_2 ja SO_{4air}/SO_2), samuti gaasilise SO_2 kontsentratsioon. Oletatavasti kirjeldab faktor kaugel asuvat väävlisaaste allikat. Tegemist on kaua atmosfääris olnud õhumassiga, kus on vähenenud SO_2 kontsentratsioon ning on tekkinud sulfaadid, mida näitab negatiivne seos suhte SO_{4prec}/SO_2 ning SO_2 vahel. Võib oletada, et tegemist on peenosakestega, mis absorbeerivad hästi väävliühendeid ja kanduvad kaugele (Trikkel, A jt 2009) ning samas on väljapestud sademetega ja/või sadenenud kuivsademise teel kogujatesse.

Viies faktor on tugevasti seotud sulfaat- ja ammooniumiooni suhtega, kusjuures suhte suurenedes suureneb sademete pH ja väheneb ammooniumioonide kontsentratsioon. Arvestades tabel 7 analüüsis väljatooduga, võib faktor olla seotud õhumassiga, kus sulfaadid ei esine valdavalt ammooniumsulfaatidena, vaid on seotud ka teistesse ühenditesse. See võib olla seotud teiste autorite töödes viidatud lämmastikühendite vajakuga Põhja-Euroopas (Simpson, jt. 1997). Eelnevast nägime, et sulfaat- ja ammooniumiooni suhted olid kõige suuremad kirde- ja loodesuunas õhus, mis kinnitab toodud interpretatsiooni. Kirdesuunalises õhus võib ühendite moodustamisel ammooniumiga konkureerida kaltsium, mida sisaldub rohkesti põlevkivi lendtuhas (Kaasik, 2000). Kaltsium reageerib õhus väävliga ja levides moodustab $CaSO_2$ ning sealt edasi $CaSO_4$.

Kuuendas faktoris on tugevalt seotud Ca ning gaasilise NO₂ ja SO₂-ga. On ka näha, et nende ühendite kasvuga kaasneb O₃ ja suhte NO₃/NO₂ kahanemine. Näib, et tegemist on „värske“ saastega, kus NO₂ ei ole jõudnud moodustada ühendeid ja teiseneda NO₃ iooniks. Kaltsiumi allikaks Kirde-Eestis on põlevkivi tuhk. Samuti võivad Ca ja vääveldioksiid pärineda mõnest muust tööstuslikust protsessist. NO₂ üks põhilisi allikaid antud piirkonnas on fossiilsete kütuste põletamine elektrijaamades ja see korreleerub hästi ka kaltsiumiga ja SO₂-ga, mille näitaja on samuti suur antud faktori puhul. Järelikult võib üheks põhjuseks oletada, et tegemist on Narva Elektri jaamadest pärineva saastega ja arvatavasti just jämetolmuga, mis on sadenenud allikate lähedal (Sofiev, 2003). On ka võimalus, et NO₂ ja SO₂ pärinevad laevaliiklusest Läänemeresel või on mõnest muust lokaalsest saasteallikast (autoliiklus, kaevandused, tööstused) ning kaltsium pinnasetolmust.

Seitsmes faktor on seotud SO₄ õhus, osooni ja sulfaadi suhtega vääveldioksiidi (SO₄õhus/SO₂). Kuna vääveloksiid on jõudnud reageerida lõpp-produktini võib arvata, et tegemist on kaugkande faktoriga. Sulfaat õhus võib pärineda Venemaalt ja Ida-Euroopast väävlirikaste kütuste põletamisest ning positiivne seos osooniga võib näidata seda, et kõrgemad osooni tasemed on kiirendanud vääveldioksiidi oksüdeerumist edasi.

