



Reģ. Nr 44103059378; PVN LV44103059378
LV95HABA0551028346460; A/S Swedbank;
Jurid. adrese: Ieriķu iela 73, Rīga, LV-1084
Tālrunis/fakss: +371 67 605 306; e-pasts: info@vefabrika.lv

SIA „Vidzemes Elektrotehnikas Fabrika”

Atskaite projektam

PĒTĪJUMS
"SMALKO DAĻIŅU PM₁₀
SASTĀVA UN MORFOLOĢIJAS ANALĪZE
UN ZONĒJUMA KARTES IZSTRĀDE RĪGAI"

(Rīgas Vides fonda projekts. Līgums Nr. DMV-14-117-lī, 2014. gada 9. maijā)

Rīga,
2014. gada 7. novembris.

Saturs

Ievads	4
1. Putekļu cieto daļiņu problēmas aktualitāte	6
2.1. Izlases paraugu izvēles kritēriji un pamatojums	8
2.2. Izlases paraugu ievākšanas apraksts.....	14
3. Putekļu cieto daļiņu (PM ₁₀) SEM-EDS analīze ķīmiskā sastāva un morfoloģijas noteikšanai	17
3.1. Raksturīgo putekļu cieto daļiņu PM ₁₀ iedalījums	18
3.1.1. Kvēpi	18
3.1.2. Biogēnas izcelsmes daļiņas	19
3.1.3. Iežu daļiņas	20
3.1.4. Sāls daļiņas.....	21
3.1.5. Metāliskas daļiņas	23
3.1.6 Sfēriskas daļiņas.....	24
3.1.7. Neidentificējamās daļiņas	25
3.2. Putekļu cieto daļiņu paraugu analīze izlases dienām	26
3.2.1. Rudens dienas ar augstu PM ₁₀ koncentrāciju.....	26
3.2.2. Ziemas dienas ar ļoti augstu PM ₁₀ koncentrāciju.....	29
3.2.3. Ziemas - pavasara dienas ar augstu PM ₁₀ koncentrāciju.....	31
4. Statistiskās analīzes rezultāti.....	32
4.1. Projektīvo segumu analīžu rezultāti Valdemāra ielas filtriem.....	33
4.2. Projektīvo segumu analīžu rezultāti Brīvības ielas filtriem	34
4.3. Atsevišķu elementu analīžu rezultāti Brīvības ielas filtriem.....	36
4.4. Atsevišķu elementu analīžu rezultāti Valdemāra ielas filtriem	38
Secinājumi.....	41
Izmantotās literatūras saraksts	42
Pielikumi	44

Atskaitē izmantotie saīsinājumi un apzīmējumi

EDS vai EDX – izkliedēto rentgenstaru enerģijas analizators (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy* – angļu val.);

Filtru projektīvais segums – analīzē iekļautā visa filtra pārklājums ar cietajām daļiņām;

GMS – Gaisa monitoringa stacija(s);

LVĢMC – Valsts SIA “Latvijas Vides, ģeoloģijas un meteoroloģijas centrs”;

PAH – policikliskie aromātiskie ogļūdeņraži (*polycyclic aromatic hydrocarbons* – angļu val.);

PCA – galveno komponentu analīze (*Principal component analysis* – angļu val.);

PM – putekļu cietās daļiņas (*particulate matter* – angļu val.);

PM_{2,5} – putekļu cietās daļiņas ar izmēriem mazākiem par 2,5 μm;

PM₁₀ – putekļu cietās daļiņas ar izmēriem mazākiem par 10 μm;

SEM – skenējošais elektronu mikroskops.

Ievads

Putekļu cietās daļiņas ir ļoti smalku daļiņu komplekss maisījums, kas satur visdažādākos organiskos un neorganiskos savienojumus, un kuras savu mazo izmēru dēļ izraisa veselības problēmas cilvēkiem tās ieelpojot (avots: "epa.gov..."). Putekļu cietās daļiņas savu aktualitāti nav zaudējušas kopš brīža, kad atklāta to nelabvēlīgā iedarbība uz veselību, bet tieši otrādi – pēdējos gados tās tiek pētītas arvien vairāk un veselībai nodarītais ļaunums tiek uztverts arvien nopietnāk. Aktualitāte nezūd arī tāpēc, ka šādu daļiņu izskaušana no intensīvas pilsētvides, kur tās apdraud lielu skaitu iedzīvotāju, ir ļoti sarežģīts process, kas prasa daudzpusēju un kompleksu izpēti, lai noskaidrotu to cēloņus un iespējamās putekļu samazināšanas variantus. Rīga nav izņēmums, kur putekļu cietajām daļiņām PM₁₀ bieži novērojama paaugstināta koncentrācija gaisā vidē.

Putekļu cieto daļiņu ietekme uz veselību ir atkarīga gan no cieto daļiņu izmēra, gan to ķīmiskā sastāva. Jo daļiņas smalkākas, jo tās spēj dziļāk iespieties organismā un nodarīt tam lielāku ļaunumu. Šajā pētījumā apskatītas putekļu cietās daļiņas PM₁₀, kuras raksturojas ar izmēriem mazākiem par 10 μm diametrā. Šo daļiņu mazais izmērs ļauj tām cilvēku organismā nokļūt līdz plaušām, izkļūstot cauri degunam un rīklei. Smalkās putekļu cietās daļiņas spēj nelabvēlīgi ietekmēt gan plaušas, gan sirds un asinsvadu sistēmu, kā arī izsaukt nopietnas veselības problēmas (Brook et al., 2010; Anderson et al., 2012).

Rīgā regulāri tiek pārsniegts diennakts robežlielums putekļu cietajām daļiņām PM₁₀, kas noteikts MK noteikumos Nr.1290 "Noteikumi par gaisa kvalitāti", un, kas nosaka, ka diennakts PM₁₀ koncentrācijas robežlielums ir 50 μg/m³, bet to drīkst pārsniegt ne vairāk kā 35 reizes gadā. Faktiskie novērojumi liecina, ka Rīga nespēj ievērot šos noteikumus, jo tādu dienu skaits, kad PM₁₀ koncentrācija pārsniedz diennakts robežlielumu, ir ievērojami vairāk nekā atļauts. Pagājušajā, 2013. gadā, šādi pārsniegto dienu skaits Brīvības ielā bija 140, kas ir par 105 dienām vairāk, nekā tas pieļaujams. Rīgai ir jāsamazina putekļu cieto daļiņu koncentrācija pilsētas gaisā, lai spētu izpildīt gaisa kvalitātes normatīvus. Lai to izdarītu, ir nepieciešams identificēt putekļu cieto daļiņu emisijas avotus, lai noskaidrotu, kas ir atbildīgs par augsto PM₁₀ koncentrāciju pilsētas gaisā.

Iepriekš veiktie pētījumi par putekļu piesārņojumu Rīgā (Jankovska, 2008; Kļaviņš, 2000; Latvijas Vides..., 2008; LVGMC novērtējums, 2012; Osīte, 2003; Osīte u.c., 2005; Rīgas Vides..., 2008; Šteinberga, 2007; Vīksna, 2006; "Rīgas Vides..., 2013") nav spējuši izskaidrot augsto PM₁₀ koncentrāciju Rīgas centra gaisa monitoringa stacijās dažādu iemeslu dēļ, pie kuriem jāmin gan to veikšanas epizodiskums, gan to izmantoto datu nepilnīgums, gan pētīto avotu mazais skaits, līdz ar to ir nepieciešami papildus pētījumi, kuri spētu labāk izskaidrot minētās problēmas rašanās iemeslus.

Pētījuma "Smalko daļiņu PM₁₀ sastāva un morfoloģijas analīze un zonējuma kartes izstrāde Rīgai" ietvaros izstrādāta putekļu cieto daļiņu PM₁₀ zonējuma karte Rīgai, kas attēlo uz faktiskā materiāla balstītus modelēšanas rezultātus, iedalot Rīgu trīs zonās, atkarībā no PM₁₀ gada vidējās koncentrācijas:

- I zona – cieto daļiņu PM₁₀ gada vidējā koncentrācija šajā zonā pārsniedz 40 μg/m³;
- II zona - cieto daļiņu PM₁₀ gada vidējā koncentrācija ir robežās no 30 līdz 40 μg/m³;
- III zona - cieto daļiņu PM₁₀ gada vidējā koncentrācija ir mazāka par 30 μg/m³.

Pētījumā veikta izlases putekļu cieto daļiņu paraugu analīze ar SEM-EDS metodi paraugiem, kuri ievākti no gaisa monitoringa stacijām Brīvības ielā 73 un Kr. Valdemāra ielā 18 laika posmā no 2013. g. 1. oktobra līdz 2014. g. 31. martam. Putekļu paraugu ievākšana un morfoloģijas un sastāva analizēšana tika veikta, pamatojoties uz 2013. gadā izstrādātās metodes, kura aprakstīta projektā “Pētījums par tehnoloģijām putekļu smalko daļiņu sastāva un morfoloģijas noteikšanai un metodes izstrāde putekļu paraugu savākšanai Rīgas gaisa monitoringa stacijās un atklātā vidē”. Iegūtie SEM-EDS analīžu rezultāti izmantoti kompleksai PCA statistikas analīzei, pēc kuras var spriest par galvenajiem piesārņotāju avotiem, kuri atbildīgi par augsto PM₁₀ koncentrāciju Rīgas centra gaisa monitoringa stacijās.

