

TARTU ÜLIKOOL
Füüsika-keemiateaduskond
Füüsikalise keemia instituut

GARY URB

**ATMOSFÄÄRSED SAASTEAINED JA ÕHU KVALITEET
TALLINNA NÄITEL**

Magistritöö kolloid- ja keskkonnakeemias

**Juhendajad: Prof. TOOMAS TENNO
Prof. UUVES KIRSO**

Tartu 2005

Sisukord

SISSEJUHATUS	3
1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE	5
1.1 AEROSOOLID JA ATMOSFÄÄRI SAASTUMINE	5
1.1.1 <i>Atmosfäärsed gaasilised saasteained</i>	9
1.1.2 <i>Saasteainete meteoroloogia</i>	12
1.2 SAASTEAINETE OHTLIKKUSE TASEMED	13
1.3 PÜSIVAD ORGAANILISED SAASTEAINED ATMOSFÄÄRIS JA NENDE MÕJU TERVISELE	14
1.3.1 <i>Hügieenilised näitajad elanike tervisega</i>	18
2 EKSPERIMENTAALNE OSA	19
2.1 METOODIKA	19
2.2 AEROSOOLSETE PROOVIDE KOGUMINE	20
2.3 KEEMILINE ANALÜÜS	22
2.3.1 <i>Eeltöötlus</i>	22
2.3.2 <i>PAH-de määramine</i>	22
3 TULEMUSED	23
3.1 PIDEVMONITOORINGU TULEMUSED	23
3.1.1 <i>Aastate võrdlus</i>	23
3.1.2 <i>Aastaaegade ja kuude võrdlus</i>	26
3.1.3 <i>Nädalapäevade võrdlus</i>	29
3.1.4 <i>Ööpäevane võrdlus</i>	32
3.2 TAHKETE OSAKESTE PEENFRAKTSIOONI SISALDUS	33
KOKKUVÕTE	37
SUMMARY	38
KASUTATUD KIRJANDUS	39
TÄNUAVALDUS	43

Sissejuhatus

Õhu saastatus on tänapäeva linnastumise kiire protsessi juures igapäevane keskkonnamure. Tööstuse ja transpordi kontsentreerumine linnadesse võib saastetaseme tõsta sellise tasemeni, mis kujutab inimese tervisele ja elule otsest ohtu. Õhu probleemidega on maailmas tegeletud juba aastakümneid ning esimene seadus õhukvaliteedi kontrollimiseks ja saastatuse vähendamiseks võeti vastu 1926. aastal Londonis, kui kivisöe põletamise tulemusena linna matnud suits põhjustas mitme tuhande inimese surma. Ülemaailmset tähelepanu tekitas ka 1940. aastal Los Angelese sudu, kus lämmastikuühendite ja päikesekiirguse koosmõju tulemusena suurenes osooni kontsentratsioon.

Ka kiiresti arenevas Eestis ei ole õhu saastuse probleemid enam uued ning järjest rohkem on hakatud neile tähelepanu pöörama. Eestis on teada kaks peamist õhusaasteallikat: transport ja energiatootmine. Transport mõjutab linnaõhu kvaliteeti ja seal elavate inimese tervist kõige otsesemalt. Energiatootmise tagajärjel tekkinud õhusaaste on aga piiriülene probleem ja omab rahvusvahelist tähtsust.

Välisõhu kvaliteedi riiklikku seiret teostakse käesoleval ajal Eestis seitsmes mõõtejaamas (4 linnades ja 3 taustaaladel) automaatsete seadmetega.

Õhuseire teostamiseks on kokku lepitud rahvusvahelised kriteeriumid mõõtmispunktide arvu ja mõõtmise taseme kohta. Sarnaste andmete järgimisel on erinevate riikide seiretulemused võrreldavad ja võimalikult objektiivsed.

Kirjandusülevaate koostamisel on lisaks eriala teatmeteostele kasutatud nii teaduslikke artikleid kui ka internetiallikaid. Eksperimentaalne osa on viidud läbi koostöös Eesti Keskkonnauuringute Keskuse Õhulaboriga ja GSF- (National Research Center for Environment and Health, Germany) Ökoloogilise Keemia Instituudiga. Analüütiline pool on teostatud GSF-is ja Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudis (KBFI).

Käesoleva töö ülesanded on lühidalt väljatooduna järgmised:

- Analüüsida Tallinna õhus leiduvaid gaasiliste komponentide kontsentratsioone ja käitumist erinevatel ajaperioodidel.
- Koguda andmeid õhus sisalduvate tahkete osakeste kohta (kontsentratsioonid, allikad, mõju inimese tervisele).
- Teostada tahkete peenosakeste alla 10 µm ja alla 2,5 µm kontsentratsioonide mõõtmine.
- Määrata tahketes osakestes PAH sisaldust ja selle kaudu hinnata õhu kvaliteeti

1 Kirjanduse ülevaade

1.1 Aerosoolid ja atmosfääri saastumine

Kolloidsüsteeme, mis omavad gaasilist dispersioonikeskkonda, nimetatakse üldiselt aerosoolideks, kuigi nende dispersus on sageli väiksem kui enamikel kolloidsüsteemidel, seega oleks täpsem neid kutsuda isegi aerodisperseteks süsteemideks (Voyutsky, 1978).

Aerosoolide klassifikatsioon. Aerosooli klassifitseeritakse vastavalt disperseeritud faasi, dispersuse ja neid mõjutavate agregaatolekute järgi. Vastavalt esimesele printsiibile jaotatakse aerosoolid ududeks – süsteemid, mis omavad vedelat disperseeritud faasi ja suitsudeks – süsteemid, mis omavad tahkeid osakesi.

Tolmu, mis omab jämedamaid tahkeid osakesi võib seostada suitsuga. Praktikas tähendab aga „suits“ tihti aerodisperset süsteemi, mis pärineb kütuse tarbimisest ja koosneb nii tahketest tahma ja tuha osakestest ning vedelatest kütuse destillatsiooni produktidest kui ka vee tilkadest, mis on tekkinud veeauru kondensatsioonist (Voyutsky, 1978).

Atmosfäärne saaste tuleneb mitmetest erinevatest antropogeensetest ja looduslikest allikastest. Neid võib jaotada **primaarseteks** saasteaineteks, mis on emiteeritud otse allikast (SO_2 , NO_x , CO, Pb, orgaaniline aine ja tahked osakesed) ja **sekundaarseteks**, moodustunud läbi primaarsete saasteainete ja atmosfääri koostisainete vaheliste keemiliste ja füüsikaliste reaktsioonide tulemusena (Finlayson-Pitts ja Pitts, 1986; Wilson ja Spengler, 1996). Ilmastiku tingimused (õhutemperatuur, suhteline õhuniiskus ja ultravioletkiirguse intensiivsus) võivad samuti mõjutada keemilisi reaktsioone, mis viivad sekundaarsete aerosoolide tekkimiseni (Marcazzan et al., 2001).

Aerosoolseid tahkeid osakesi jaotatakse vastavalt suurusele järgnevalt: suuremad kui $2\ \mu\text{m}$ **jämedateks** ja sellest väiksemaid **peeneteks** (Tabel 1). Peened osakesed jaotatakse veel omakorda **nukleiidseks** ($d < 0,1\ \mu\text{m}$) ja **akumuleerunud** vormiks ($0,1 < d < 2\ \mu\text{m}$). Lisaks

kasutatakse ka terminit **ultrapeeded osakesed**. Sellise nimetusega on osakesed, mille diameeter on alla 100 nm. 1997. a. soovitati lisaks hakata eristama nanoosakesi, mille diameeter jääb alla 50 nm (Colbeck, 1998; Harrison, 2004).

Ultrapeenitel osakestel on väga lühike viibimisaeg atmosfääris, sest nad on füüsikaliselt mobiilsed läbi Browni liikumise. Akumuleerunud osakesed või peened osakesed on tekkinud ultrapeenete osakeste koagulatsiooniga gaasis (heterogeenne nukleatsioon) ja läbi gaasilisteühendite kondenseerumise akumuleerunud osakestele. Nende osakeste peamised koostisühendid tööstuslikes riikides on sulfaadid, nitraadid, ammoonium, elementaarne ja orgaaniline süsinik. Lisaks sisaldavad peened osakesed mitmeid jääkmetalle. (Compendium of Methods for..., 1999).

Osakesed suurusega 2,5 µm ja suuremad koosnevad peamiselt pinnasest ja meresoola elementidest, nagu Si, Al, Ca, Fe, Mn, Sr, Na, K ja on tekkinud enamasti mehaaniliste protsesside (peenestamine, purustamine, erosioon) tagajärjel. Nad on piisavalt suured, et gravitatsioonijõul välja settida lühema aja jooksul (Tabel 1) ning neid leidub peamiselt saasteallika lähedal, sõltuvalt sellest kui kõrgelt viimaseid emiteeritakse (Wilson ja Spengler, 1996).

Tabel 1.

Peened osakesed vers. jämedad osakesed (Wilson ja Spengler, 1996)

	Peened	Jämedad
Koosnevad	SO ₄ ; NO ₃ ; NH ₄ ; H; C; Orgaanilised ühendid; PNA; Metallid Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn; Osakestega seotud vesi; Biogeenne orgaanika.	Mittelenduv tolmu, pinnase tolmu, tänavatolmu, sõe ja õli põlemise lendtuhk, metalli oksiidid Si, Al, Mg, Ti, Fe, CaCO ₃ , NaCl, mere sool, õietolmu, hallituse eosed, taime osakesed.
Allikad	Tahke ja vedelkütuse põletamine. Kõrge temperatuurilised protsessid nagu maakide sulatamine ja metallide tootmine.	Teede ja tänavate pinnase eraldumine, maapinna töötlemine, põllumajandus ja kaevandamine, ehitus, sõe ja õli põletamine.
Viibimisaeg	Päevadest nädalateni	Minutitest tundideni
Lendumiskaugus	100- 1000 km	1 – 10 km

Uurimistöodes ja erialases kirjanduses kirjeldatakse tahkeid osakesi terminiga TSP (total suspended particulate), ehk suurusi mitmeeristav kogu lenduvate osakeste hulk (Finlayson-Pitts ja Pitts, 1986). Täpsemaks kirjeldamiseks kasutatakse lühendit PM (particulate matter) ning tähistatakse vastavalt osakeste suurusele indeksiga PM2.5 ja PM10, ehk peened ja jämedad. Monitooringute seisukohalt on PM10 ja PM2.5 olulisemad kui kogu lenduvate osakeste hulk (Harrison et al., 2004).

Atmosfäärsed tahked osakesed on kooslus paljudest saasteainetest ja nende alamklassidest, mis omavad erinevaid keemilisi ja füüsikalisi omadusi. PM suuruse järgi, võib eristada nende osakeste käitumise mehhanisme, keemilist kompositsiooni ja tekke allikat.

Peened osakesed (PM2.5) on peamiselt materjalide põlemise tagajärjel tekkinud lenduvad osakesed, mis kondenseeruvad ja moodustavad primaarsed PM või reageerivad gaasifaasis edasi teiste ühenditega ja moodustavad sekundaarsed PM.

Aerosoolsete tahkete osakeste koostis sõltub viimaste suurusest, aastaajast, nädalapäevast ja mõõtmiskohast. Analüüsid näitavad, et elementaarne süsinik, orgaaniline aine on peamiselt peenes fraktsioonis ning peenestamise ja kulumisega tekkinud osakesed jämedas fraktsioonid (Chan et al., 1997; Compendium of Methods for..., 1999).

Peamised looduslikud atmosfäärsed tahkete osakeste allikad on pinnase ja kivi tolmu, vulkaaniline tegevus, merevee aur, looduslikud tulekahjud, ning reaktsioonid looduslike gaasiliste ühendite vahel (Seinfeld, 1986).