Kaheksas faktor on seotud kaaliumiga ja sademete hulgaga, kusjuures kõrgemad K kontsentratsioonid on seotud väiksemate sademete hulkadega. See faktor on arvatavasti seotud biomassi põletamisega, sest kaalium on üks biomassi põletamisel õhku sattuvatest markerainetest. Tegemist võib olla kulu või puidu põletamisega (Saarikoski jt. 2008, Niemi, jt. 2004) või metsatulekahjudega, mille suitsuga kaalium võib kanduda kaugete vahemaade taha.

3.5 Järeldused ja analüüs

Töö eesmärk oli välja selgitada kas statistiline analüüs võimaldab selgitada täpsemalt saaste päritolu ja seega lokaalset/regionaalset saastet eristada. Selleks analüüsiti Lahemaa jaama sademetes ja gaasides mõõdetud ühendite päeva keskmisi saastetasemeid ja õhumasside päritolu aastatel 1997-2004.

Faktoranalüüsiga eraldati kaheksa faktorit, mille tõlgendamiseks analüüsiti ühendite kaupa neid kandnud õhumasside päritolu.

Selgitati välja, et Lahemaad mõjutavad järgmised saasteallikad:

1. Õhusaaste kaugkanne.
2. Sademetega väljapestud pinnasetolm ja põlevkivi tuhk, kombineeritud lähi- ja kaugkanne.
3. Mereline aerosool, kombineeritud lähi- ja kaugkanne.
4. Väävli kaugkanne peenosakestega.
5. Määramata allikas (ammooniumsulfaatidest erinevad sulfaadid).
6. Lokaalne lämmastiku- ja väävlisaaste (Kirde-Eesti tööstuspiirkond, Tallinn, laevaliiklus, transport).
7. Väävli kaugkanne Venemaalt ja Ida-Euroopast.
8. Biomassi põletamine (kaugkanne).

Esimene faktor oli seotud ammooniumi, nitraatide, arvutatud meresoolata sulfaadi, sulfaadiga sademetes ja NO_3/NO_3 suhtega. Esimest faktorit tõlgendati saaste kaugkandena. Õhumasside päritolu analüüs ühendite kaupa kinnitas seda hüpoteesi – NH_4 pärines valdavalt kontinentaalsete õhumassidega ehk Balti riikide, Ukraina ja Venemaa suurematest põllumajanduspiirkondadest. Nitraat pärines valdavalt idasuunast, mida võis samuti seostada kaugkandega ehk Venemaal toimunud fossiilkütuste põletamisega ja metsatulekahjudega. Samuti meresoolaga korrigeeritud sulfaadi päritolu võis seostada kaugkandega – peamiselt Venemaalt ja Ida-Euroopast väävlirikaste kütuste põletamisest.

Teist faktorit, kus omasid seost pH, Ca, K ja Mg, võis seostada pinnasetolmu, aga ka põlevkivi tuhaga, mis oli sademetega välja pestud. Ca puhul näitas õhumasside analüüs võimalikku pärinemist Kunda tsemenditehasest, aga ka suurte põllualade tolmmamisest.

Kolmandat faktorit kirjeldasid kloor, magneesium ja naatrium. Nii ühendite komplekti kui õhumasside päritolu järgi liigitati see mereliseks faktoriks.

Neljanda faktoriga olid tugevalt seotud sulfaatide suhe vääveldioksiidi. Kuna tegemist on piisavalt kaua atmosfääris olnud õhumassiga võis arvata, et ka see faktor on seotud peente osakeste kaugkandega valdavalt kontinentaalsete õhumassidega ehk Venemaa ja Ida-Euroopa väävlirikaste põlemisprotsesside tulemusena.

Viies faktor oli seotud sulfaatiooni ja ammooniumiooni suhtega. Järeldati, et faktor iseloomustab sellist õhusaastet, milles sulfaadid ei esine valdavalt ammooniumsulfaatidena, vaid on olulises osas seotud ka teistesse ühenditesse. Täpsemalt ei õnnestunud seda faktorit olemasolevate andmete põhjal määratleda.