Pētījuma ietvaros iegūtie rezultāti detalizēti analizēti un aprobēti starptautiskā zinātniskā konferencē ziņojuma veidā – tie prezentēti š.g. 9. oktobrī starptautiska mēroga zinātniskajā konferencē EcoBalt 2014 ar mutisku ziņojumu “*Variability of Particulate Matter Constituents in Urban Street Canyon in Riga, Latvia*”; ziņojuma kopsavilkums dots 4. pielikumā.

Pēc pētījuma veikšanas sagatavota publikācija, kuru paredzēts iesniegt starptautiski citējamā zinātniskā žurnālā, publikācijas nosaukums - “*Application of SEM-EDX and Principal Component Analysis for PM₁₀ Characterization and Source Apportionment. A Street Canyon Case Study*”, tā pievienota 5. pielikumā.

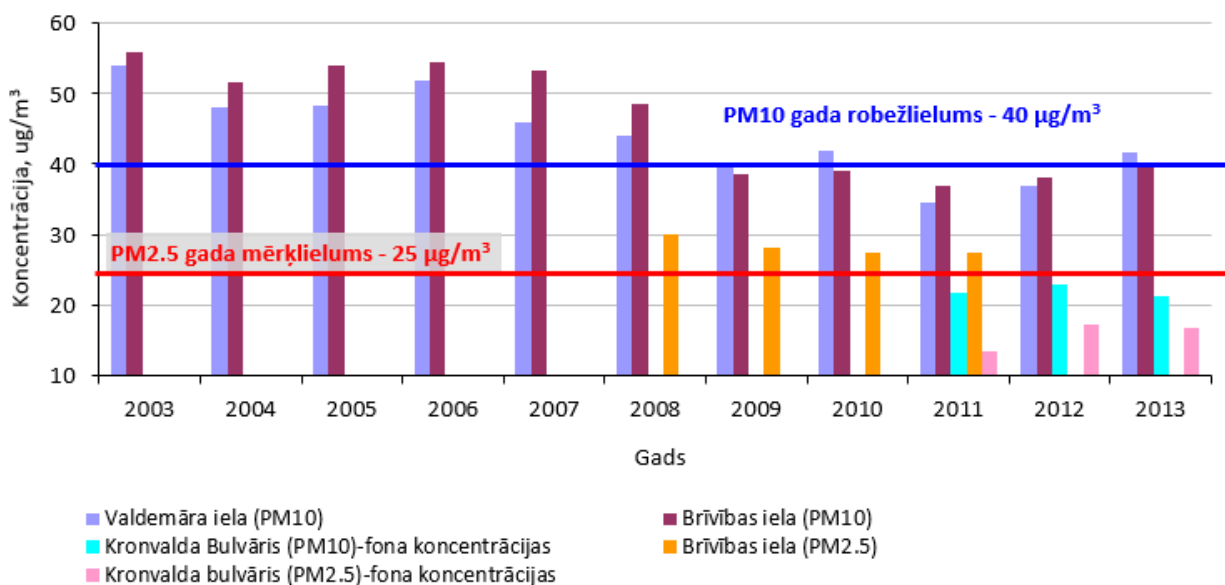
Pētījuma gaitā iegūtie un analizētie SEM attēli un EDS analīžu rezultāti apkopoti un pievienoti šim pētījumam kompaktdiska formātā (6. pielikums).

1. Putekļu cieto daļiņu problēmas aktualitāte

Putekļu cietām daļiņām mūsdienu pilsētvidē tiek pievērsta pastiprināta uzmanība saistībā ar to ļauno ietekmi uz veselību un faktu, ka to koncentrācija urbanizētās vidēs bieži pārsniedz pieļaujamās normas, tieši apdraudot pilsētās dzīvojošos un strādājošos iedzīvotājus. Pārsvārā uzmanība tiek pievērsta PM₁₀ putekļu cieto daļiņu koncentrācijai, lai gan arvien biežāk aktuālāka kļūst vēl sīkāku – PM_{2.5} cieto daļiņu klātbūtne, jo, kā noskaidrots, PM_{2.5} ir veselībai kaitīgākas un atstāj lielāku negatīvo ietekmi uz veselību, nekā PM₁₀ daļiņas, kas saistāms ar to mazo izmēru un spēju iespieties dzīvu organismu šūnās un nokļūt asinsrites sistēmā. Pasaules Veselības organizācija (*WHO-World Health Organization*, no angļu val.) aplēsusi, ka ik gadu PM_{2.5} daļiņas izsauc 800 tūkstošu cilvēku priekšlaicīgu nāvi (Brook et al., 2010). Citā pētījumā, kurā izmantota statistika no 112 ASV pilsētām, secināts, ka PM_{2.5} koncentrācijas pieaugums par 10 µg/m³ palielina mirstību par 0,98% turklāt īpaši nelabvēlīgu ietekmi uz veselību putekļu cietās daļiņas nodara pavasara mēnešos (Zanobetti & Schwartz, 2009).

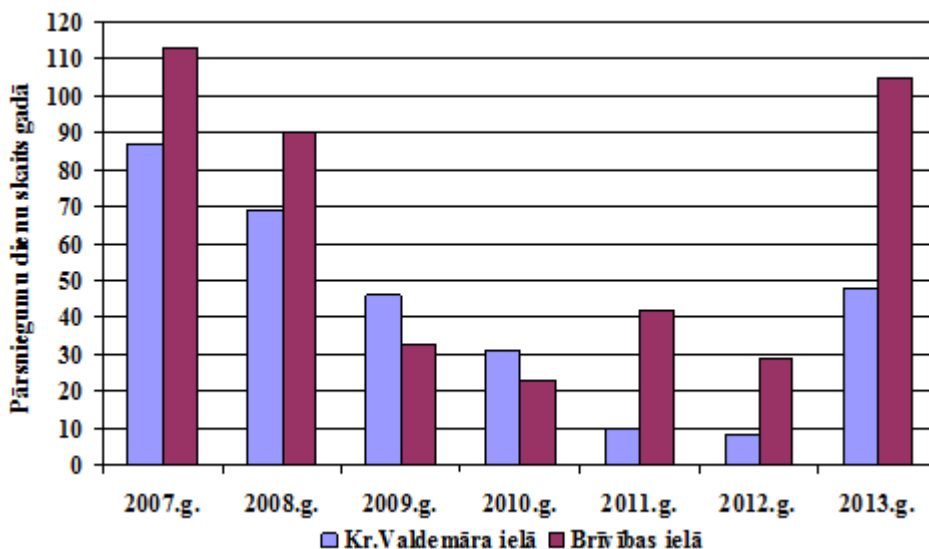
Putekļu cieto daļiņu robežlielumus regulē “Noteikumi par gaisa kvalitāti” (MK noteikumi Nr.1290), kas saskaņoti ar Eiropas Savienības gaisa struktūrdirektīvu. Noteikumi nosaka, ka putekļu cieto daļiņu PM₁₀ gada normatīvs, kuru nedrīkst pārsniegt, ir 40 µg/m³, bet 24 stundu jeb diennakts normatīvs ir 50 µg/m³, kuru pārsniegt drīkst ne vairāk kā 35 reizes (dienas) gada laikā. Smalkajām putekļu cietajām daļiņām PM_{2.5} noteikts mērķlielums gada vidējai koncentrācijai – 25 µg/m³.

Rīgā putekļu cietās daļiņas PM₁₀ gada robežlielumu pārsniegušas periodā 2003.–2008. gads, bet šis robežlielums pārsniegts arī 2010. gadā (Valdemāra ielas GMS) un pagājušajā, 2013. gadā (Valdemāra ielas GMS) (skatīt 1.1.att.). PM_{2.5} putekļu cieto daļiņu koncentrācijas mērītas tikai Brīvības ielas GMS 2008.-2011. gadā un Kronvalda bulvārī novietotajā pilsētas fona stacijā 2011.-2013. gadā. Brīvības ielā PM_{2.5} pārsniedzis gada mērķlielumu visos četros gados, kad tas mērīts. Kronvalda bulvārī izvietotajā pilsētas fona monitoringa stacijā tās mērīšanas vēsturē nav pārsniegtas ne PM₁₀ gada robežlieluma, ne PM_{2.5} gada mērķlieluma noteiktās koncentrāciju vērtības.



1.1.attēls. PM₁₀ un PM_{2.5} gada vidējās koncentrācijas Rīgā.

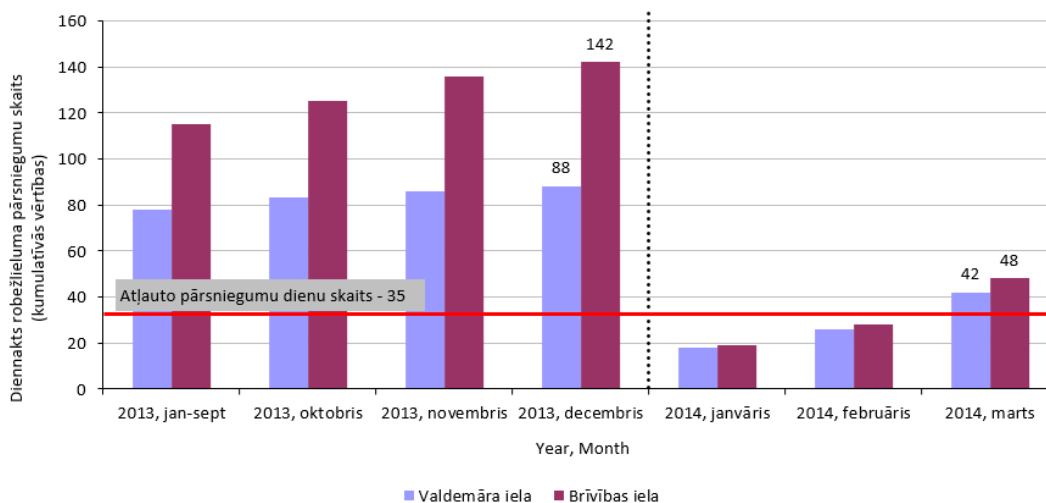
To dienu skaits, kad pārsniegts vidējais diennakts pieļaujamais robežlielums $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ apmērā atšķiras gadu no gada, bet līdz pagājušajam 2013. gadam Valdemāra ielas GMS bija vērojama tendence samazināties šo dienu skaitam gadā, lai gan Brīvības ielas GMS šī tendence beidzās jau 2010. gadā (skatīt 1.2. att.).