Inimese tegevuse poolt põhjustatud tahkete osakeste jõudmine atmosfääri tuleb peamiselt neljast allikast: kütuse põletamisest tööstuslikes protsessides, tööstuslikus protsessis tekkivatest lenduvatest osakest, mittetööstuslikest lenduvatest osakestest (tolmu pinnatud ja pindamata sõiduteedest, põldude erosioon tuulega), ja tarnspordist (Seinfeld, 1986).

Tööstuslikes protsessides tekkivad lenduvad osakesed, ei pärine mitte ainult kindlatest punktides näiteks korstnast, vaid ka tooraine ja materjali töötlemisest, laadimisest ning transpordist. On hinnatud, et modernse metallisulatustehase lenduvad tahked osakesed pärinevad 15% korstnast, 25% töötlemisprotsessi tulemusena, ning 60% pinnatud ja pindamata sõiduteedest tehase territooriumil ja tooraine ladudes (Seinfeld, 1986).

Transpordist pärinevaid tahkete osakeste allikaid võib jagada kahte kategooriasse: (1) mootorsõidukite väljaheitegaasid, ja (2) mootorsõidukitega seotud osakesed, mis pärinevad rehvidest, piduriklotsidest ja siduri katetest. Mootorist pärinevad tahked osakesed koosnevad peamiselt nitraatsetest, sulfaatsetest ja karbonaatsetest ainetest, mille diameeter on enamasti väiksem kui 1 µm. Ligikaudu 40% rehvidest pärinevatest osakestest on väiksemad kui 10 µm ja 20% väiksemad kui 1 µm ning koosnevad peamiselt süsinikust. Piduriklotsidest pärinevate osakeste diameeter jääb alla 1 µm ja koosnevad enamasti asbestist ja süsinikust (Seinfeld, 1986).

Peenfraktisoonis sisaldub antropogeense päritoluga elemente rohkem kui loodusliku koorumise tulemusena eralduvaid elemente (Marcazzan et al., 2001)

Süsinikku sisaldavad osakesed atmosfääris koosnevad kahest peamisest komponenist – grafiitset või elementaarsest süsinikust ja orgaanilisest ainetest. Viimast võib emiteerida otse allikast või toota läbi gaasiliste orgaaniliste ainete atmosfäärilistest reaktsioonidest. Elementaarset süsinikku saab toota ainult läbi põlemisprotsessi ja on seega üksnes primaarne. Grafiitsed süsiniku osakesed arvatakse olevat kõige tugevamad valgust absorbeerivad aerosooliosakesed atmosfääris (Finlayson-Pitts ja Pitts, 1986). Primaarse süsiniku emissioone atmosfääri lendub rohkem kui 50. erinevast nii mobiilsest kui statsionaarsest saasteallika grupist (Seinfeld, 1986).

Kõrged PM₁₀ kontsentratsioonid kevadel on põhjustatud talvisest tänava liivatamisest ja naastrehvide kasutamisest, mis kulutavad asfalti ja eraldavad tahkeid osakesi selle pinnalt.

Kevadel lume sulades ja tänavate kuivenedes hakkavad tuule ja liikluse mõjul tahked osakesed lenduma (Laakso et al., 2003).

Diiselmootorite põlemisgaasid mõjutavad suurel määral PM2.5 kogust linnaõhus (Fraser et al., 2003). Diiselmootori väljaheitegaasides on osakeste kontsentratsioon suurem, peamiselt põhjustatud vähem puhta kütuse põletamisest kui ka katalüsaatorite vähesest kasutamisest väljaheitegaasides (Harris ja Maricq, 2001).

Peamine PM10 ja PM2.5 komponent on orgaaniline aine, välja arvatud tausta ja maapiirkonnas, kus sulfaadi osalus võib olla suurem (Putaud et al., 2004).

1.1.1 Atmosfäärsed gaasilised saasteained

Atmosfäärsed gaasilised komponendid jaotatakse järgmiselt: (Seinfeld, 1986)

Väävlit sisaldavad ühendid;

Lämmastikku sisaldavad ühendid;

Süsinikku sisaldavad ühendid;

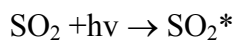
Halogeene sisaldavad ühendid.

Lisaks võib jaotada ka toksilisteks ja radioaktiivseteks.

Väävlit sisaldavad ühendid

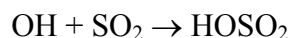
Peamised väävlit sisaldavad ühendid on karbonüülsulfiid (COS), süsinik disulfiid (CS₂), dimetüülsulfiid ((CH₃)₂S), vesiniksulfiid (H₂S), vääveldioksiid (SO₂) ja erievad sulfaadid (SO₄²⁻). Atmosfäärsed väävlid allikad on bioloogilist päritolu, fossiilsete kütuste ja orgaanilise aine põlemine ning merevee aurud. (Seinfeld, 1986)

SO₂ reaktsioon hapnikuga ilma katalüsaatori juuresolekuta on väga aeglane ja seetõttu on SO₃ moodustumine ebatõenäoline. Siiski absorbeerib SO₂ valgust päikesevalguse ultraviolet piirkonnas, mis viib SO₂ ergastatud molekuli tekkimiseni:



Ergastatud SO₂, siin tähistatud SO₂*, on mittedissotseeruv. Selle tulemusena võib SO₂ reageerida teiste atmosfääri ühenditega, eelkõige järgmiste radikaalidega: O, O₃, NO₂, NO₃, N₂O₅, OH, HO₂, CH₃O₂ jne.

Kõige tähtsam gaasifaasi reaktsioon on:



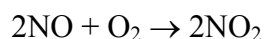
See reaktsioon viitab, et H₂SO₄ edaspidisele moodustumisele (Seinfeld 1986).

75% kogu tekkivast SO₂ –st on seotud kütuse põlemisega. Peamised SO₂ tööstuslikud allikad on metallimaakide sulatamine ja õli rafineerimine (Seinfeld 1986).

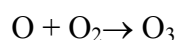
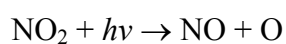
Lämmastikku sisaldavad ühendid

Tähtsamad lämmastikku sisaldavad ühendid atmosfääris on N₂O, NO, NO₂, NH₃, ning NO₃⁻, NO₂⁻ ja NH₄⁺ soolad. Esimene neist (N₂O) on loodusliku päritoluga – põhjustatud bakterioloogilise tegevusega pinnases ning reaktsioonidest kõrgemates atmosfäärikihtides. NO on nii loodusliku kui antropogeense päritoluga - peamiseks allikaks on kütuste põletamine kõrgetel temperatuuridel. Lämmastikdioksiid (NO₂) tekib mõningal määral koos NO-ga kuid samuti moodustub atmosfääris NO oksüdatsiooniga (Seinfeld, 1986). NO ja NO₂ peetakse atmosfäärseteks saasteaineteks ning nende summat tähistatakse ühendina NO_x.

Peamine lämmastikoksiidide allikas linnaatmosfääris on põlemisprotsessid. Enamus NO_x mis moodustub põlemisel on NO. NO₂ moodustub mõningal määral NO-st põlemise jääkgaasides järgmise reaktsiooniga:

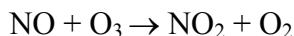


Isegi väiksed NO₂ hulgad atmosfääris on võimelised algatama reaktsioonide seeriat kaasates orgaanikat, mis viib fotokeemilisele suduni. Juhul kui NO ja NO_x on päikesevalguse käes hakkab osooni moodustumine NO₂ pürolüüsi tulemusena (Sadanaga et al., 2003)

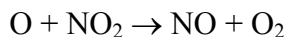


Osoon omab troposfäärikeemias väga tahtsat rolli. Lisaks oma kõrgele reaktiivsusele ja toksilistele absorbeerib osoon infrapuna ja ultraviolet kiirgust, mis kaitseb inimest UV kahjustuste eest (Sadanaga et al., 2003).

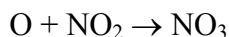
Osoon jällegi reageerib omakorda NO ja moodustab NO₂



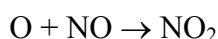
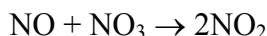
Sarnaselt võib tekkida veel mitmeid reaktsioone toodud ühenitega (Sadanaga et al., 2003).



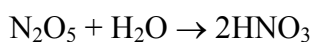
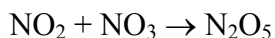
NO₃ radikaal moodustub ümbritsevas õhus teatud tingimustel, selleks peavad reageerima O₃ ja NO₂.



Siiski peab NO kontsentratsioon olema piisavalt madal, sest NO reageerib kiiresti NO₃-ga moodustades NO₂. Kuna NO₃ fotolüüsib kiiresti, siis vajalik NO kontsentratsioon esineb ainult öösel. (Finlayson-Pitts ja Pitts, 1986).



Uurimused on näidanud, et NO₃ reageerib märkimisväärtsetes kogustes olefiinide, fenoolide, ja lihtsate heterotsükliiliste ühenditega. See on ka üheks lämmastikhappe allikaks, samuti võib HNO₃ allikaks olla reaktsioon NO₃ ja veetilga vahel. Samuti on kindlaks tehtud, et öösel tekib N₂O₅, mis on NO₂ ja NO₃ reageerimise tulemus.



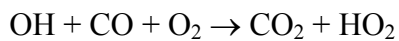
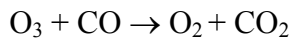
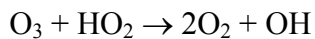
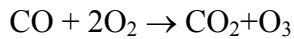
Primaarne saasteaine NO_x (peamiselt NO) reageerib ka ilma metaanita süsivesinikega (NMHC) ja teiste orgaaniliste ühenditega päikesevalguse käes ja moodustab sekundaarne saasteaine nagu O₃, PAN, HNO₃, HCHO, ja HCOOH (Finlayson-Pitts ja Pitts, 1986).

NO_x tekkimise hulk kütuse põlemisel on võrdeline lämmastiku sisaldusega kütuses. (Seinfeld 1986).

Süsinikku sisaldavad ühendid

Lisaks looduslikult oksüdeerumise tulemusena moodustub CO ka mittetäielikul kütuse põlemisel ning peamiseks allikaks on väikemootorsõidukite väljaheitegaasid. (Finlayson-Pitts ja Pitts, 1986)

OH muutumine HO₂ toimub läbi CO reaktsioonide (Sadanaga et al., 2003)



Leitud on, et antropogeense CO₂ emissioonid põhjustavad globaalset kliima soojenemist (Syri et al., 2002)

Süsivesinikud ilma metaanita (NMHC). Looduslikeks allikateks on biogeensed protsessid, mis eraldavad süsivesinikke nagu isopreen ja α-pineen. Antropogeensete allikadena seostatakse õli ja gaasi tootmist (Finlayson-Pitts ja Pitts, 1986).

1.1.2 Saasteainete meteoroloogia

Tahkete osakeste kontsentratsiooni õhus mõjutavad ka lisaks mitmetele antropogeensetele teguritele ja meteoroloogilised faktorid - temperatuur, päikesevalguse intensiivsus, lumi, vihm ja udu (Finlayson-Pitts ja Pitts, 1986; DeGaetano ja Doherty, 2004).

Tahked osakesed võivad lenduda tuulega pikki teekondi, mitmete tuhandete kilomeetrite kaugusele, kuid tuule suund nende kontsentratsiooni märkimiväärselt ei mõjuta (Forsberg et al., 2005). Väiksematel osakestel (<1µm) on atmosfääris pikem viibimisaeg, sest nende märg ja kuivsadenedamine on vähem efektiivsem. Suuremad õhuosakesed (>5µm) omavad lisaks paremale settimiskiirusele raskusjõu mõjul ka efektiivset eraldumist sademetega

võrreldes väiksemate osakestega. Seega sadenevad suuremad aerosoolid tekkeallikatele lähemal (Sheu et al., 1997).

Emisiooni mõjutab lisaks meteoroloogiale ka aastaaeg. PM10 kontsentratsiooniga on seotud talvel jäätõrjeks teedele puistatud sool ja liiv. Sesonseks emisiooniks võib pidada ka kütmisel eralduvaid kübemeid (Laakso et al., 2003).