Kuuendat faktorit võib seostada kohaliku saastega, kuna seda iseloomustasid Ca, NO₂ ja SO₂. Seda hüpoteesi kinnitas ka nende ühendite õhumasside päritolu analüüs, kus Ca pärines valdavalt kirde- ja lõunasuunast (Kunda tsemenditehas, suured põllualad), NO₂ kagu-, edela- ja loodesuunast (kohalik tööstus, autoliiklus, majapidamised, Tallinna mõju) ja SO₂ pärines ida- ja kagusuunast, kus tuli välja kohaliku elektriijaama mõju ja tööstuste ja kaevanduste mõju.

Seitsmes faktor omas seost SO₄ õhus, osooni ja SO₄õhus/SO₂ suhe ning seda faktorit võis samuti seostada kaugkandega. Sama kinnitust leidis ka nende ühendite õhumasside päritolu.

Kaheksandat faktorit iseloomustasid kaalium ja sademete hulk ning seda seostati biomassi põletamisega.

Kasutatud meetodika ja andmestik ei võimalda kahjuks pakkuda lõplike tõlgendusi ega anda kvantitatiivseid hinnanguid lähi- ja kaugkande osakaalude kohta. Ligikaudu

kolmandiku õhumasside korral oli võimatu määrata kindlat õhumasside päritolu, sest õhumassid olid liikunud üle mitme sektori. Valdavalt siiski leidsid õhumasside päritolu analüüsis püstitatud hüpoteesid faktoranalüüsis kinnitust.

Kokkuvõte

Transport, linnastumine ja energia tootmine on atmosfääri isepuhastusvõime tõsiselt proovile pannud – saastefoon on ka taustaaladel, kus otseseid saasteallikaid pole, muutnud ökosüsteeme ja inimest ohtlikult mõjutavaks. Saamaks teada mõjude ulatust ja tutvumaks põhjustega on loodud Euroopas seireprogramm EMEP.

Käesoleva töö eesmärgiks oli selgitada kas statistiline analüüs võimaldab selgitada täpsemalt saaste päritolu ning seega lokaalset ja regionaalset saastet eristada ning kas Lahemaa saastetasemed on mõjutatud Kirde-Eesti ja Tallinna saastest. Eesmärkide saavutamiseks analüüsiti Lahemaa foonijaamas mõõdetud sademete ja osooni saastetasemete 24-tunni keskmisi ajavahemikus 01.01.1997 – 31.12.2004, nende muutumist ning õhumasside päritolu. Kasutatud andmed pärinesid avalikust EMEP andmebaasist ja andmete analüüs oli teostatud programmidega MS Excel ja Statistica 6.

Ligikaudu kolmandiku õhumasside korral oli võimatu määrata kindlat õhumasside päritolu ilmakaart, kuna õhumassid on liikunud üle mitme ilmakaare. Sagedamini pärinesid õhumassid lääne-, loode- ja põhjakaartest. Aastaaegade kaupa pärinesid kõik sektorid praktiliselt võrdselt.

Saasteallika kauguse hindamiseks hinnati ühendite suhete sõltuvust õhumassi päritolust, mille tulemusena eristus selgelt nitraatide suur osakaal idast pärinevate õhumasside korral, väävliühendid lõunakaarte õhumasside korral ja sulfaadid domineerisid kirdest pärit õhumasside korral.

Saasteallikate hindamiseks tehti faktoranalüüs. Faktoranalüüsis eristus kaheksa faktorit, mida tõlgendati kui 1) õhusaaste kaugkannet, 2) pinnasetolmu, 3) merelist aerosooli, 4) väävli kaugkannet peenosakestega, 5) määramata allikaga sulfaatühendite faktorit, 6) lokaalset lämmastiku- ja väävliisaastet, 7) väävli kaugkannet Venemaalt ja Ida-Euroopast, 8) biomassi põletamist.