1.2. attēls. Dienu skaits, kad pārsniegts PM_{10} diennakts normatīvs ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) virs pieļaujamajām 35 reizēm gadā.

Pagājušajā 2013. gadā diennakts robežlielums tika pārsniegts 140 reizes, kas ir par 105 dienām vairāk, nekā pieļauj diennakts normatīvu pārsniegumu skaits (35 dienas gadā).

1.3. attēlā redzams, ka šī gada sākumā pirmajos trijos mēnešos pārsniegto dienu skaits PM_{10} diennakts robežlielumam jau pārsniedzis gadā pieļaujamo normatīvu, līdz ar to ir nepieciešams sīkāk izpētīt šajā periodā notiekošos procesus un it sevišķi – izpētīt putekļu cieto daļiņu sastāvu un morfoloģiju, lai noteiktu galvenos emisijas avotus, kuri atbildīgi par augstajām PM_{10} koncentrācijām.

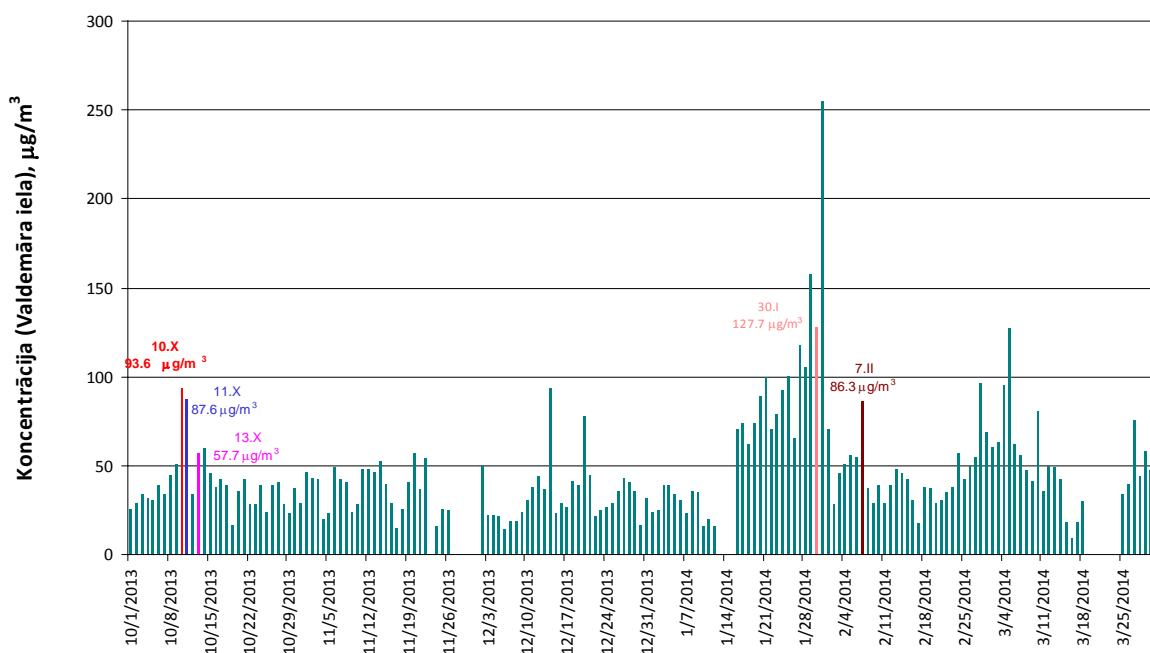


1.3. attēls. PM_{10} diennakts robežlieluma pārsniegšanas reižu skaits (kumulatīvās vērtības atbilstoši normatīvam), 1.01.2013.-31.03.2014

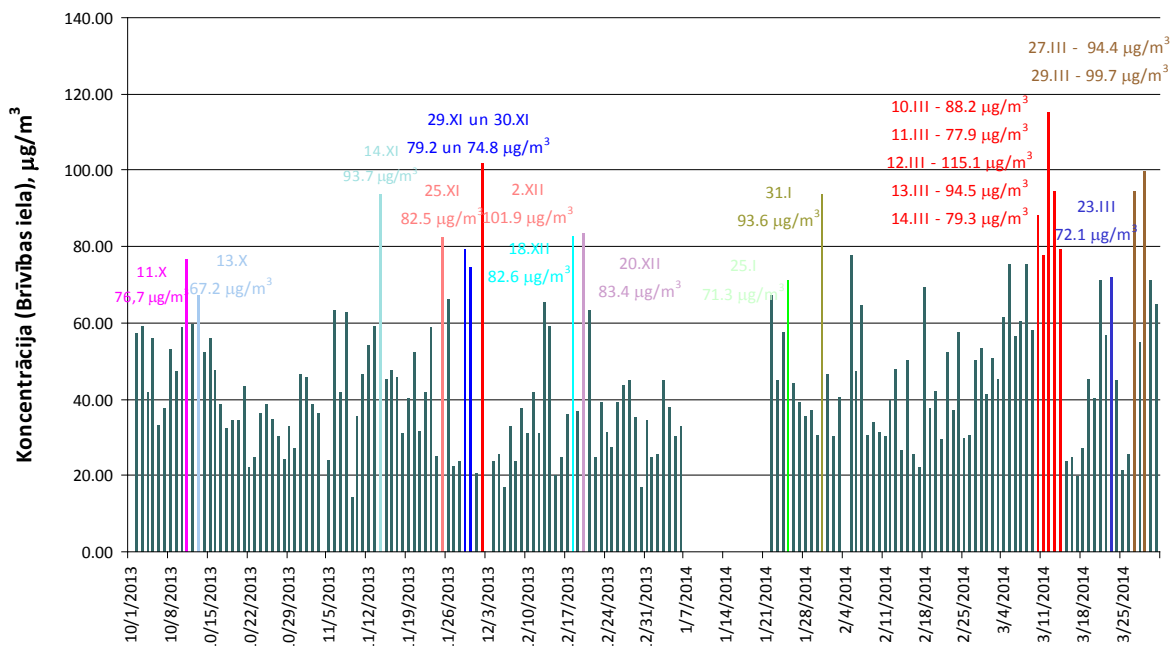
2. Izlases paraugu ievākšana

2.1. Izlases paraugu izvēles kritēriji un pamatojums

Filtru paraugu apstrāde un analīze veikta ar mērķi izprast augstu PM₁₀ koncentrāciju veidošanos, nelabvēlīgu situāciju identificēšanu, un, lai izvēlētos paraugus tālāk analizētu SEM-EDX rakturojot dažādu ķīmisko elementu kvalitatīvo un kvantitatīvo klātbūtni. Izvēloties filtrus tālākām analizēm, vērtēti apstākļi, kas var veicināt augstu piesārņojuma epizožu veidošanos – lēns vējš, ilgstošs beznokrišņu periods, augsts relatīvais mitrums, nelieli nokrišņi (klasificējami kā „zīmes”). Pētāmā perioda diennakts PM₁₀ koncentrācijas Brīvības un Valdemāra ielā pētījumu periodam (1.10.2013.-31.03.2014.) dotas 2.1.1. un 2.1.2. attēlos, kur īpaši izceltas SEM-EDX analīzei izvēlētās dienas. Gan Brīvības, gan Valdemāra ielas monitoringa stacijā, redzama liela koncentrāciju variācija, tomēr, salīdzinot rudens un pavasara sezonas, novērojams, ka pavasarim raksturīgas ļoti augstas piesārņojuma situācijas, ko ietekmē gan meteoroloģiskie apstākļi, gan ielu apsaimniekošanas un uzkopšanas prakse.

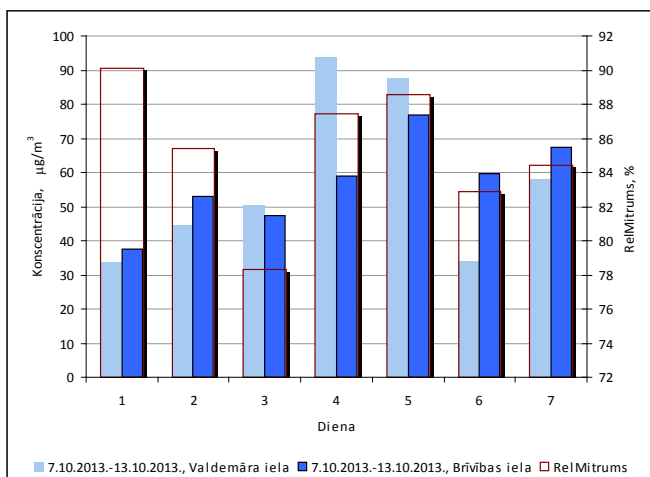


2.1.1. attēls. PM₁₀ diennakts vidējās koncentrācija Valdemāra ielā (1.10.2013.-31.03.2014.)