Päikesekiirgus on oluline meteoroloogiline faktor linna saasteainete taseme määramisel. Meteoroloogiliste tingimuste mõju O₃ kontsentratsioonile omab rohkem tähendust äärelinnas (Jo ja Park 2004).

Keskmine kiirgusvoog Eestis on soojal perioodil vahemikus 200-260 W/m² samal ajal kui talveperioodil jääb kiirgusvoog alla 100 W/m². Suhteline õhuniiskus on madalamal tasemel kevadperioodil (50 – 80 %), kõrgemal tasemel hilissügisel (kuni 95 %) (meteo.physic.ut.ee).

Samuti on kõrged PM2.5 kontsentratsioonid seostatavad kõrgete päevaste temperatuuridega (DeGaetano ja Doherty, 2004).

Meteoroloogiliste parameetrite arvestamine ei ole vajalik mitte ainult saasteainete levi ja transpordi määramiseks vaid ka saasteainete keemia selgitamiseks.

1.2 Saasteainete ohtlikkuse tasemed

Inimeste tervise hoidmiseks on valitsused ja rahvusvahelised organisatsioonid õigustatult võtnud kasutusele mitmeid välisõhu standardeid ja seaduseid, et vähendada osakeste emissiooni põhiallikatest. Nii USA-s kui Euroopas on vastavad standardid määratud osakeste massi kontsentratsiooniga.

Euroopa Liit on kehtestanud tahkete osakeste mõõdetavad piirväärtused, mis on kirja pandud Euroopa Õhukvaliteedi Raamdirektiivis 96/62/EC ja selle tütaraktiivides 1999/30/EC, 2000/69/EC, 2002/3/EC.

Taustapiirkonna keskmine PM10 ja PM2.5 massikontsentratsioon mandrieuroopale on kehtestatud $7,0 \pm 4,1$ ja $4,8 \pm 2,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

PM10 24-h keskmine kontsentratsioon $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ei tohi aastas ületada 35 korda ja aasta keskmine kontsentratsioon ei tohi ületada $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Toodud seadus jõustus käesoleva aasta 1. jaanuaril. EU on samuti kehtestnud ka teise etapi viitava seaduse, et aastaks 2010 ei tohi PM10 ööpäevane kontsentratsioon $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ületada rohkem kui seitse korda ja aastakeskmine kontsentratsioon peab jääma alla $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Õhukvaliteedi direktiiv 1996/62/EC kohustab pöörata tähelepanu mitmetele atmosfäärsetele saasteainetele, sealhulgas ka PAH määramist. Kuid hetkel puuduvad nii EU piirväärtused kui ka rahvusvahelised suunised PM2.5 kontsentratsioonile või osakeste arvu kohta (EN, 1996/62/EC; Van Dingenen et al., 2004).

Lisaks Euroopa Liidu direktiividele on Eesti riik allkirjastanud Piiriülese Õhusaaste Kauglevi Konventsiooni, mis on mõeldud õhusaaste piireületava mõju uurimiseks ja vähendamiseks. Selle lepinguga sätestatud õhuseires osalemine on üks olulisemaid rahvusvahelisi keskkonnaprojekte milles Eesti osaleb (Välisõhu seire 2004).

Uurimused näitavad, et ennetada bronhiaalseid sümptomeid ja kopsu kahanemist laste seas tuleb piirata tahkete osakeste levikut. Neid efekte on täheldatud allpool, $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (PM2.5) ja $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (PM10), aasta kontsentratsioonide keskmiseid tasemeid. Seetõttu ei ole ka mingeid tähtsajalisi piirväärtuseid kehtestatud. (Air quality guidelines for Europe, 2000).

1.3 Püsivad orgaanilised saasteained atmosfääris ja nende mõju tervisele

Püsivate orgaaniliste saasteainete ehk POP (Persistent organic pollutants) alla klassifitseeritakse dioksiinid, kloororgaanilised ühendid ja PAH-d. Peamiselt jälgitakse atmosfääri kvaliteedi hindamisel viie saasteaine mõõtmist: dioksiinid/furaanid (PCDD/Fs),

heksakloorbenseen (HCB), polüklorineeritud bifenüülid (PCBs), benso[a]püreen (B[a]P), ja benso[b]fluoranteen (B[b]F) (MSC-E Report, 2003).

Tänapäeval on teada, et osakesed, mis tekivad fossiilsete kütuste põlemisena sisaldavad polütsüklilisi aromaatside ühendeid (PAH), mõned nendest benso[a]püreen, dibenso[a,h]antratseen ja dibenso[a,l]püreen, on loomadele ja inimestele kantserogeense mõjuga (Okona-Mensah et al., 2005; Air quality guidelines for Europe, 2000).

PAH-e võib leida komplekssegudena, peamiselt autode heitgaasidest, sigareti suitsust, küpsetamise suitsust ja paljudest teistest sarnastest emissiooni protsessidest (Finlayson-Pitts ja Pitts, 1986). PAH-id on ka väga head saasteallika jäljekütid. Näiteks püreen, fluoranteen, fenantreen on seotud diiselmootorite emissioonidega ning koroneen bensiinimootori põlemisgaasidega (Wilson ja Spengler, 1996). PAH-e leidub samuti asfalis ja tõrvas.

Kuna PAH-id esinevad enamasti suurte kompleksidena, siis individuaalsete PAH-ide toksilisus ei ole täpselt teada. Toksiliste efektide alla võib lugeda silma- ja nahaärritust, immuunsuse ja evolutsiooni mõjutust. (Scientific Criteria document for, 1997)

PAH-id on eeldatavasti üks kõige tähtsamaid keskkonna saasteainete gruppe (Air quality guidelines for Europe, 2000).

Toatemperatuuril on PAH-id tahked ja madala aururõhu tõttu adsorbeeruvad enamus PAH-e tahkete osakestega (Scientific Criteria document for, 1997).

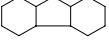
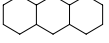
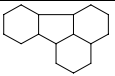
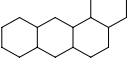
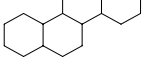
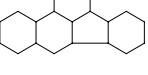
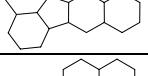
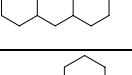
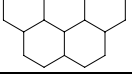
Päikesevalguse mõjul toimub PAH-ide fotooksüdatsioon. Fenantreen on mitu korda vähem fotokeemiliselt aktiivne kui püreen ja antratseen (Teinmaa ja Kirso, 1999)

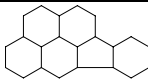
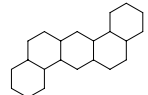
Inimesed saavad kokkupuute PAH-ga peamiselt läbi neelamise ja hingamise. PAH-id on hästi lahustuvad rasvades. (Scientific Criteria document for, 1997)

US-EPA on määratlenud kuusteist prioriteetset PAH-i, millele tuleks tervise seisukohalt rohkem tähelepanu pöörata. Järgmises tabelis on toodud U.S. EPA 16 PAH struktuur ja omadused.

Tabel 2.

U.S. EPA 16 PAH + Koroneen, füüsikalised omadused (Mackay et al. 1992)

Nimetus	Lühend	Struktuur- valem	Mol.mass	ST, °C	KT, °C	Aururõhk, Pa
Naftaleen $C_{10}H_8$	NA		128	80	218	1.0×10^{-2}
Atsenaftüleen $C_{12}H_8$	ACL		152	93	270	9.0×10^{-1}
Atsenaften $C_{12}H_{10}$	AC		154	95	279	3.0×10^{-1}
Fluoreen $C_{13}H_{10}$	FL		166	116	295	9.0×10^{-2}
Fenantreen $C_{14}H_{10}$	PHE		178	101	340	2.0×10^{-2}
Antratseen $C_{14}H_{10}$	AN		178	218	342	1.0×10^{-3}
Fluoranteen $C_{16}H_{10}$	FA		202	111	375	1.2×10^{-3}
Püreen $C_{16}H_{10}$	PY		202	156	393	6.0×10^{-4}
Bens[a]antratseen $C_{18}H_{12}$	BaA		228	162	435	2.8×10^{-5}
Krüseen $C_{18}H_{12}$	CHR		228	255	448	5.7×10^{-7}
Benso[b]fluoranteen $C_{20}H_{12}$	BbF		252	168		-
Benso[k]fluoranteen $C_{20}H_{12}$	BkF		252	217	480	5.2×10^{-8}
Benso[a]püreen $C_{20}H_{12}$	BaP		252	179	360	7.0×10^{-7}
Benso[ghi]perüleen $C_{22}H_{12}$	BghiP		276	277	550	1.4×10^{-8}

Indeno[1,2,3-cd]- püreen $C_{22}H_{12}$	IP		276	163	530	1.3×10^{-8}
Dibens[a,h]antratseen $C_{22}H_{14}$	DBahA		278	266		3.7×10^{-10}
Koroneen $C_{24}H_{12}$	COR		300	438	255	2.0×10^{-10}

Aerosoolsete osakeste hingamistrakti sisenemine sõltub suurusest, mida kirjeldatakse aerodünaamilise ja termodünaamilise diameetriga. Bioloogilise faktorina ei mõju mitte ainult osakeste mass vaid ka osakeste arv, osakeste eripind, happelisus, pinnakeemia ja osakeste laeng (Scientific Criteria document for, 1997).

Osakesed võivad sadeneda nii välisesse hingamissüsteemi (suu, nina, kurk ja kõri) kui ka sisemistesse hingamisteedesse, bronhidesse ja alveoolidesse, kus toimub õhu ja vere vaheline gaasivahetus (Sheu et al., 1997). Nendes regioonides leiavad aset mitmed erinevad sadenemise mehhanismid ja dooside jaotus, mis sõltub osakeste füüsilistest omadustest ja hingamisteede geomeetriast (Nienstedt, 1999).

Gaasiliste saasteainete mõju inimesele

CO seostub vere hapnikutranspordiga. CO on ülemises hingamissüsteemis suhteliselt lahustumatu ja jõuab lihtsalt alveooli koos hapnikuga. CO mürgitus sõltub sellest kui palju CO-d on sidunud hemoglobiiniga. Isegi 5% CO-ga seotud hemoglobiini molekule veres on põhjustanud tervete noorte täiskasvanud inimeste närvikahjustusi. CO kontsentratsioonid üle 100 ppm on tervistkahjustavad (Seinfeld 1986).

SO₂ on hästi lahustuv ja seega absorbeerub juba ülemises hingamissüsteemis. Juba SO₂ kontsentratsioon 1 ppm viib hindamisteede kokkutõmbumiseni. Astmahaigetele võib ohtlikuks osutuda veel madalamad kontsentratsioonid (0,25- 0,50 ppm). Samuti põhjustab SO₂ limaskestade ärritust. SO₂ kontsentratsioone seostatakse ka tihti kõrgete tahkete

osakeste kontsentratsioonidega, sest osakesed oletatavasti transpordivad SO₂ sügavale kopsudesse. Samuti on mitmed uurimused nädanud, et NO₂ suurendab vastuvõtlikkust kopsuhaigustesse ja kahjustab loomade immuunsüsteemi. NO₂ ärritab ka alveoole, mis viib emfüseemile sarnastele sümptomitele (Seinfeld 1986).

1.3.1 Hügieenilised näitajad elanike tervisega

Pikemaajalised mõjuuringud on näidanud kasvava suremuse ja haigestumise riski, mida võib kindlalt seostada ümbritseva PM-iga (Air quality guidelines for Europe, 2000; Roberts, 2004).

Peamistel PM_{2.5} sisalduvatel komponentidel: sulfaat, nitraat ja orgaanilised ühenditel on märkimisväärseid seoseid suremusega (Wilson ja Spengler, 1996). Muret põhjustab, et samasid omadusi võib täheldada ka gaasilistele kaas-saasteainetele (CO, NO₂, SO₂, O₃). Siiski näitavad uuringud, et gaasilised saasteained on tahketele osakestele rohkem abiained kui põhjustajad. See ei tähenda, et gaasilised saasteained ei omaks mõju, vaid nad on märkimisväärses korrelatsioonis tahkete osakeste näitajaga (Wilson ja Spengler, 1996).