Saaste päritolu hindamiseks ilmakaarte järgi teostati ka faktorite õhumasside päritolu analüüs. Valdavalt langesid faktoranalüüsi ja õhumasside päritolu analüüsi tulemused kokku, täpsema saaste päritolu hinnangu andis õhumasside päritolu analüüs.

Sademete liiga harv esinemine mitmete õhumasside korral pidurdas järelduste tegemist. Saastetasemete varieeruvuste analüüs võimaldas eristada lokaalset ja regionaalset saastet ning saaste allikate piirkonnad on eristatavad. Samuti selgus analüüsi käigus, et Lahemaa saastetasemed on mõjutatud nii Kirde-Eesti ja ka Tallinna saastest (Tallinna mõju avaldus kaudselt kohaliku saaste faktoris). Faktoranalüüs ja dispersiooni analüüs võimaldasid hinnata võimalikke saaste allikaid ja päritolu. Kuna faktoranalüüsi korral ei ole ühene lahend põhimõtteliselt võimalik, siis sisaldub saadud tulemustes subjektiivne komponent. Siiski täiendasid faktoranalüüsi ja õhumasside päritolu analüüsi tulemused teineteist ja võimaldasid enamikul juhtudel anda võimalikult tõepärase hinnangu saasteallikate iseloomu ja saasteainete päritolu kohta. Faktoranalüüsiga selgus, et saastetasemed on mõjutatud nii looduslikest (meri, metsatulekahjud, pinnase tolm) kui inimtegevustest. Valdavalt mõjutas saastetaset siiski saaste kohalekandumine kaugematelt aladelt.

Summary

Urbanisation, energy production and transportation have challenged the atmosphere's self-cleaning ability, resulting in presence of pollution even in areas where there are no direct sources of pollution. Increasing pollution has a large negative impact on ecosystems and on human health. The monitoring program EMEP in Europe is created in order to find out the amplitude of the impacts and the sources of pollution.

The aim of the present work was to determine whether the statistical analysis enables to clarify more accurately the origin of the pollution and thus distinguish the local pollution from regional pollution. Also, this work studies whether the Lahemaa pollution levels are influenced by pollution from North-East Estonia and Tallinn. The 24-hour average concentrations of precipitations and ozone were measured in Lahemaa background station between 01.01.1997 to 31.12.2004. From obtained data the precipitations and ozone pollution level changes together with origin of air masses were analysed. The data used originated from public EMEP data base and the data analysis were done in MS Excel and Statistica 6 computer programs.

It was not possible to determine the certain cardinal point of air mass origin in case of almost one third of the air masses, because they had moved over several cardinal points. More frequently air masses originated from West, North-West and North directions. All the sectors originated almost equally by seasons.

In order to assess the distance of pollution source, the air mass origin dependence on relation of compounds were analysed. As a result the big ratio of nitrates distinguished clearly in air masses originated from East. The sulphur compounds dominated in the air masses from the South and Sulphates dominated in the air masses originated from the North-East.

Factor analyses were made to assess the origin of pollution by its source. The following eight factors were separated, which were interpreted as 1) air pollution long-range transfer, 2) top soil dust, 3) maritime aerosol, 4) sulphur long-range transfer with fine particles, 5) uncertain source of sulphates, 6) local nitrogen- and

sulphur pollution, 7) sulphur long-range transfer from Russia and Eastern-Europe, 8) biomass burning. The origin of air masses was analysed and its correlations with compounds concentrations was studied in order to assess the origin of the pollution by cardinal points. Prevalently the results of air masses origin analyses and factor analyses coincided, but more accurate pollution origin gave analyses of air masses origin.