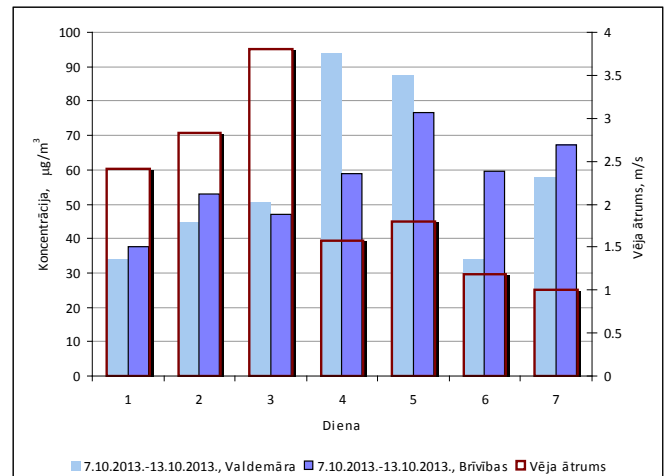
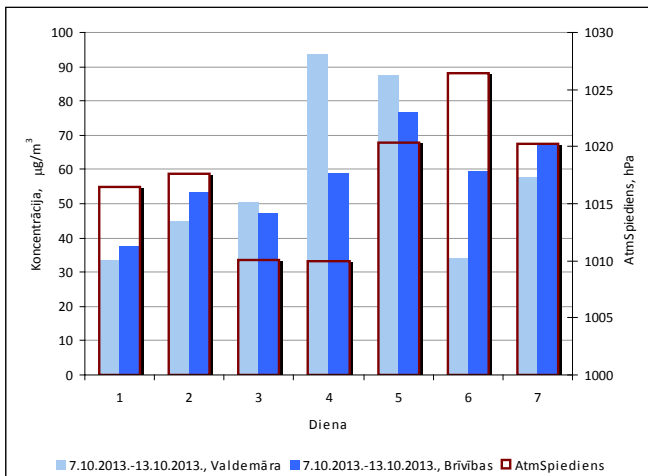


2.1.2. attēls. PM₁₀ diennakts vidējās koncentrācija Brīvības ielā (1.10.2013.-31.03.2014.)

Tālāk analizēta un pamatota atsevišķu filtru izvēle, SEM-EDX analizē pētīto filtru elementu masas procentuālais sastāvs pa EDX darba atskaitēm (reportiem) atrodams 6. pielikumā MS Office Word mapēs “Brivibas ielas reporti” un “Valdemara ielas reporti”. Meteoroloģiskajam raksturojumam izmantoti LVĢMC mērījumu dati no tuvākās meteoroloģiskās novērojumu stacijas, kas atrodas Raiņa bulvārī 19.



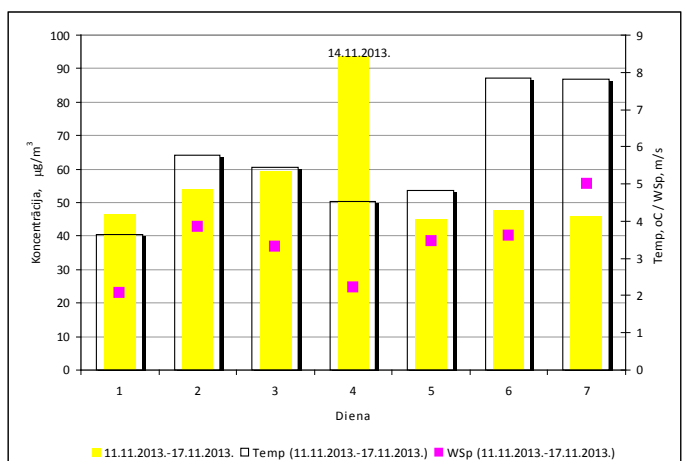
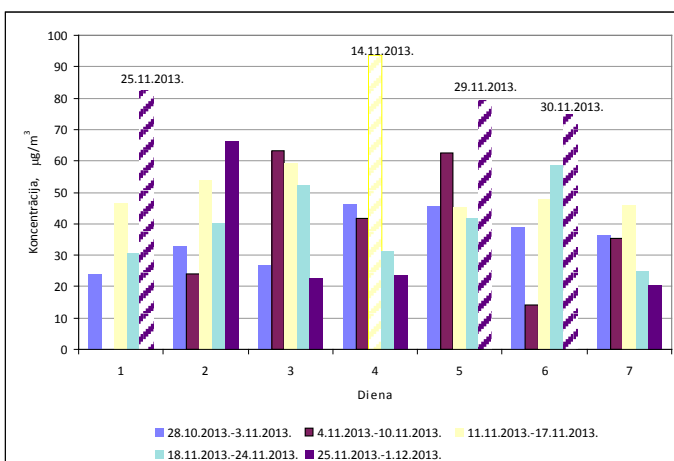
Pirmais analizējamais periods no 10.X līdz 13.X (2013. gadā) sakrīt abās novērojumu stacijās, tam raksturīgs lēns vējš (kā diennakts vidējā vērtība 1.8 m/s), augsts atmosfēras relatīvais mitrums un spiediens, anticikloniski apstākļi, novērots, ka iepriekšējās nedēļas laikā nav bijuši nokrišņi; šajā periodā novērota ļoti augsta PM₁₀ koncentrācija arī svētdienā (Valdemāra ielā, diennakts vidējā koncentrācija – 57.7 µg/m³), kas nav raksturīgi.

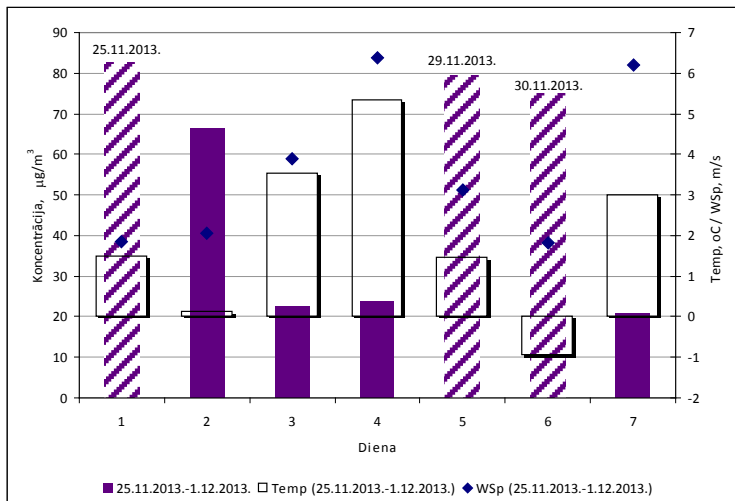


2.1.3. attēls. PM₁₀ koncentrāciju un meteoroloģisko parametru izmaiņas Valdemāra ielā un Brīvības ielā (7.X – 13.X, 2013)

Iepriekšējos attēlos (2.1.3.att.) skaidri novērojama cieto daļiņu uzkrāšanās visas nedēļas laikā, papildus cieto daļiņu veidošanos varēja veicināt augstais relatīvais mitrums, kā rezultātā šādos apstākļos novērojama higroskopiskā augšana.