Rootis kahtlustatakse et PM₁₀ osakesed võivad põhjustada enneaegset surma kuni 5300. inimesel aastas ning PM_{2.5} osakesed 3700 enneaegset surma kogu elanike arvust (Forsberg et al., 2005). Enneaegse suremusega on kindlasti seotud PAH-d, mis põhjustavad kopsuvähki (Sadanaga et al., 2003).

2 Eksperimentaalne osa

2.1 Metoodika

Käsitletavas valdkonnas on õige metoodika valik väga oluline faktor. Kuna tegemist on suhteliselt väikeste kontsentratsioonidega, siis nõuab esinduslike proovide saamine täpsust. Tahkete osakeste kogumine atmosfäärist on maailmapraktikas suhteliselt uus valdkond ja areneb iga päevaga, seega tänapäevaste mõõte ja analüüsivahendite kasutamine on soovituslik.

Tahkete osakeste kogumine filtritele on lihtsaim meetod määramaks osakeste kontsentratsiooni ja keemilist koostist. Mitmetel faktoritel nagu filtri tihedus, poorsus, pH, ja materjal on selles määramises oluline roll. Filtri valik sõltub sellest, mida soovitakse analüüsida. Et mõõta osakeste massi, peab filter olema mitte-hügrokoopne. Klaasfiiber filtrid võivad adsorbeerida kuni 80% kui kvarts ja teflon filtrid ainult 5% ja vähemgi suhtelisest õhuniiskusest. Metallide analüüsi korral ei tohi filter sisaldada mõõdetavat metalli (Wilson ja Spengler, 1996).

Dichotomous on kõige laiemini kasutatud leidnud õhuproovide kogumise seade. Sellel on eralduspunkt täpselt 2,5µm, mis eraldab peene fraktsiooni jämedatest õhuosakestest (Wilson ja Spengler, 1996).

PAH-ide kogumine ja analüüsimine on komplitseeritud, kuna nad on jaotunud nii gaasi kui tahke faasi vahel ja nende kogumine on väga tundlik proovikogumise iseärasustele. PAH-ide analüüs viiakse läbi peamiselt vedelikkromatograafil (HPLC) ja termilise eradamise teel mass-spektromeetris (Wilson ja Spengler, 1996).

2.2 Aerosoolsete proovide kogumine

Linnaõhu riiklikud seirejaamad asuvad Tallinnas: Viru (tiheda liiklusega kesklinna tänav) alates 1994 a., Kopli (transpordi ja tööstuspiirkond) alates 1999 a., ja Õismäe (elamurajoon) alates 2001 a. (Joonis 1).



Joonis 1. Õhuseirejaamad Tallinnas

Tallinna õhuseirejaamades mõõdetakse pidevalt SO_2 , NO_2 , NO , CO , O_3 , PM_{10} ning pisteliselt TSP. Mõõdetulemused salvestatakse seirejaama andmebaasi ½ tunni keskmistena ja edastatakse automaatselt Eesti Keskkonnauuringute Keskuse serverisse. Avalikkusele on mõõdetud tulemused kättesaadavad Eesti Keskkonnauuringute Keskuse koduleheküljelt (<http://www.klab.ee>) või Tallinna Säästva Arengu ja Planeerimise Ameti koduleheküljelt (<http://veeb.tallinn.ee/keskkond/ohk.php>). Eesti Keskkonnauuringute Keskus viib läbi aparatuuri hooldamist ja kalibreerimist ning teostab andmete kvaliteedi kontrolli. Lisaks automaatsele pidevseirele mõõdetakse Viru jaamas tahkete osakeste massi (TSP)

atmosfääriõhus, mis kogutakse õhust 24 tunni jooksul klaasfiiberfiltrile ja tolmusisaldus saadakse filtri kaalumisel laboris (Välisõhu seire 2004).

Tallinna õhuseirejaamades kasutatavad mõõteseadmed: (Välisõhu seire 2003)

- Fluorestsentsanalüsaator Horiba APSA 360 CE (0.5-500 ppm) for SO₂
- Kemoluminestsents analüsaator Horiba APNA 360 CE (0,5-1000 ppb) for NO, NO₂, NO_x
- UV-absorptsiooni analüsaator Horiba APOA 360 CE (0.5-1000 ppb) for O₃
- IR analüsaator Horiba APMA 360 CE (0.05-100 ppm) for CO
- β- kiirguse absorptsiooni analüsaator FH 62-I-R (0.5-1500 µg/m³) for PM10 (Compendium of Methods for..., 1999).

Lisaks riiklikule seirele koguti tahkete osakeste proove erinevate seadmetega 2002 ja 2003 aasta suvel koostöös GSF – Ökoloogilise Keemia Instituudi mobiilse laboriga.

High-volume proovid koguti Andersen HVS seadmega, mis kogub PM10 osakesi 20x25 cm suurustele kvarts filtritele, õhuläbivooluga 1800 m³/24 h.

Peenete ja jämedate osakeste kogumiseks kasutati kahte paralleelset Andersen Dichotomous (mudel 241) proovikogujat, milles kasutati kvarts filtreid läbimõõduga 37 mm ja seadme kogu läbivool oli 16,7 l/min. Seade eraldas PM10 ja PM2.5 fraktsiooni.

Lisaks koguti veel PM2.5 proovid IMPROVE seadmega, mis oli sarnane Ruuskanen et al. (2001) kirjeldatud aparaadile. Jämedatest osakestest peenete osakeste eraldamiseks on IMPROVE seadmel tsüklon läbilõikepunktiga 50% enne filtrit. Õhu imemiseks kasutati vaakumpumpa KNF Neuberger Model N0135 AN18, mis töötab kindla vooluga 23 l/min, mis on vajalik tsükloni stabiilseks tööks. Seadmes kasutati Teflo[®] membraanfiltreid poorsusega 3 µm.

Proovivõtuaeg oli vähemalt 24 tundi. Proovid koguti 1,5-3 m kõrguselt, et jälgida inimese hingamiskõrgust (EN, 1999/62/EC).

2.3 Keemiline analüüs

Enne lõppmääramist on otstarbekas tutvuda erinevate eeltöötlus ja analüüsi metoodikatega et vältida võimalike vigade tekkimist. Põhjalik ülevaade mitmete analüütiliste seadmete rakendamist aerosoolsete proovide korral on toodud Shimmo et al (2004).

2.3.1 Eeltöötlus

Kogutud proovid kaaluti analüütilise kaaluga. Iga filter ekstraheeriti atsetooniga kiirendatud solvent ekstraktoriga (Accelerated Solvent Extractor). Saadud ekstrakt (ca 30 ml) valati 100 ml aurustumiskolvi ja lisati 200 µl dimetüülformamiidi (DMF). DMF-i kasutatakse hoidjana, et vältida lenduvate PAH-ide nagu naftaleen, fluoreen, atsenafteen, fenantreen ja antratseen aurustumist. Seejärel vähendati ekstraktide mahtu 2 ml-ni rotaatoraurutil temperatuuril 40 °C ja rõhul 500-510 mbar. Järelejäänud lahus valati 2 ml mõõtkolvi ja kontsentreeriti gaasilise lämmastiku voolus seadmel Barkley vapotherm mobil S. Mõõtkolv täideti atsetooniga margini ja proov pipeteeriti autosampleri viaali, et teostada HPLC analüüs.

2.3.2 PAH-de määramine

HPLC süsteem HP 1100 seade koosnes vaakumdegaseeriast, gradientpumbast, autosamplerist, kolonni termostaadist, diodmaatriks detektorist, fluorestsents detektorist ja juhtarvutist (Agilent Technologies, Germany). Analüüsikolonn (MZ-PAH C-18, 5µm, 250mm, 3 mm I.D) oli pärit MZ Analysetechnik, Germany. Mobiilse faasina kasutati atsetonitriili ja vett. PAH-id eraldati atsetonitriili gradiendiga 308K ja 0,5 ml/min. Eraldamine alustati 58% atsetonitriiliga ning eluendi suhet hoiti 12 minutit. Järgmise kahe minuti jooksul eluent saavutas koostise ja süsteem tasakaalustati 15 minutit. Kolonni süstiti 10 µl proovi. PAH-ide detekteerimiseks ja koguse määramiseks kasutati aegprogrammeeritavat fluorestsents detektorit. Proovide analüüside vahel analüüsiti

regulaarselt kalibreerimise standardlahuseid, et vajadusel uuendada kalibreerimise algandmeid.

Järgmised 20 PAH-i olid kalibreeritud : Antrantreen, Atsenafteen, Atsenaftüleen, Bens[a]antratseen, Benso[a]püreen, Benso[b]fluoranteen, Benso[e]püreen, Benso[ghi]perüleen, Benso[k]fluoranteen, Koroneen, Krüseen, Dibens[ah]antratseen, Dimetüülantratseen, Fluoranteen, Fluoreen, Indeno[1,2,3-cd]püreen, Naftaleen, Fenantreen, Püreen, 6-metüülkrüseen.

3 Tulemused

3.1 Pidevmonitooringu tulemused

Pidevmonitoorigu tulemused on analüüsitud EKUK mõõteseadmetega. Saadud andmete interpreerimisel ja võrdlusel on kasutatud 2001-2003 aastate andmeid.

3.1.1 Aastate võrdlus

Kolme aasta monitooringu lõikes võib teha järgmisi tähelepanekuid (Tabel 3). Viru jaamas on NO_x kontsentratsioon püsinud suhteliselt samal tasemel, kuid PM₁₀ kontsentratsioon on tõusnud 27%. Vastupidiselt on CO tasemed näidanud langemistendentsi. Need kontsentratsioonid võivad viidata sellele, et suuremate diiselmootorite tarbivate mootorsõidukite (ühistransport, kaubaveokid, ehitustransport) liiklustihedus Viru väljaku piirkonnas on püsinud samal tasemel. Liiklustihedus Viru väljakul on kuni 3000 autot tunnis (Kimmel et al., 2002). Tulemustes on märgata mõningast väikesõidukite liiklustiheduse langust, mis on loogiline, sest 2002 algas Viru Keskuse ehitus, millega kaasnes mitmeid liikluse ümberkorraldusi, suunates liiklust kaugemalt ringi sõitma. Arvatavasti võib ehitustegevusega seostada ka PM₁₀ kontsentratsioonide märgatavat kasvu.

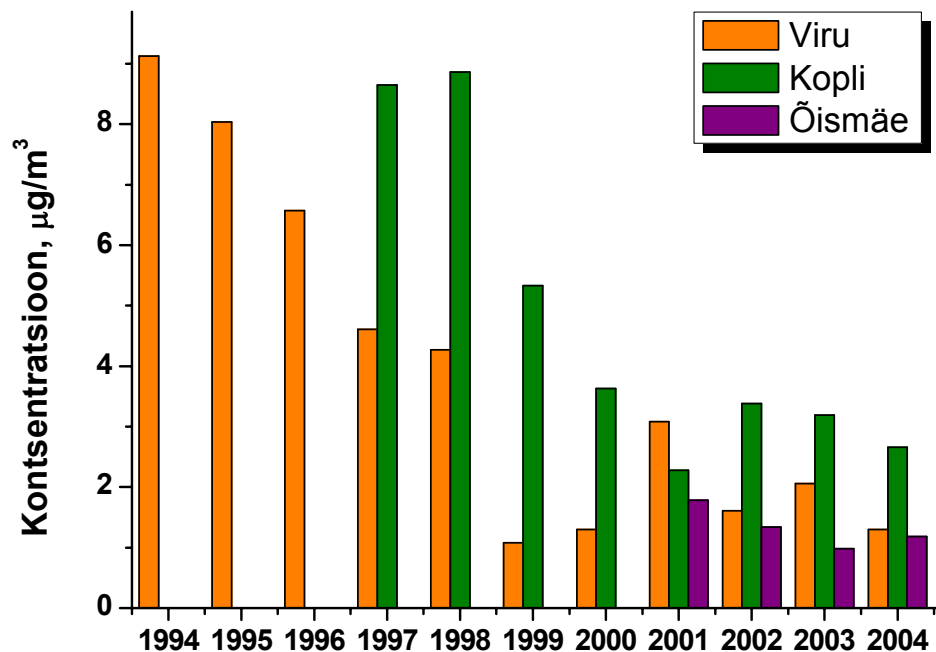
Tabel 3.