Too rare occurrence of precipitations in case of several air masses impeded making the conclusions. The analyses of variations in pollution levels enabled to distinguish the local and regional pollution. Also, the areas of pollution sources were distinguishable. As the results of the analyses, it also turned out as that the pollution levels in Lahemaa are influenced by pollution from North-East Estonia and by Tallinn (The influence of Tallinn occurred indirectly in local pollution factor). The factor analyses and dispersion analyses enabled to assess the possible pollution sources and origin. Whilst in case of factor analyses only one solution is not conceptually possible, then there is subjective component in the results. However the results of factor analyses and air masses origin analyses supplemented each other and gave most of the cases possibly veridical assay. The factor analyses indicated that the pollution levels are mostly influenced by natural (sea, forest fires, topsoil dust) and also by anthropogenic activity. However, the pollution levels in Lahemaa were predominantly influenced by the pollution carried over long distances.

Kasutatud Kirjandus

- Ahrens, C.D., *Essentials of meteorology : an invitation to the atmosphere*.
West Publishing Company, 1993.
- Alloway, B.J., Ayres, D.C., *Chemical principles of environmental pollution*.
Oxford. Alden Press. 1993.
- Atkinson, R., *Atmospheric chemistry of VOCs and NOx*. Atmospheric
Environment. 34/2000, lk 2063-2101.
- EKUK Eesti Keskkonnauuringute Keskus, Kimmel, V. *Riikliku keskkonnaseire
alamprogramm. Õhusaasteainete kaugkande seire. Aastaruanne
2003*. Tallinn
- EMEP kodulehekül www.emep.int
- EMEP/CORINAIR *Emission Inventory Guidebook – 3rd edition Technical report*
No 30 EEA, Copenhagen, 2001.
http://reports.eea.eu.int/technical_report_2001_3/en (21.01.2008)
- EMEP Report 5/2002. Transboundary particulate matter in Europe. Status Report
2002.
- Erisman, J.W., Draaijers G.P.J., *Atmospheric deposition in relation to acidification
and Eutrophication*. Elsevier Science. 1995.
- Glinka, N.L., *Üldine keemia*. Eesti Riiklik Kirjastus. 1962
- Godish, T., *Air Quality*. New York. Lewis Publishers. 1997.
- Interneti ensoküpeedia www.wikipedia.org (19.03.2008)
- Jacobson, M. Z., *Atmospheric pollution. History, science and regulation*.
Cambridge University Press. 2002
- Jürissaar, M., *Meteoroloogia õpik era- ja ametilenduritele*. Tartu Lennukolledz,
1998.
- Kaasik, M, Kimmel, V. *Õhusaaste ohjamine Euroopas ja Eestis*.
Keskkonnatehnika 5/2001, lk 14-16
- Kaasik, M., Soukand, U. *Balance of alkaline and acidic pollution loads in the area
affected by oil shale combustion OIL SHALE 17 (2): 113-128 2000*
- Keevallik, S., 2003 *Changes in spring weather conditions and atmospheric
circulation in Estonia (1955-1995)*. International Journal of
Climatology, Vol 23, 263—270