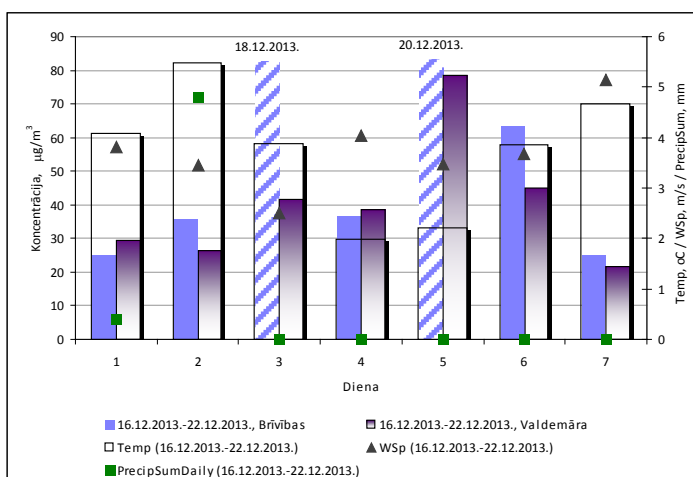
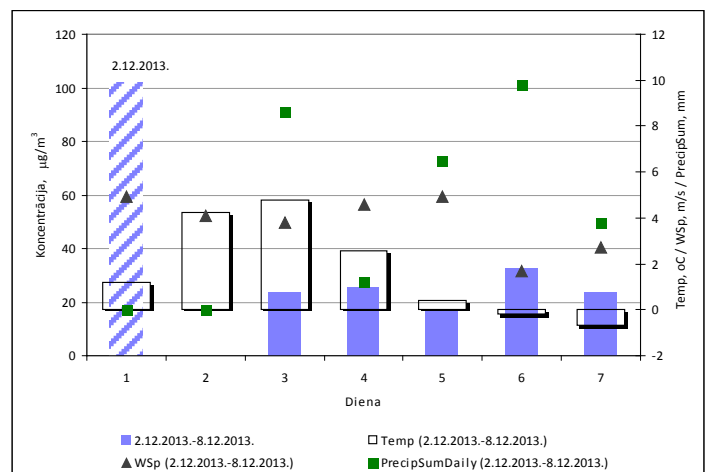
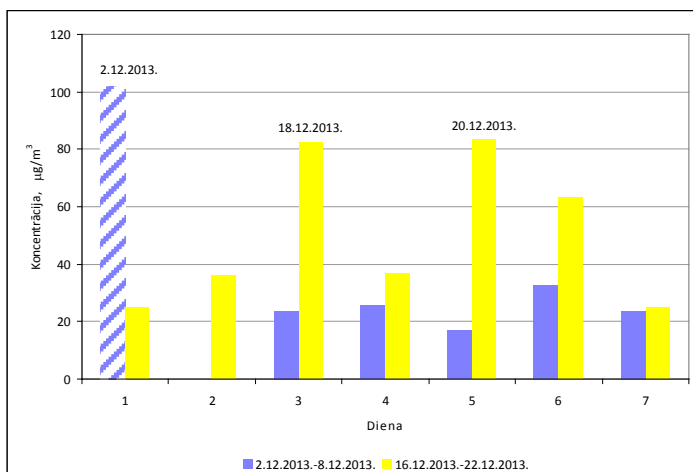
Arī nākamais pētījumu periods (14. XI-30. XI) raksturojams līdzīgi, - augstas PM₁₀ koncentrācijas iegūtas, sākot jau no ceturtdienas. Šāda situācija atkārtojas simptomātiski, analizējot cieto daļiņu piesārņojuma līmeni nedēļas griezumā ierasti zemākas koncentrācijas novērojamas nedēļas sākumā, pēc tam raksturīga to uzkrāšanās un maksimālais piesārņojuma līmenis tiek sasniegts ceturtdienā un piektdienā. Šajā, novērojumu periodā papildus uzkrāšanās procesiem būtiska nozīme bija nokrišņiem, kuri tika novēroti praktiski katru dienu (2.1.4.att.).





Šajā novērojumu periodā redzamas cikliskas (atbilstoši nedēļas ritumam) PM₁₀ koncentrāciju izmaiņas, kas augstākās vērtības novērojamas no ceturtdienas līdz sestdienai. Šajā gadījumā koncentrāciju paaugstināšanos sekmēja nelielu nokrišņu klātbūtne (gandrīz ikdienu), ļoti lēns vējš (dažās dienās pat zemāks par 2 m/s, vidēji), novērota arī cieša korelācija starp koncentrācijām un atmosfēras temperatūru; šajā periodā augsta PM₁₀ koncentrācija novērota arī 25.XI 2013, kas ir pirmdiena, kā iemesls – ilgstošie nelieli nokrišņi („zīmes”) un stagnējošie meteoroloģiskie apstākļi iepriekšējās nedēļās.

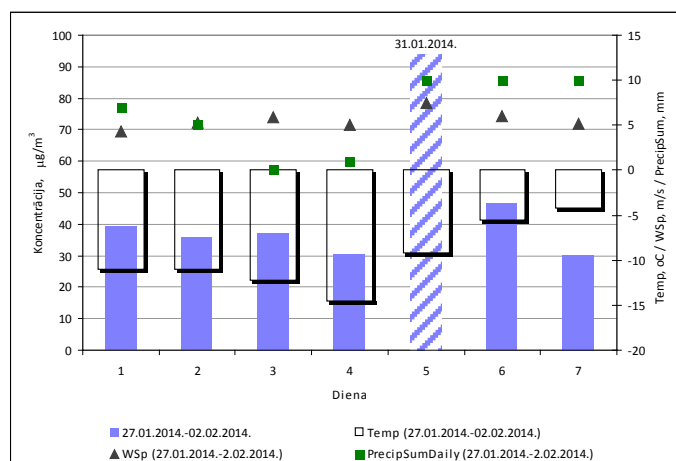
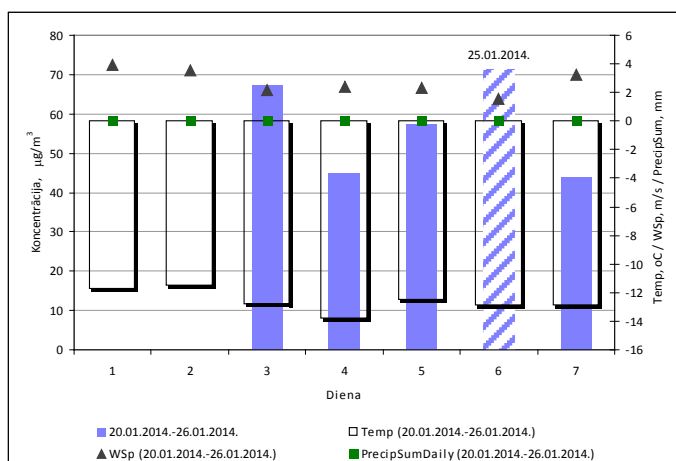
2.1.4. attēls. PM₁₀ koncentrāciju un meteoroloģisko parametru izmaiņas Brīvības ielā (28.X – 1.XII, 2013)



PM₁₀ koncentrāciju izmaiņas galvenokārt skaidrojamas ar meteoroloģisko apstākļu izmaiņām, apmēra ziņā lielākās svārstības novērotas 19.XII un 20.XII, kad koncentrācija no ceturtdienas uz piektdienu palielinājās gandrīz divas reizes gan Valdemāra ielā, gan Brīvības ielā. Kā papildus faktors tik krasam koncentrāciju palielinājumam ir transporta plūsmas palielināšanās un sastrēgumi (arī tuvojošos Ziemassvētku dēļ).

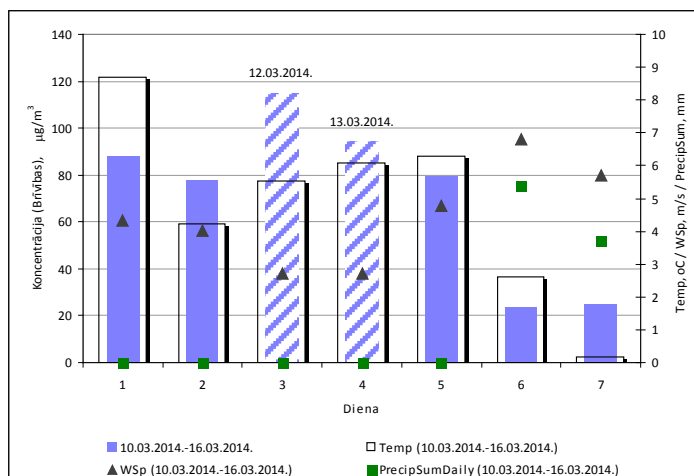
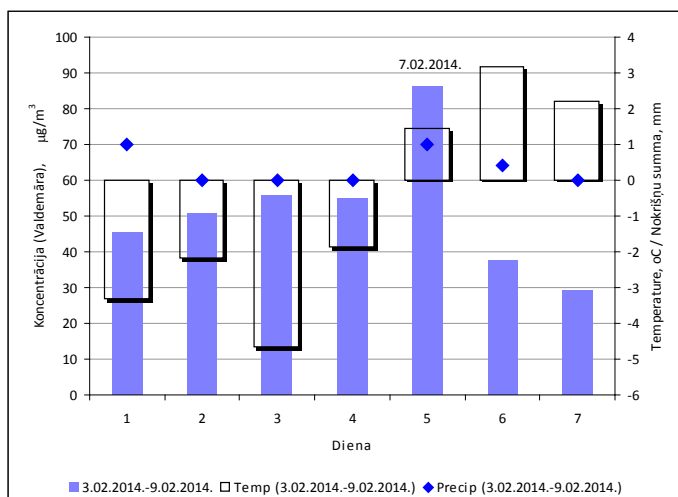
2.1.5. attēls. PM₁₀ koncentrāciju un meteoroloģisko parametru izmaiņas Brīvības un Valdemāra ielā (2.XII – 22.XII, 2013)

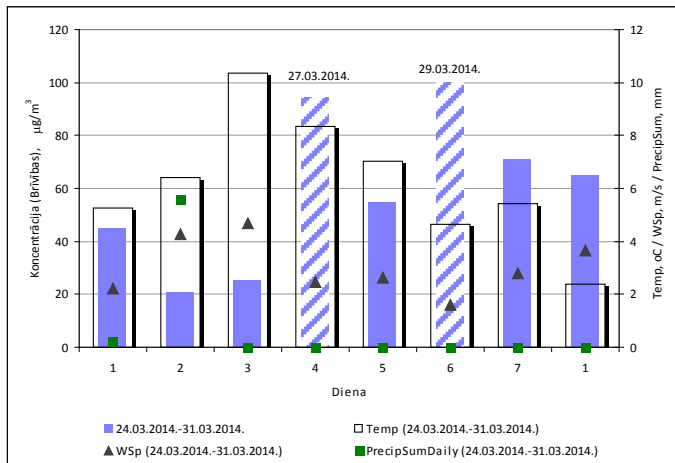
2014. gada janvāra beigās tika novēroti ziemai raksturīgi meteoroloģiskie apstākļi – vidējs relatīvais mitrums, zema gaisa temperatūra, mainīgi nokrišņi un vējš, kas veicināja atsevišķu augstu PM₁₀ koncentrāciju veidošanos. Šajā periodā neraksturīgi, ka ļoti augsta PM₁₀ koncentrācija novērota sestdienā (25. I), kas izskaidrojams ar salīdzinoši sausu beznokrišņu periodu iepriekšējās nedēļas laikā un lēnu vēju. Īpatnēja piesārņojuma epizode novērota piektdienā, 31. janvārī, kad augsta PM₁₀ koncentrācija (93,6 µg/m³) sakrīt ar intensīvu snigšanu (2.1.6.att.).