**Gaasilised ühendid ja PM10, aastakeskmise kontsentratsioon kolmes Tallinna
mõõtejaamas**

Aastakeskmise kontsentratsioon, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2001	2002	2003
Viru			
SO ₂	3.14	1.63	2.06
NO	30.20	25.49	31.05
NO ₂	35.94	36.32	37.37
NO _x	82.08	75.26	84.74
O ₃	38.51	36.84	32.74
CO	570	450	430
PM ₁₀	29.86	40.84	38.11
Kopli			
SO ₂	2.26	3.50	3.22
NO	4.89	8.44	10.21
NO ₂	16.67	19.13	20.42
NO _x	24.14	32.03	36.02
O ₃	54.34	49.84	45.26
CO	270	310	330
PM ₁₀	20.97	28.26	25.60
Õismäe *			
SO ₂	1.65	1.35	0.98
NO	2.35	2.70	3.19
NO ₂	11.94	13.29	13.59
NO _x	15.49	17.41	18.46
O ₃	60.93	59.48	49.65
CO	250	280	280
PM ₁₀	18.23	20.88	19.23

*jaanuar ja veebruar 2001 andmed puuduvad

Samuti on Koplis on märgata mitmete ühendite, NO, SO₂, PM10 kasvu (vastavalt 50%, 40%, 20%). SO₂ kontsentratsioon on Viru kirjeldatud aastate jooksul vähenenud, kuid samavõrra suurenenud Koplis. See võib näidata seda, et vastavalt uutele kütusenormidele on kergetranspordis hakatud kasutusele võtma madalama väävlisisaldusega kütust. Sama viitab ka OÜ Eesti Keskkonnauuringute Keskuse Välisõhu seire 2004.a. aruande SO₂ aastakeskmiste kontsentratsioonide võrdlus Tallinna mõõtejaamades 1994-2004, (joonis 2).

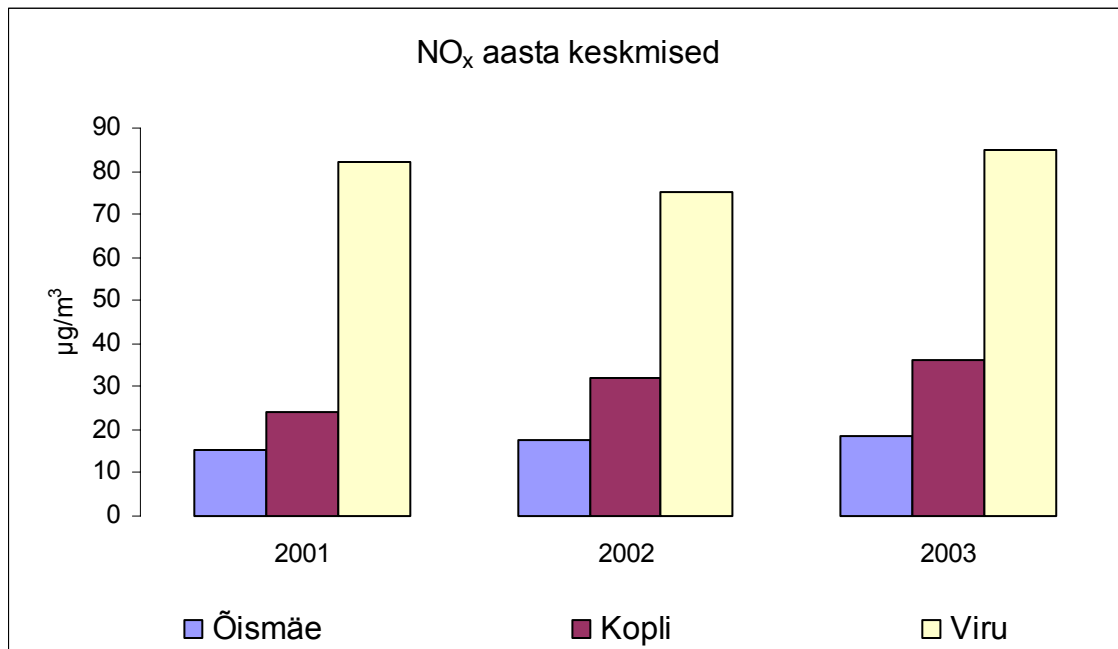


Joonis 2. SO₂ aastakeskmise kontsentratsioon Tallinnas (Välisõhu seire 2004)

Toodud jooniselt on näha, et SO₂ kontsentratsioon on 10.aasta jooksul mitmekordselt langenud, kuid siiski tõusnud märgatavalt 2001. aastal.

NO_x kontsentratsioonid on näidanud kasvu tendentsi Kopli piirkonnas, (Joonis 3). Kuna NO_x on diiselmootori heitgaaside komponent (Carslaw ja Beevers, 2005), siis

kahtlustavaks teguriks on mõõtejaama läheduses asuv raudteesõlm, kus toimub kaubarongide ümberseadamine.

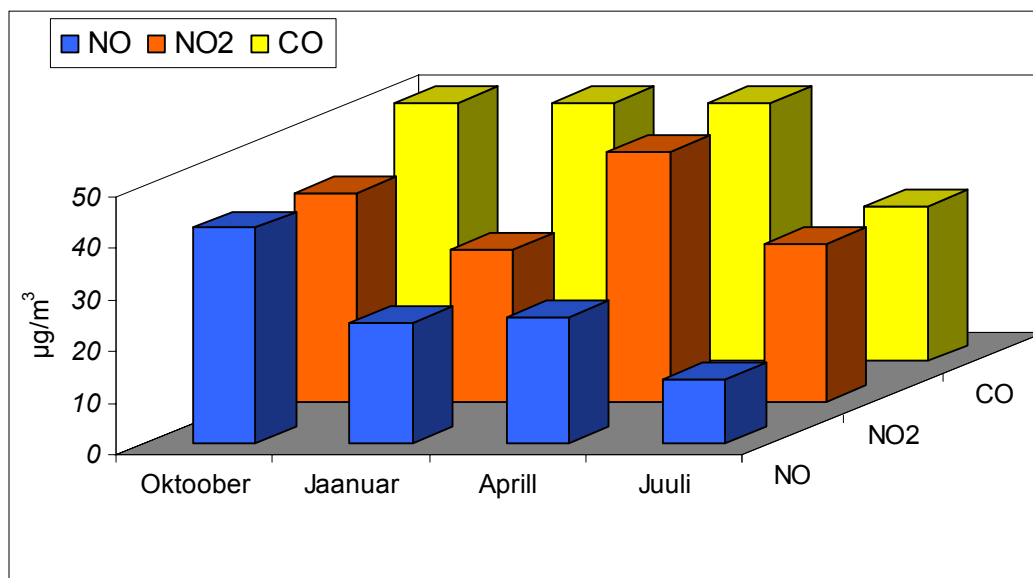


Joonis 3. NO_x aastate keskmised väärtused Tallinnas 2001-2003.

Õismäe elamurajoonis on nii gaasiliste saasteainete kui ka PM₁₀ kontsentratsioon püsinud keskmiselt samal tasemel. Märgatavaid muutusi liiklustiheduse ega ka muude arvestatavate tegevuste poolest ei ole võimalik täheldada (Tabel 3 ja Joonis 3).

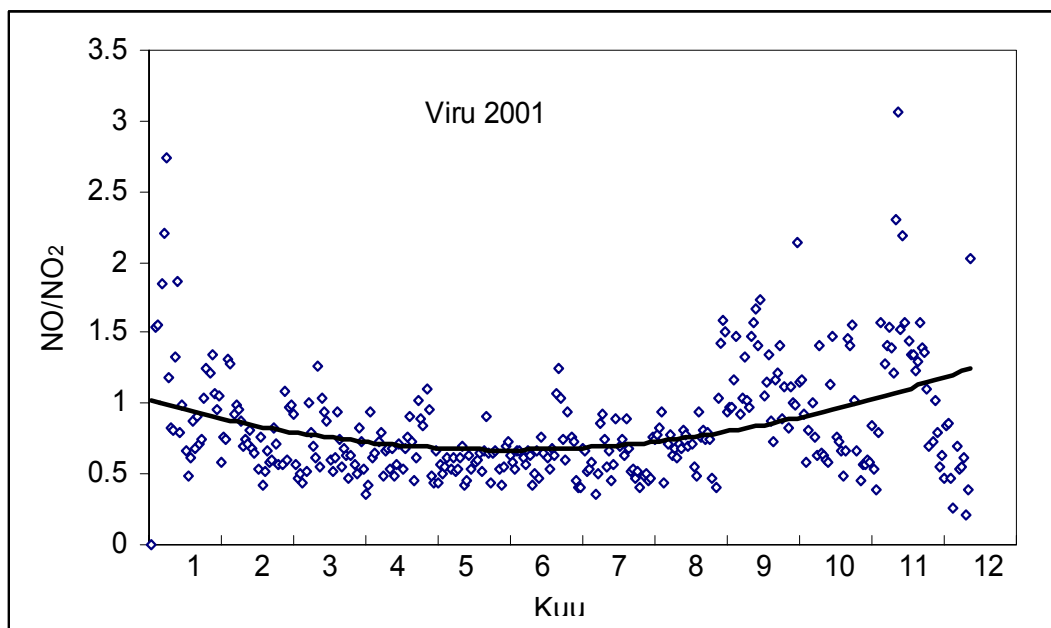
3.1.2 Aastaaegade ja kuude võrdlus

NO_x ja CO kontsentratsioonid kesklinnas on talvel kaks korda kõrgemad kui suvel (Joonis 4, 2002). Sarnast sesoonset erinevust on märgata ka 2003. aastal. Keskmine NO_x kontsentratsioon (µg/m³) oli (131,27) talvel, võrreldes kevadega (99,4), suvega (86,67) ning sügisega (81,8).

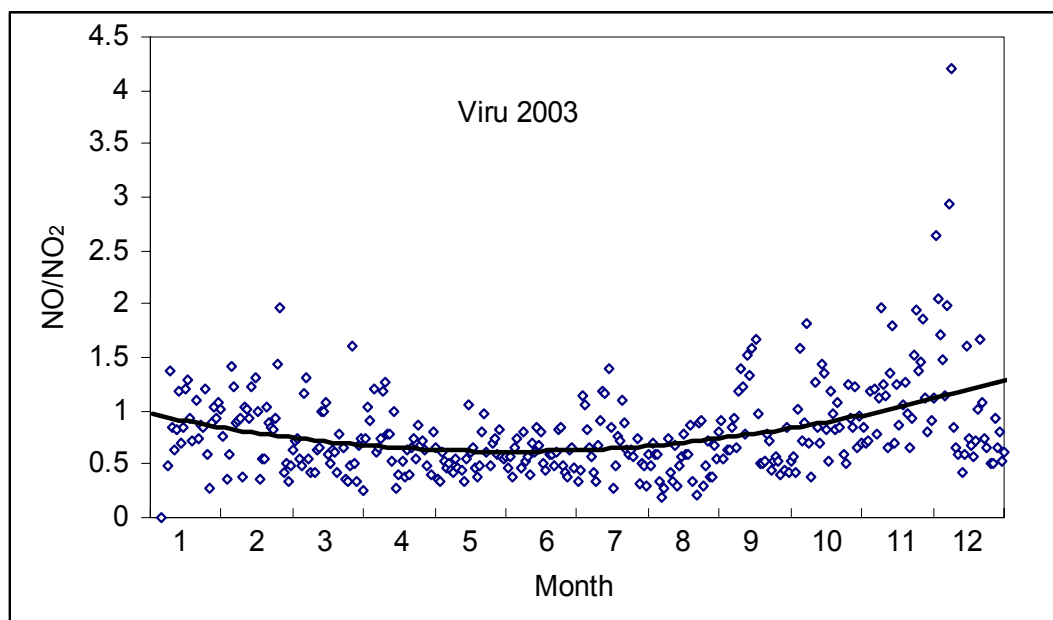


Joonis 4. NO, NO₂ ja CO(x0,1) kuude keskmised Viru 2002.