- Keevallik, S., T. Soomere, T. (2004) *Trends in Wind Parameters over the Gulf on Finland (1966-2000)*. 4th Study Conference on BALTEX, Gudhjem, Denmark, 24-28 May 2004. Conference Proceedings, 129-130.
- Kikas, Ü. Mõõtmistulemuste töötlemine loengukonspekt 2006
<http://ael.physic.ut.ee/multivariatiiysed/loengPK-Fa06.doc> (4.09.08)
- Kimmel, V., *Analysis of Methods of Air Quality Assessment. Applications in Estonia. Doktoritöö*. Tartu. "Tartu Ülikool kirjastus" 2002.
- Kimmel, V., Kohv, N., Pajuste, K., Truuts, T. *Estonian EMEP Assessment Report*. Eesti Keskkonnauuringute Keskus 2003.
- Kimmel V, Tammet H, Truuts T. *Variation of atmospheric air pollution under conditions of rapid economic change-Estonia 1994-1999*. Atmospheric Environment. 36/2002, lk 4133-4144.
- Klein, H., Benedictow, A., Fagerli, H. *Transboundary air pollution by main pollutants (S, N, O₃) and PM*, MSC-W Data Note 1/2007
- Kohv, N., Mandel, E., Ljamtsev, A., 2001. *aasta õhku paisatud saasteainete heitkogused Eestis (paiksed saasteallikad) ja 2000. aasta lõpparuanne*.
- Kõrvits, M., *Õhu saastatuse automaatmõõtmine 1994-1999*. Keskkonnatehnika 6/2000, lk 25-29
- Niemi, J.V., Tervahattu, H., Vehkamäki, H., Kulmala, M., Koskentalo, T., Sillanpää, M., Rantamäki, M. *Characterization and source identification of a fine Particle episode in Finland*. Atmospheric Environment 38/2004, lk 5003-5012
- Pajuste, K., Kimmel, V., Kohv, N. and Truuts, T. (2004). *Estonian EMEP Assessment Report*. Bartnicki, J., Lövblad, G. (Toim.). EMEP Assessment Part II National Contributions (63 - 70). Oslo: Norwegian Meteorological Institute
- Pajuste, K., Riikliku keskkonnaseire alamprogramm. *Õhusaasteainete kaugkande Seire. Aastaruanne 2000*. Tallinn.
http://eelis.ic.envir.ee:88/seireveeb/aruanded/5862_aru00_210_ohuseire_EMEP.doc
 (13.04.2004).
- Piiriülese õhusaaste Kauglevi Konventsiooni kodulehekülg.
<http://www.unece.org/env/lrtap>
- Radford. T. *Huge rise in Siberian forest fires puts planet at risk, scientists warn The*

Guardian, 2005

<http://www.guardian.co.uk/society/2005/may/31/environment.russia> (8.05.2008)

Riigikontroll, Kontrollaruanne *Keskkonnaseire korralduse tõhusus*, (18.05.2007)

Saarikoski, S.K., Sillanpää, M.K., Saarnio, K.M., Hillamo, R.E., Pennanen, A.S., Salonen, R.O., 2008. Impact of biomass combustion on urban fine particulate matter in Central and Northern Europe. *Water, Air, and Soil Pollution* 191, 265–277.

Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., *Atmospheric chemistry and physics*. A Wiley-interscience publication. 1998.

Semb, A., Eliassen, A., Dutchak, S., *EMEP Assessment Report Part I*, 2004.

http://www.emep.int/index_assessment.html (20.01.2008)

Simpson, D., Olendrzynski, K., Semb, A., Storen, E., Steffen, U. (1997)

Photochemical oxidant modelling in Europe: multi-annual modelling and source-receptor relationships. EMEP/MSC-W Report 3/1997

Sodhi, G.S., *Fundamental concepts of environmental chemistry*. Alpha Science International Ltd. 2000.

Sofiev, M., Kaasik, M., Hongisto, M. (2003) *Model simulations of alkaline dust distribution from Estonian sources over the Baltic sea basin*

Statsoft kodulehekül, <http://www.statsoft.com/textbook/stfacan.html> (14.06.2009)

Tarrason, L., Fagerli, H., Jonson, J.E., Simpson, D., Benedictow, A., Klein, H., Vestreng, V., Aas, W., Hjelbrekke, A., *Transboundary acidification, eutrophication and ground level ozone in Europe in 2005* Joint EMEP MSC-W & CCC Status Report 1/07

http://www.emep.int/publ/reports/2007/status_report_1_2007.pdf

(12.04.2008)

Trikkel, A., Keelmann, M., Kaljuvee, T., Kuusik, R., 2009. CO₂ and SO₂ uptake by oil shale ashes. Effect of pre-treatment on kinetics. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 1572-8943, 18.09.2009.

Zlatev, Z., *Computer Treatment of Large Air Pollution Models*. Kluwer Academic Publishers. 1995.