2.1.6. attēls. PM₁₀ koncentrāciju un meteoroloģisko parametru izmaiņas Brīvības ielā (20.I – 02.II, 2014)

2014. gada ziemas/pavasara sezonā vērojama cieša sakarība starp PM₁₀ koncentrācijām, nokrišņu klātbūtni/intensitāti un vēja ātrumu. Augstākās koncentrācijas novērotas 7.februārī (piektdiena), kad bija ļoti lēns vējš, nelieli nokrišņi un intensīva transporta plūsma, 12.-13.februārī (trešdiena un ceturtdiena), kad novērota vismaz 5 dienu beznokrišņu periods, anticikloniski apstākļi, līdz ar to stabila atmosfēra (2.1.7.att.).





2014. gada marta beigās (27.III, 29.III) vērojama līdzīga situācija – lēns vējš, bez nokrišņiem. Kopumā arī šim gada periodam vērojama līdzīgas cikliskas izmaiņas, - visbiežāk augstākās koncentrācijas tiek novērotas nedēļas otrā pusē, kas liecina par piesārņojuma uzkrāšanos un nepietiekamu ventilēšanos. Bez tam, pavasara sezonā, kā papildus faktors cieto daļiņu piesārņojuma līmenis ir resuspensijas procesu intensitāte.

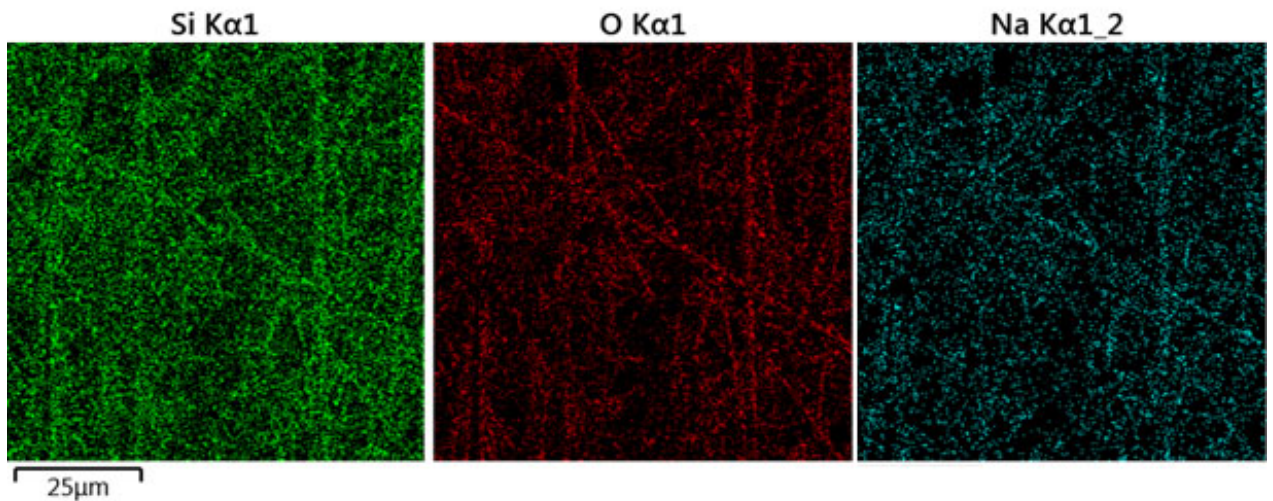
2.1.7. attēls. PM₁₀ koncentrāciju un meteoroloģisko parametru izmaiņas Brīvības ielā (3.II – 31.III, 2014)

2.2. Izlases paraugu ievākšanas apraksts

Putekļu cieto daļiņu PM₁₀ paraugi periodam no 2013. g. oktobra līdz 2014. g. martam tika ievākti divās stacionārās monitoringa stacijās Krišjāņa Valdemāra ielā un Brīvības ielā pēc projektā „Pētījums par tehnoloģijām putekļu smalko daļiņu sastāva un morfoloģijas noteikšanai un metodes izstrāde putekļu paraugu savākšanai Rīgas gaisa monitoringa stacijās un atklātā vidē” izstrādātās metodes. Filtri ar uzkrātām cietajām daļiņām PM₁₀ tika uzglabāti Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta tirtelpās, kur atlasīti izlases paraugi un sagatavoti SEM-EDX analīzēm.

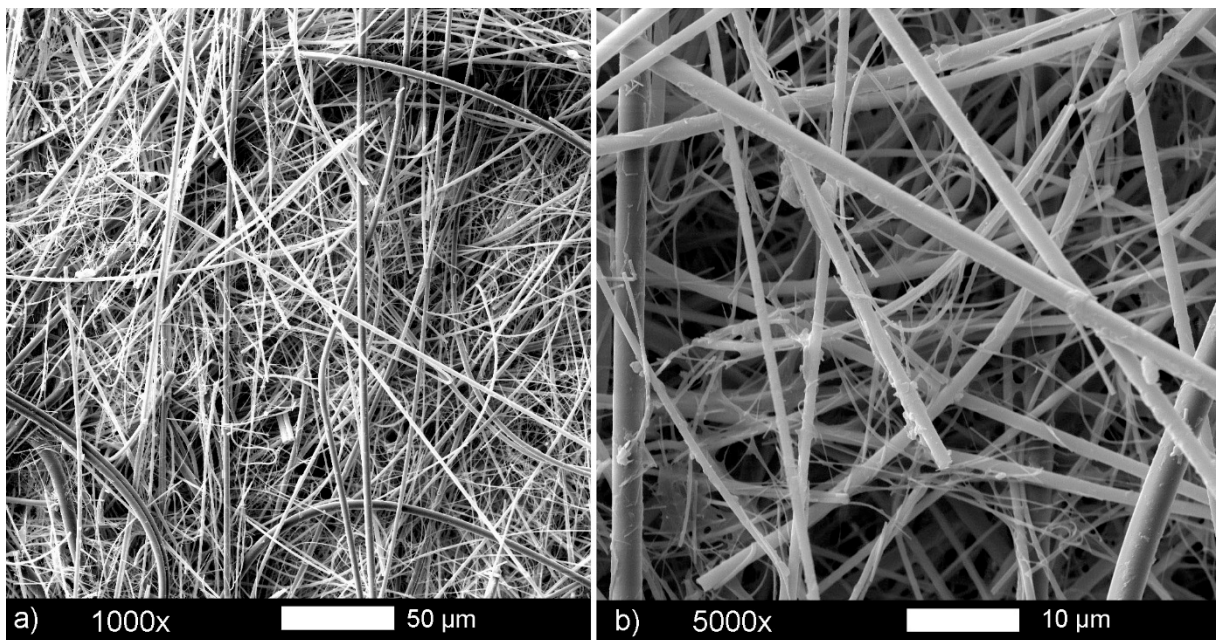
Putekļu cietās daļiņas GSM Valdemāra ielā 18 tiek paraugotas iekārtā Thermo ESM Andersen FH 62I-R, kuras pamatfunkcija ir PM₁₀ koncentrācijas mērījumi. Iekārtā putekļi uzkrājas uz stiklšķiedras lentes, kura tinas uz priekšu ar noteiktu intervālu, kuru iespējams regulēt. Lai putekļu slānis neuzkrātos pārāk biezs, kas iekārtai apgrūtinātu precīzu datu nolasi, iekārtai ir uzstādīts uzdevums pārtīties uz priekšu arī tad, ja kumulatīvais putekļu daudzums uz lentas vienā paraugā sasniedz 3000 µg No 2013.10.01 līdz 2013.10.30 stiklšķiedras paraugojamās lentes pārtīšanas intervāls bija uzstādīts 6 stundu režīmā: lente pārtinās katras dienas pusnaktī, 6:00, 12:00 un 18:00. No 2013. g. 30. oktobra līdz 2014. g. marta beigām lentas pārtīšanas intervāls bija 24 stundas jeb viena pilna diena no pusnakts līdz pusnaktij. Minētajā 24 stundu paraugošanas periodā nereti tika sasniegta kumulatīvā koncentrācija 3000 µg pirms paredzētās pārtīšanās pusnaktī, kas izsauca lentes pārtīšanos pirms pusnakts, tādējādi radot divus un reizēm pat trīs paraugus vienā dienā, bet nav iespējams precīzi pateikt tieši cikos lente ir pārtinusies uz priekšu. Tāpat ne vienmēr var viennozīmīgi noteikt, cik reizes lente tinusies uz priekšu vienas dienas ietvaros, jo iekārta neatstāj marķējumu uz paraugiem, kā arī pārtīšanās brīdis netiek ierakstīts datubāzē. Rezultātā ne vienmēr var pilnībā pilnīgi droši noteikt paraugu reprezentatīvo paraugošanas dienu. Šī problēma ir tikusi laicīgi apzināta un risināta, pielietojot manuālu stiklšķiedras lentes marķēšanu ar piesaisti reālajam laikam. Marķēšana ļāva piesaistīt īstajiem datumiem lielāko daļu Valdemāras ielas cieto putekļu daļiņu paraugus.