Et hinnata ümbritsevas õhus saasteainete sisaldust mõjutavaid meteoroloogilisi faktoreid korreleerisime omavahel NO ja tema oksüdeerunud vormi NO₂. Tulemused näitavad tugevat sesoonset erinevust NO/NO₂ suhtes, vaata joonis 5 ja 6.



Joonis 5. Sesoonne korrelatsioon NO/NO₂ Viru jaamas 2001. aastal

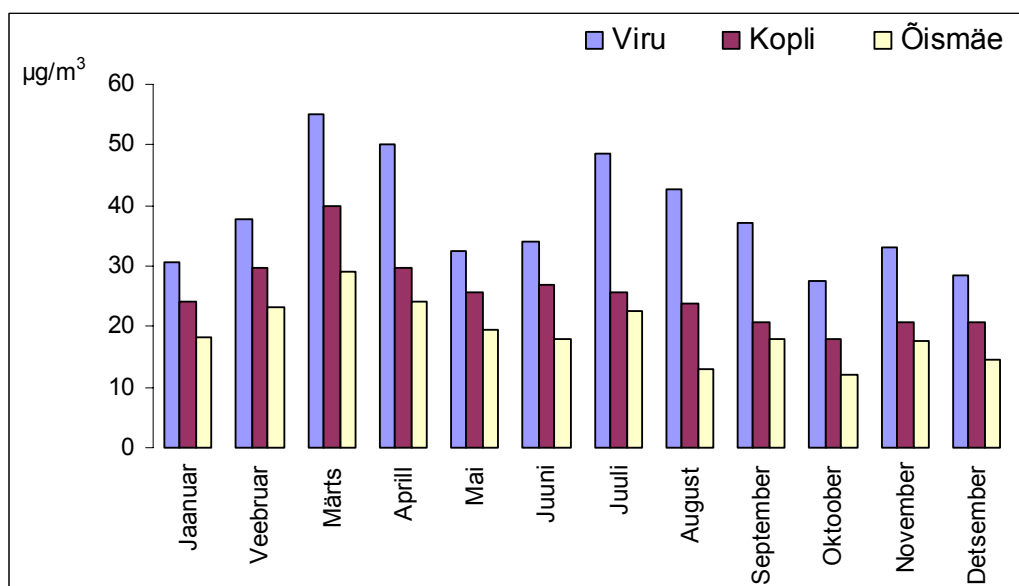


Joonis 6. Sesonne korrelatsioon NO/NO₂ Viru jaamas 2001. aastal

Joonistelt on näha, et lämmastik monooksiidi oksüdeerumine toimub intensiivsemalt soojadel perioodidel kui päikesekiirgus on suurem (NO/NO₂ <1), talvel aga jääb lämmastik eelistatult monooksiidsesse vormi (NO/NO₂>3).

NO/ NO₂ suhe iseloomustab ka osooni reageerimist lämmastikmonooksiidiga: Viru jaamas on keskmine suhe 1, Kopli jaamas 2 ja Õismäe jaamas 4. Osooni kontsentratsioonid on madalaimad Viru mõõtejaamas ja suurimad Õismäe mõõtejaamas (Välisõhu seire 2003).

Tahkete osakeste saastetaseme käitumist kuude lõikes kirjeldab kõige paremini joonis 7. Märgatavad kõrgemate kontsentratsioonide perioodid on varakevadel (märts-aprill) ning kesksuvel (juuli-august). Varakevadised saastetasemed on arvatavalt põhjustatud talvel jää ja lume tõrjeks kasutatud soola ja liiva lendumisest teeservadelt (Laakso et al., 2003). Suvised kontsentratsioonid aga oletatavalt tuulevaiksetest ja kuumadest ilmadest, mistõttu lenduvad osakesed ei levi kaugemale.



Joonis 7. PM10 kuude keskmised 2003

3.1.3 Nädalapäevade võrdlus

Gaasiliste saasteainete kontsentratsioonid erinevatel nädalapäevadel Koplis, on toodud tabelis 4.

Tabel 4.

NO_x, O₃, SO₂, CO päevased keskmised tulemused (µg/m³) talvel (1.01-7.01) suvel (2.07-8.07) Koplis 2001

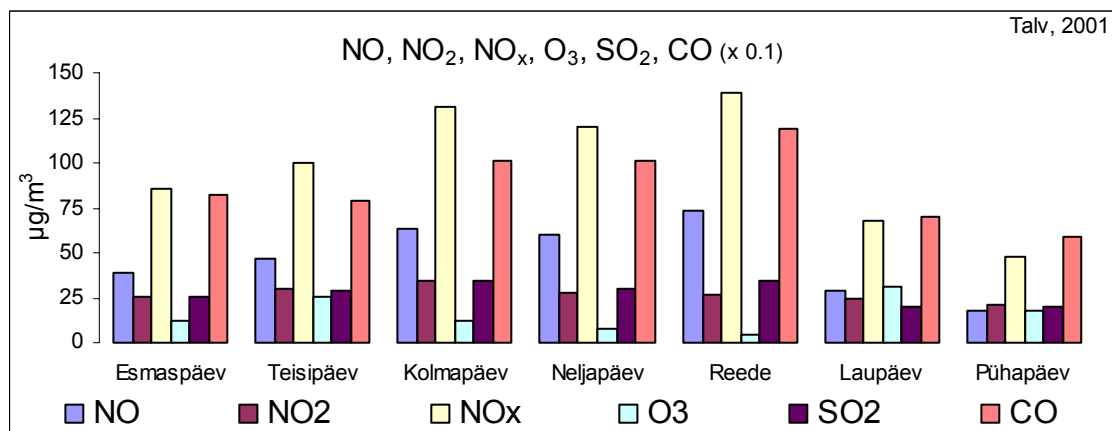
Talv	NO	NO ₂	NO _x	O ₃	SO ₂	CO
Esmaspäev	8.6	23	36.2	11.8	4.5	480
Teisipäev	5.9	22.1	31.1	29.3	4.4	410
Kolmapäev	7.4	24	35.3	17.2	7.2	480
Neljapäev	13.7	23	44	8.6	5.3	560
Reede	37	23.9	80.4	4.9	2.7	800
Laupäev	2.8	13.8	18	39.1	2.4	380
Pühapäev	3.2	11.4	16.3	26.2	4.5	370
Suvi						
Esmaspäev	2.8	9.4	13.7	60.6	0.8	200
Teisipäev	3.7	12.7	18.3	60.7	1.3	170
Kolmapäev	2.8	14.4	18.6	67	1.7	170
Neljapäev	2.7	19.3	23.4	62.9	3.1	170
Reede	4.2	25.1	31.6	56.9	3.1	290
Laupäev	2.1	18.2	21.5	79.8	2.4	180
Pühapäev	1.6	25.3	27.8	67.4	4.6	190

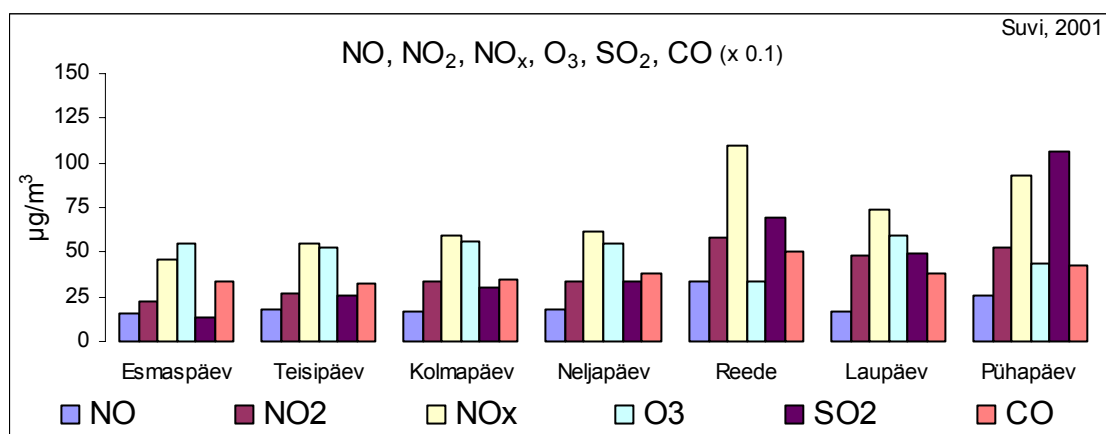
Talvisel perioodil on NO_x kontsentratsioonid argipäevadel märksa suuremad kui nädalavahetusel, tõustes maksimumini reedel. Taoline seaduspärasus kehtib ka suvel, kuigi tunduvalt madalamate kontsentratsioonitasemetega.

Õismäel me võime märgata, et NO_x kontsentratsioonid on sügisel ja talvel kõrgemad just nädala keskel, kuid kevadel ja suvel on käitumine hoopis vastupidine. Koplis NO_x ja CO kontsentratsioonide käitumine sarnane, langedes madalamale tasemele nädala keskel ja tõustes reedel ja laupäeval.

2003. aastal oli NO_x kõrgeim kontsentratsioon Viru mõõtejaamas esmaspäeviti. Aastaringselt on näha, et NO_x kontsentratsioonid tööpäevadel on palju kõrgemad kui nädalavehetustel.

Maksimaalseks ööpäevaseks SO₂ kontsentratsiooniks Viru jaamas 2003 aastal mõõdeti 12,2 µg/m³. Maksimaalne NO_x ööpäevane kontsentratsioon samas punktis oli 253,4 µg/m³. Viimane number on palju madalam kui eelnevatel aastatel, mis oli põhjustatud arvatavalt väikeste katlamajade arvukuse vähenemisest ning SO₂ rikkast kütusest, mida tänapäeval enam ei kasutata (Välisõhu seire 2003).





Joonis 8. Gaasilised komponendid Viru jaamas (2001)

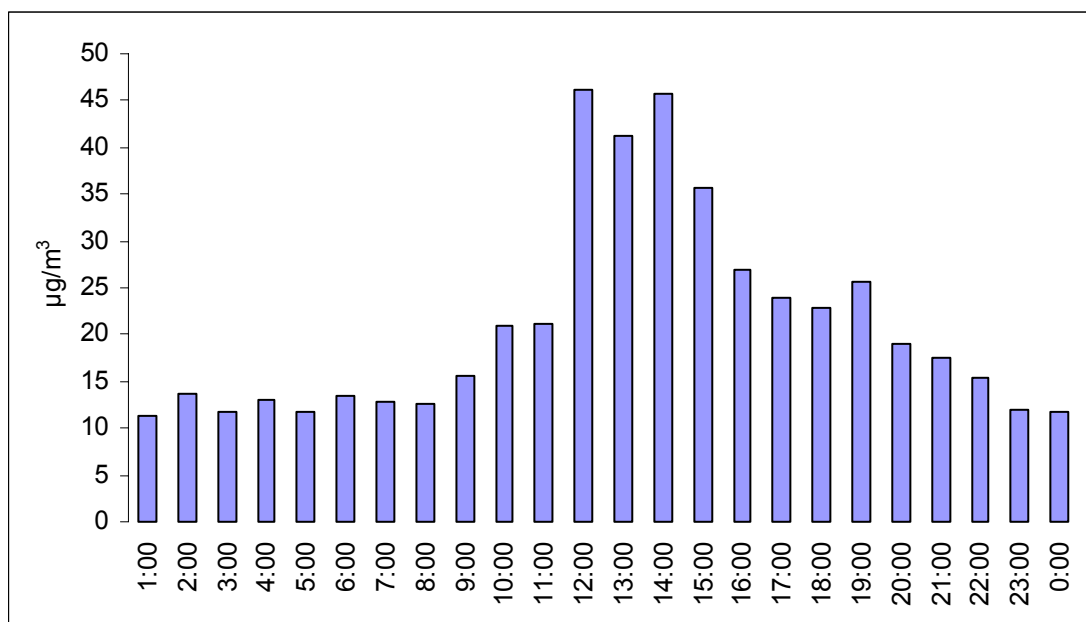
Jooniselt 8 on selgelt näha, et põlemisprotsessidest eralduvate saasteainete, SO_2 , CO ja NO_x kontsentratsioonid on talvel kõrgemad, samuti on ka näha tugev erinevus tööpäevade ja nädalalõpu vahel, mis viitab nende pärinemisele liiklusest.

Võrreldes omavahel Viru ja Kopli mõõtejaama, on näha, et PM_{10} , NO_2 ja NO sisaldused on Viru jaamas märgatavalt kõrgemad, kuid SO_2 sisaldused on sarnased. Kuna nimetatud saasteained pärinevad põlemisprotsessidest, siis nende omavaheline proportsioon viitab erinevate kütuste kasutamisele. Lisaks üldisele autotranspordi mõjule võib pidada Kopli mõõtejaama läheduses paikneva raudteetranspordisõlme rolli, kus kasutatakse diiselveidureid (Välisõhu seire 2003).

Kõrgemad vingugaasi kontsentratsioonid on iseloomulikud talveperioodil. Selle üheks põhjuseks on kindlasti kütuste mittetäielik põlemine automootorites, mis pole saavutanud veel õiget töötemperatuuri. Vingugaasi sisaldus on aastate lõikes siiski pidevalt langenud. Üheks oluliseks teguriks on transpordivahendite kvalitatiivne muutus saasteainete emissiooni vähendamisel mitmeastmeliste katalüsaatorite kasutamisega (Välisõhu seire 2003).

3.1.4 Ööpäevane võrdlus

Ööpäevased erinevused viitavad samuti liiklustiheduse ja ehitustööde mõjust õhukvaliteedile. Päevased CO ja PM10 kontsentratsioonid olid märgatavalt kõrgemad kui öised. Samuti on märgata liiklusest sõltuvaid tahkete osakeste kasvu hommikustel ja õhtustel tipptundidel (joonis 9).



Joonis 9. PM 10 keskmine ööpäevane kõik nädalas, jaanuar 2003 Viru.

Tulemused näitavad, et hommikust ja päevast osakeste kontsentratsiooni mõjutab tugevasti inimeste aktiivsus (DeGaetano ja Doherty, 2004). Hommikune tipptund algab kell 9 ning kontsentratsioon jõuab maksimumini keskpäevaks.

Arvatavasti mõjutab tahkete osakeste kontsentratsioone ka 2003. aastal toimunud Viru Keskuse aktiivne ehitustöö, sellest ka võimalikud päevased kõrged kontsentratsioonid, mis langevad peale tööpäeva lõppu normaaltasemele. Õhtuse mootorsõidukite tipptunni mõjutused peale ehitustööde katkemist tõstavad aga uue taseme kella 19.-ks.

3.2 Tahkete osakeste peenfraktsiooni sisaldus

Peenfraktsiooni osakeste sisaldust kajastavad GSF-instituudi mobiilse labori aparatuuriga ja IMPROVE seadmega saadud tulemused. Proovide kogumine viidi läbi 2003 ja 2004 aasta augustis ja septembris Kopli ja Viru mõõtejaamade läheduses.

Järgmiselt on toodud Dichotomous impaktoriga saadud PM10 ja PM2.5 nädala keskmised tulemused augustis 2004 (Tabel 4).

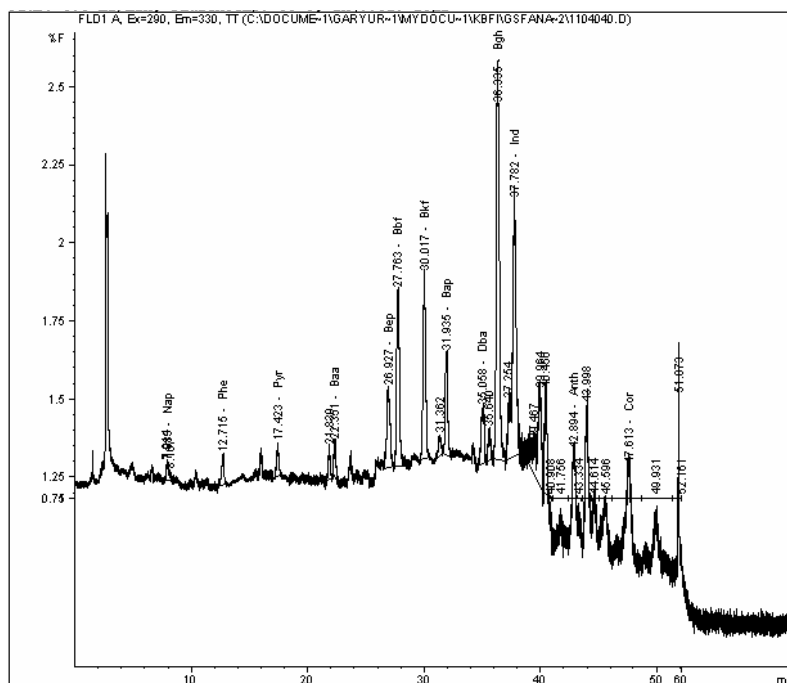
Tabel 4.

PM10 ja PM2.5 nädala keskmised Kopli ja Viru, august 2004

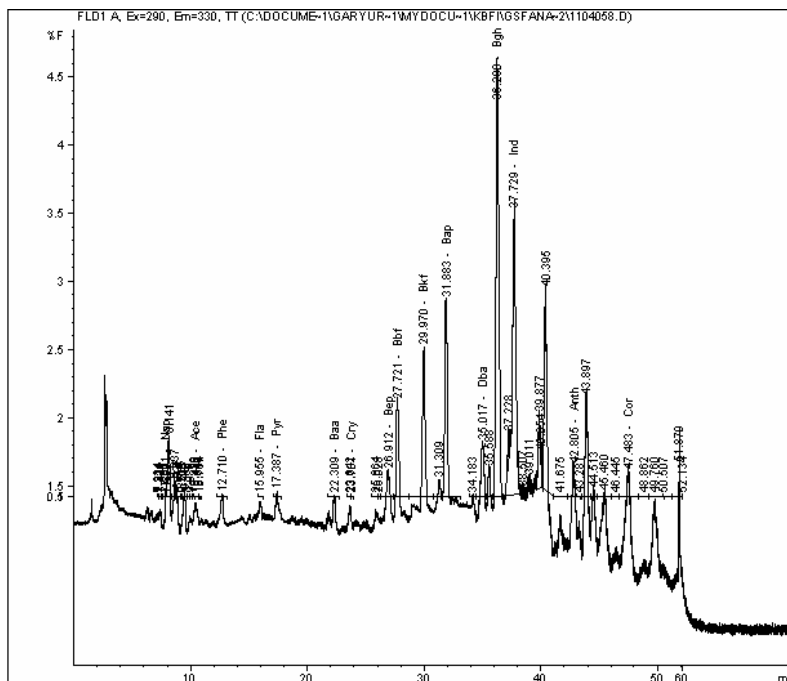
nädala keskmine (august 2004)	Kopli $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Viru $\mu\text{g}/\text{m}^3$
PM 10	30,12	48,04
PM 2.5	8,53	12,39

Viru piirkonnas on nii PM10 kui ka PM2.5 ligi 60% võrra suuremad kui Kopli piirkonnas. Ning PM2.5 kontsentratsioonid moodustavad kolmandiku PM10 omadest. Samaväärseid tulemusi ja kontsentratsioonide suhteid on saadud ka Soomes. PM10 aastakeskmine kontsentratsioon Helsinki kesklinnas oli $18,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ning $15,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ äärelinnas. PM2.5 kesklinnas oli $9,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ja äärelinnas $5,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Laakso et al., 2003).

PAH keemiliste analüüside tulemusi kajastavatest kromatogrammidest iseloomulikumaid on esitatud järgnevalt: (1) Dichotomous seadme kvartsfiltrile kogutud PM2.5 proovi analüüsi tulemus, ja (2) IMPROVE seadme Teflo filtrile kogutud PM2.5 proovi analüüsi tulemus.



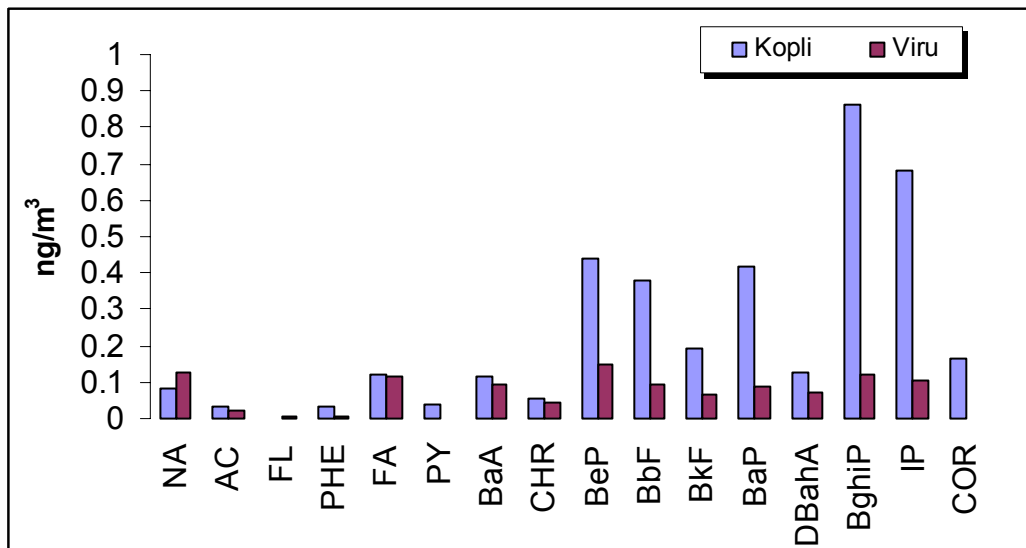
Joonis 10. Dichotomous seadme proovist saadud kromatogramm (6. august 2004)



Joonis 11. IMPROVE seadme proovist saadud kromatogramm (6. august 2004)

PM2.5 keskmine kontsentratsioon 2003. aastal oli 4-20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ja analüüsitud EPA 16 prioriteetse PAH keskmine kontsentratsioon kokku oli 3-6 ng/m^3 .

Järgmisel joonisel on toodud Kopli ja Viru paari päeva keskmised PAH tulemused 2004. aasta augustis.



Joonis 12. PAH Koplis ja Virus 2004 august.

Toodud jooniselt võib näha, et kergemate ühendite kontsentratsioonid on mõlemis mõõtejaamas suhteliselt võrdsed, kuid raskemaid ühendeid, millest mitmed on kantserogeensete omadustega on Koplis märkimisväärselt rohkem.

Järeldused

Käesoleva töö andmete põhjal võime näha, et keskmised CO ja NO_x kontsentratsioonid on Viru jaamas kordi kõrgemad kui vastavad väärtused Koplis ja Õismäel. See viitab asjaolule, et autotransport on Viru piirkonnas peamiseks õhusaaste allikaks.

NO_x kontsentratsioon püsis Viru mõõtejaamas peaaegu muutumatuna, kuid PM₁₀ kontsentratsioon kasvas selle aja jooksul ligi (27%), sellest võime oletada, et autotranspordi tihedus on püsinud samal tasemel kuid märgata on ehitustegevuse mõjutusi antud piirkonnas.