GSM Valdemāra ielā 18 putekļu cietās daļiņas tiek paraugotas uz stiklšķiedras lentes, kuras ķīmiskais sastāvs ir SiO₂, kas nosaka to, ka precīzi silīcija (Si) un skābekļa (O) mērījumi putekļiem uz šīs lentes nav iespējami pašas lentes fona vērtību dēļ. Ķīmiskais sastāvs, kā pamatā ir silīcijs un skābeklis, labi redzams elementu spektru kartē, kas atspoguļo tīru stikla šķiedras filtru no Valdemāra ielas GSM (skatīt 2.1.1. att.), kur kā piemaisījums tika konstatēts arī nātrijs (Na), kas jāņem vērā, analizējot uz šiem, filtriem uzkrātos paraugus.



2.1.1.. attēls. Valdemāra ielas GMS izmantotā stikla šķiedras filtra EDX spektra kartes silīcija (Si), skābekļa (O) un nātrija (Na) elementiem.

Stiklšķiedras lentes katrs atsevišķs slānis sastāv no šķiedrām, kuras šķērsgrīzumā ir apaļas, tās ir garenas un ar mainīgu diametru – no 0,5 mm līdz 4,6 mm (skatīt 2.2.2. a un b attēlu). Kopā lente sastāv no 10 šādiem slāņiem, starp kuriem ir neliela telpa, kurā uzkrājas putekļi. Šķiedras veido neregulārus caurumus, caur kuru plūst gaisam un kur uzkrāties putekļiem ar ļoti mainīgiem izmēriem, kas ļauj lielai daļai putekļu iespiesties lentes dziļākajos slāņos, tādējādi neļaujot tos apskatīt no parauga virspuses.

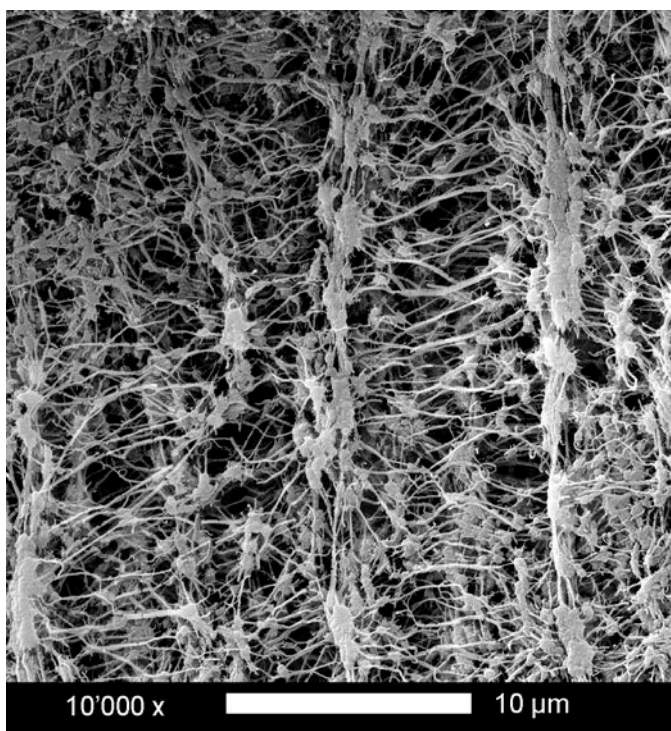


2.2.2. attēls. Valdemāra ielas GMS izmantotais stikla šķiedras filtrs a) 1000 reižu palielinājumā un b) 5000 reižu palielinājumā.

Putekļu cieto daļiņu paraugi no Brīvības ielas GMS (Brīvības ielā 73) tika iegūti ar OPSIS SM200 iekārtu, kas paredzēta PM₁₀ putekļu cieto daļiņu paraugošanai. Paraugi tiek uzkrāti uz teflona tipa filtriem ar 47 mm lielu diametru, kuri uzkrājas filtra kasetē un kuri tiek

nomainīti ik pēc mēneša. Katrai dienai paralēli tiek iegūti divi PM₁₀ paraugi – viens tiek izmantots, lai LVĢMC laboratorijā analizētu PAH un smago metālu saturu, bet otrs tiek uzglabāts ar mērķi veikt SEM-EDS analīzes. Paraugu ekspozīcijas laiks ir 24 stundas jeb viena pilna diena, līdz ar to katra parauga filtra virsējā kārtā būs eksponēti svaigākie putekļi, jeb tie, kuri uzkrājušies vakarā, tādējādi, pastāvot intensīvai putekļu uzkrāšanai, dienas pirmās puses (nakts un rīta) putekļi var tikt pilnībā pārklāti ar dienas otrās puses putekļiem un palikt neredzami pārsedzošo putekļu dēļ.

Brīvības ielas GMS izmantotie filtri atšķiras no Valdemāra ielas GMS izmantotajiem – tie ir smalkāki, nekā Valdemāra ielā, to pavedienu vidējais diametrs ir 0.3 μm, pavedieni ir īsāki (aptuveni 10 μm) un tie savā starpā savienoti, veidojot 1 μm diametrā lielus savienojumu punktus (skatīt 2.2.3. attēlu).



2.2.3. attēls. Putekļu uztveršanas filtrs no GMS Brīvības ielā 73

Šie filtri raksturojas ar blīvāku struktūru, tie veido poras ar nelielu diametru (vidēji 1 – 3 μm) kā arī tie ir plānāki (biezums 20 μm), kas nosaka to, ka putekļu cietās daļiņas pārsvarā uzkrājas filtra virspusē un atšķirībā no stikla šķiedras filtra, tikai neliela daļa putekļu iespiežas filtra dziļumā. Balstoties uz EDX analīzēm, Brīvības ielas GMS izmantotie filtri satur oglekli un fluoru, kas attiecīgi norāda, ka šo divu elementu analīze putekļu paraugos jāvērtē piesardzīgi. Fluora klātbūtne filtrā pētījumam netraucē, jo fluoru saturošas daļiņas paraugos neprognozējām, toties problēmas rada oglekļa fona vērtības filtrā, jo tās pārklājas ar ogļūdeņražu un organisko vielu sastāvā esošo oglekli. Tādējādi, piemēram, tiek ievērojami apgrūtinātu kvēpu kvantificēšana pēc ķīmisko spektru analīzēm.

3. Putekļu cieto daļiņu (PM₁₀) SEM-EDS analīze ķīmiskā sastāva un morfoloģijas noteikšanai

Putekļu cietās daļiņas, kuras tika ievāktas divās gaisa monitoringa stacijās Valdemāra un Brīvības ielās uz PM₁₀ putekļu savācēju filtriem, projekta ietvaros tika analizētas Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā ar skenējošo elektronu mikroskopu (SEM) LYRA3 XMU, kuru ražo kompānija Tescan. Minētais skenējošais elektronu mikroskops ir aprīkots ar izkliedēto rentgenstaru enerģijas spektroskopijas (EDX) analizatoru X-Max 50 mm², kā operācijas un analīzes tiek veiktas, izmantojot datorprogrammu AzTec. Tā kā putekļu paraugi parasti ir elektrību slikti vadoši, tad pirms analizēšanas ar SEM-EDX metodi, katrs izlases putekļu paraugs tiek apputināts ar zeltu, lai tam būtu labākas elektrību vadošas īpašības un attiecīgi izdotos kvalitatīvāki attēli un rezultāti.

No visiem ievāktajiem paraugiem analizēti tika izlases paraugi ar SEM-EDX metodi pēc iepriekšējā gadā izstrādātās metodes, kura aprakstīta pētījumā “Pētījums par tehnoloģijām putekļu smalko daļiņu sastāva un morfoloģijas noteikšanai un metodes izstrāde putekļu paraugu savākšanai Rīgas gaisa monitoringa stacijās un atklātā vidē”. Izlases paraugi tika izvēlēti pēc kritērijiem, kuri aprakstīti 2.1. nodaļā. Visi izlases paraugi tika rūpīgi analizēti ar skenējošo elektronu mikroskopu, bet detalizētāki mērījumi tika veikti atsevišķiem projektīviem segumiem, jeb visiem SEM attēla redzeslaukā ietilpstošajiem objektiem kopā skaitot, kā arī atsevišķām daļiņām ar EDX metodi, lai iegūtu datu masīvu priekš 4. nodaļā aprakstītās statistiskās analīzes un tādējādi būtu iespējams precīzāk noskaidrot putekļu ķīmisko sastāvu un morfoloģijas likumsakarības, kas attiecīgi palīdz noteikt rašanās iemeslus un par tiem atbildīgos avotus. EDX spektri tika iegūti gan noteiktiem redzeslaukiem, kas sevī ietver noteikta izmēra skatu laukumu pie konkrēta palielinājuma, tādējādi iegūstot informāciju par kopējo redzeslaukā esošo putekļu elementu sadalījuma saturu, gan arī analizējot atsevišķus objektus ar punktveida metodi, tādējādi iegūstot katra objekta individuālo elementu sadalījumu.