Märkimisväärne NO kontsentratsiooni kasv (50%) Kopli mõõtejaamas analüüsitud aastate jooksul aga viitab võimalikule raudteetranspordi kasvule.

Peenosakeste kontsentratsioone ja nende sisaldust pole varem Tallinnas mõõdetud, seega puuduvad võrdevad andmed kuid teostatud mõõtmiste tulemusena oli keskmine PM_{2.5} kontsentratsioon Tallinnas 4-20 µg/m³. Keskmiseks PAH kontsentratsiooniks mõõdeti 3-6 ng/m³.

Kokkuvõte

Käesolev töö annab ülevaate kolmes Tallinna õhumonitooringu mõõtejaamas analüüsitud prioriteetsete saasteainete (NO_x , CO, SO_2 , O_3 , tahked osakesed) kontsentratsioonidest, nende jaotumisest aastate, kuude ja päevade lõikes aastatel 2001. kuni 2003. Lisaks käsitleb töö täpsemalt peenete tahkete osakeste mõõtmist ning orgaaniliste ainete analüüsi tänapäevase aparatuuriga.

Seirejaamade andmete erinevus gaasiliste komponentide kontsentratsioonides on märkimisväärne, mis viitab erinevatele saasteallikatele neis piirkondades. Kesklinnas on CO kontsentratsioonid kõrgemad - arvatavalt põhjustatuna sõiduautode heitgaasidest. Kopli piirkonnas toimub aktiivne transporditegevus raudteel, kus diiselmootori põletamise tulemusena on NO_x kontsentratsioonid kõrgemad. Õismäe piirkond on võrreldes eelnevate aastatega jätkuvalt stabiilne nii aerosoolsete gaaside kui ka tahkete osakeste (PM) kontsentratsioonide poolest. PM 10 kontsentratsioonid on Tallinnas siiski jätkuvalt kasvanud, võrreldes 2001 aastaga, koguni 27%.

Summary

Levels of atmospheric pollution and air quality in Tallinn

As a result of the current study, valuable knowledge of the fate of priority pollutants (NO_x , CO, SO_2 , O_3 , particulate matter) was obtained. The monitoring data used, was from three monitoring sites in Tallinn from 2001-2003.

The average concentrations of CO and NO_x were many times higher in city center (*Viru*) compared to the industrial (*Kopli*) and residential (*Õismäe*) area. A significant increase in NO concentration (50%) was observed in Kopli site during 2001-2003.

Concentrations in *Õismäe* did not show any considerable change of any compound during this monitoring period.

Based on experimental results obtained, the average PM_{2.5} concentration in the ambient air of Tallinn was 4 - 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and average concentration of total PAH was in the range of 3-6 ng/m^3 .

Kasutatud kirjandus

- Air quality guidelines for Europe, 2nd Edition. WHO Regional office for Europe, Copenhagen, Denmark, 2000.
- Carslaw, D.C., Beevers, S.D. Development of an urban inventory for road transport emissions of NO₂ and comparison with estimates derived from ambient measurements. *Atmospheric Environment* 2005, 39, 2049-2059.
- Chan, Y.C., Simpson, R.W., Mctainsh, G.H., Vowles, P.D., Cohen, D.D, Bailey, G.M. Characterisation of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ Aerosol in Brisbane, Australia. *Atmospheric Environment* 1997, Vol.31, No.22, 3773-3785.
- Colbeck, I. Physical and Chemical Properties of Aerosols. London : Blackie Academic & Professional, 1998.
- Compendium of Methods for Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air, Chapter IO-1. Center of Environmental Research Information, U.S. EPA, Cincinnati 1999.
- DeGaetano, A.T., Doherty, O.M. Temporal, spatial and meteorological variations in hourly PM_{2.5} concentration extremes in New York City, 2004, *Atmospheric Environment* 38, 1547-1558.
- Euroopa Nõukogu direktiiv 1996/62/EC, Official Journal. L 296, 21/11/1996. P.55-63.
- Euroopa Nõukogu direktiiv 1999/30/EC, Official Journal. L 163, 29/6/1999. P.41-60.
- Finlayson-Pitts, B.J. and Pitts, J.N.Jr. Chemistry of the upper and lower atmosphere. Theory, Experiments, and Applications, Academic Press, 2000.
- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J.N.Jr. Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques. New-York: A Wiley- Interscience Publication, 1986, 1098 p.
- Forsberg, B., Hansson, H.C., Johansson, C., Areskoug, H., Persson, K., Järholm, B., Comparative Health Impact Assessment of Local and Regional Particulate Air Pollutants in Scandinavia. Royal Swedish Academy of Sciences, *Ambio*, 2005, 34, pp.11-19.

- Fraser, M.P., Yue, Z.W., Buzcu, B. Source apportionment of fine particulate matter in Houston, TX, using organic molecular markers. *Atmospheric Environment* 2003, 37, 2117-2123.
- Harris, S.J., Maricq, M.M. Signature size distributions for diesel and gasoline engine exhaust particulate matter. *Aerosol Science* 2001, 32, 749-764.
- Harrison, R.M. Key pollutants—airborne particles. *Science of the Total Environment*, 2004, 3-8, 334-335.
- Harrison, R.M., Jones, A.M., Lawrence, R.G. Major component composition of PM₁₀ and PM_{2.5} from roadside and urban background sites. *Atmospheric Environment*, 2004, 38, 4531-4538.
- <http://meteo.physic.ut.ee/> Tartu Ülikool, Keskkonnafüüsika instituut (seisuga 12.05.05).
- Jo, W-K., Park, J-H. Characteristics of roadside air pollution in Korean metropolitan city (Daegu) over last 5 to 6 years: Temporal variations, standard exceedances, and dependence on meteorological conditions. *Chemosphere* 2005, Article in Press.
- Ketzel, M., Wahlin, P., Berkowicz, R., Palmgren, F. Particle and trace gas emission factors under urban driving conditions in Copenhagen based on street and roof-level observations. *Atmospheric Environment* 2003, 37, 2735-2749.
- Kimmel, V., Tammet, H., Truuts, T. Variation of atmospheric air pollution under conditions of rapid economic change-Estonia 1994-1999. *Atmospheric Environment* 2002, 36, 4133-4144.
- Laakso, L., Hussein, T., Aarnio, P., Komppula, M., Hiltunen, V., Viisanen, Y., Kulmala, M. Diurnal and annual characteristics of particle mass and number concentrations in urban, rural and Arctic environments in Finland. *Atmospheric Environment*, 2003, 37, 2629–2641.
- Mackay, D, Shiu W.Y., Ma, K. C. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals / Vol. 2. Polycyclic aromatic hydrocarbons – Chelsea: Lewis Publishers, 1992. P. 597.
- Marcazzan, G.M., Vaccaro, S., Valli, G., Vecchi, R. Characterisation of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmospheric Environment*, 2001, 35, 4639-4650

- MSC-E Report 6/2003 .Transboundary Pollution by HMs and POPs. Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe <http://www.msceast.org> (seisuga 12.05.05)
- Nienstedt, W., Hänninen, O., Arstila, A., Björkqvist, S-E.,. Inimese füsioloogia ja anatoomia. WSOY 1999, Soome, Tõlkija H. Kõiv, Toimetaja G. Loodna, Tallinn. Medicina 2001.
- Okona-Mensah, K.B., Battershill, J., Boobis, A., Fielder, R. An approach to investigating the importance of high potency polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the induction of lung cancer by air pollution. Food and Chemical Toxicology 2005, 43, 1103-1116.
- Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen, Brüggemann, E., Facchini, M.-C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Brink, H., Tørseth, K., Wiedensohler, A. A European aerosol phenomenology. part 2 : chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. Atmospheric Environment, 2004, 38, 2579-2595.
- Roberts, S. Interactions between particulate air pollution and temperature in air pollution mortality time series studies. Environmental Research 2004, 96, 328-337
- Ruuskanen, J., Tuch, Th., Brink, H.T., Peters, A., Khlystov, A., Mirme, A., Kos, G.P.A., Brunekreef, B., Wichmann, H.E., Buzorius, G., Vallius, M., Kreyling, W.G., Pekkanen, J. Concentrations of ultrafine, fine and PM_{2.5} particles in three European cities, Atmospheric Environment, 2001, 35, 3729-3738 p.
- Sadanaga, Y., Matsumoto, J., Kajii, Y. Photochemical reactions in the urban air: Recent understanding of radical chemistry. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 2003, 4, 85-104.
- Scientific Criteria document for multimedia standards development polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH); PART 1 : Hazard Identification and Dose-Response Assessment, Queen's Printer for Ontario 1997.
- Seinfeld, J.H. Atmospheric chemistry and physics of air pollution. New-York: A Wiley-Interscience Publication, 1986, 738 p.

- Sheu H.L., Lee W.J, Lin S.J., Fang G.C., Chang H.C. and You W.C. Particle-bound PAH content in ambient air, *Environmental Pollution*, 1997, Vol.96. No.3, pp.369-382.
- Shimmo, M., Anttila, P., Hartonen, K., Hyötyläinen, T., Paatero J., Kulmala, M., Riekkola, M.-L. Identification of organic compounds in atmospheric aerosol particles by on-line supercritical fluid extraction-liquid chromatography-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1022, 151-159.
- Syri, S., Karvosenoja, N., Lehtilä, A., Laurila, T., Lindfors, V., Tuovinen, J.-P. Modeling the impacts of the Finnish Climate Strategy on air pollution. *Atmospheric Environment* 2002, 36, 3059-3069.
- Teinemaa, E., Kirso, U. Photochemical transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons on solid particles. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 1999, Vol 14&15, 275-284.
- Urban Air Pollution, Monitoring and Control Strategies, Ivo Allegrini, Franco De Santis, SPRINGER, 1996.
- Van Dingenen, Raes, F., Putaud, J.-P., Baltensperger, U., Brüggemann, E., Charron, A., Facchini, M.-C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.-C., Harrison, R.M., Hüglin, C., Jones, A.M., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Palmgren, F., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Brink, H., Tunved, P., Tørseth, K., Wehner, B., Weingartner, E., Wiedensohler, A., Wahlin, P. A European aerosol phenomenology. part 1: Physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 2004, 38, 2561-2577.
- Wilson, R., Spengler, J.D. *Particles in Our Air: Concentrations and Health Effects*. Harvard: Harvard University Press, 1996.
- Voyutsky, S. *Colloid Chemistry*. Moscow: Mir Publishers, 1978.
- Välisõhu seire 2003, OÜ Eesti Keskkonnauuringute Keskus, Koostaja E. Teinemaa, Tallinn 2004.
- Välisõhu seire 2004, OÜ Eesti Keskkonnauuringute Keskus, Koostaja E. Teinemaa, Tallinn 2005.

Tänuavaldus

Rahalise toetuse eest tänan Eesti Teadusfondi (grandid No. 5130 ja 5387), Eesti ja Saksamaa Haridus-Teadusministeeriume (project EST-02/003) ning Kristjan Jaagu stipendiumifondi.

Autor soovib tänada juhendajaid Prof. U. Kirsot ja Prof. T. Tennot väärtuslike õpetuste ja nõuannete eest. Lisaks on autor tänulik nõustamise ja toetuse eest järgmistele inimestele, Hr. T. Truuts, PhD. E. Teinmaa, PhD. J. Reinik, BSc. M. Laja, Dr. J. Lintelmann, MSc. D. Antkowiak, ning Pr. P. Laasile tehnilise abi eest.

Autor mälestab traagiliselt hukkunud Reinhard Widerat kui abivalmis ja positiivse ellusuhtumisega inimest.

Lisa

Teostatud töö põhjal on avaldamisel järgmine artikkel:

Urb, G., Teinemaa, E., Kettrup, A., Gebefügi, I., Laja, M., Reinik, J., Tamm, E., Kirso, U. Atmospheric pollution in Tallinn, levels of priority pollutants. *Teaduste Akadeemia Toimetised* 2005.