Izkliedēto rentgenstaru enerģijas spektroskopijas metode spēj noteikt plašu elementu spektru saturu, bet tai ir ierobežojums – ar EDX nevar noteikt vieglos elementus kā ūdeņradi, hēliju, litiju, beriliju. Tā kā visi putekļu paraugi tiek apputināti ar zeltu, tad arī šo elementu nav iespējams identificēt paraugos, bet zinot zelta izplatības tendences, jāpieņem, ka analizētajos paraugos zelts nevarētu tikt sastapts. Elementu analīzi apgrūtina arī no putekļu filtriem nākušais signāls, kas reprezentē filtru ķīmisko sastāvu. Valdemāra un Brīvības ielās tiek izmantoti filtri ar atšķirīgu ķīmisko sastāvu, kas sīkāk aprakstīts 2.2. nodaļā. Iegūtais rezultāts ir elementu procentuālais masas sadalījums, kas nozīmē, ka nav iegūstama informācija par to, kādos savienojumos šis elements atrodas un kādas funkcionālās grupas raksturīgas. Tas vairākos gadījumos apgrūtina atpazīt iegūto elementu spektru, jo rezultāti var būt dažādi interpretējami, vai arī nav iespējams vispār interpretēt. Daļiņas, kuru noteikšana nav bijusi iespējama neatpazīstama elementu sadalījuma vai morfoloģijas dēļ, pieskaitītas neatpazīto daļiņu grupai (skatīt 3.1.7. apakšsadaļu). Tomēr pie neatpazītām daļiņām netiek pieskaitītas tādas daļiņas, kuras ir iespējams pieskaitīt iežu daļiņu grupai, lai gan to precīza identifikācija ir apgrūtināta, jo iežu daļiņām ir raksturīgas likumsakarības.

3.1. Raksturīgo putekļu cieto daļiņu PM₁₀ iedalījums

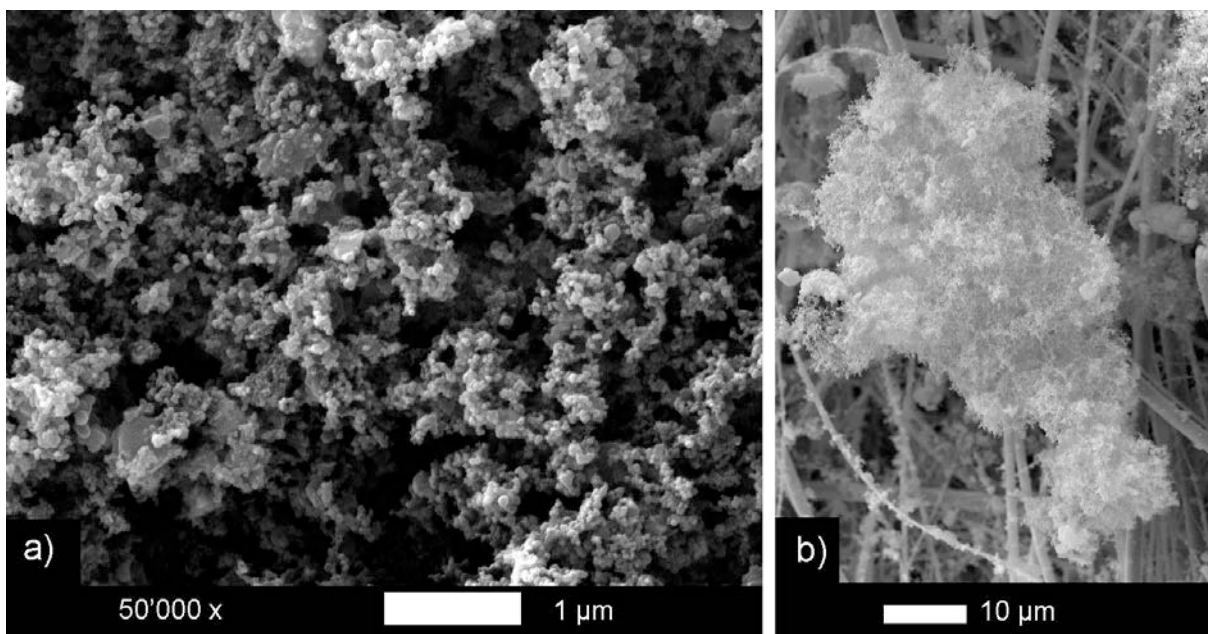
Putekļu cieto daļiņu identifikācija ir nozīmīga, lai būtu iespējams noteikt to izcelsmes avotu, kas atbildīgs par putekļu pienesi gaisā. Ir nepieciešamas nepārprotamas, unikālas pazīmes katrai putekļu grupai, lai atbildīgos avotus identificētu precīzi, tomēr ne vienmēr tas ir iespējams vairāku iemeslu dēļ, pie kā var pieskaitīt putekļu pārklāšanos vienam pār otru, elektronu staru caurspiešanos caur identificējamo objektu, tādējādi parādot objekta nereprezentējošu spektru, kā nereti atrodami tādi objekti, kuru izcelsme nav zināma. Visbiežāk nenosakāmas daļiņas ir izmēros mazas ($< 1\mu\text{m}$), to ķīmisko sastāvu ir grūti noskaidrot, vai arī tas nav raksturīgs nevienai grupai. Nenosakāmās daļiņas citos pētījumos mēdz ieņemt ievērojamu apjomu no visām daļiņām, tā, piemēram, Veijuna Li (Li, et al, 2011) pētījumā 42% daļiņas tika uzskatītas par nezināmas izcelsmes. Tā kā šajā pētījumā galvenais uzsvars ir uz tiem putekļiem, kas dod lielu masu putekļu koncentrācijai, tad minētās mazās, grūti identificējamās daļiņas netika detalizēti pētītas.

Putekļu cietās daļiņas var iedalīt noteiktās grupās, balstoties uz to ķīmisko sastāvu, morfoloģiskajām pazīmēm un, interpretējot šos divus parametrus, arī uz to izcelsmes vietu. Pārsvarā daļiņu raksturo tie elementi, kuri sastāda procentuāli lielāko daļu no daļiņas masas, bet, piemēram, metāliskām daļiņām svarīgs ir arī to elementu saturs, kuri nav dominējoši, piemēram, alumīnijs, platīns, cinks, u.c. Pēc morfoloģiskām pazīmēm var ļoti viegli identificēt biogēnas izcelsmes daļiņas, kvēpus, un mazākā mērā arī iežu un minerālās atlieku daļiņas.

3.1.1. Kvēpi

Kvēpi ir oglekli saturoši veidojumi, kuri veidojas organiskās vielas nepilnīgas sadegšanas rezultātā. Ogleklis kvēpos ir 80 – 96% apmērā, bet to ķīmiskais sastāvs atkarīgs no sadegošās vielas, jo kvēpi veidojas sadegot benzīnam, dīzeļdegvielai, eļļai, degvielleļļai, parafīnam un butānam, tādējādi tie ir nozīmīgi indikatori transportlīdzekļu klātbūtnei.

Kvēpus viegli identificēt pēc to raksturīgās morfoloģijas – tie sastāv no ļoti mazām lodītēm, kuras parasti ir sasaistītas kopā virknē vai lielākos sakopojumos – konglomerātos. Atsevišķu kvēpu lodīšu izmēri ir 30-60 nm jeb 0,03-0,06 μm , lai gan kvēpu konglomerātu sakopojumi var veidot objektus ar daudz lielākiem izmēriem – pat virs 10 μm (skatīt 3.1.1. att.).

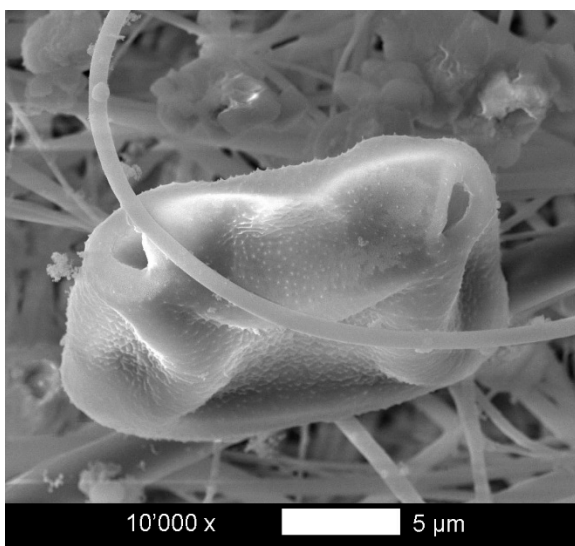


3.1.1. attēls. Kvēpu lodīšu veidotas virtenes lielā palielinājumā (a) un to veidoti lieli konglomerāti (b)

Kvēpi ļoti negatīvi ietekmē cilvēku veselību, jo to izmēri ir ļoti mazi un tādējādi tie spēj iespieties dziļi cilvēku elpceļu sistēmā, šūnās un asinsvadu sistēmā, tādējādi nopietni apdraudot cilvēku veselību (Shiraiwa, 2012; Curtis, 2006). Kvēpi satur arī poliaromātiskos ogļūdeņražus jeb PAH (*Polycyclic aromatic hydrocarbon* – angļu val.), kas palielina kvēpu negatīvo ietekmi uz veselību (Richter, 2005). ASV Vides aģentūra definē kvēpus kā mikroskopiskas daļiņas, kuras izraisa priekšlaicīgu nāvi, paaugstina sirdsdarbības traucējumu risku, t.sk. sirdstrieku, akūto bronhītu un saasināt astmas simptomus bērniem, pastiprināt alerģijas.

3.1.2. Biogēnas izcelsmes daļiņas

Biogēnas izcelsmes daļiņas ir dabīgas izcelsmes, kuras ir izveidojuši dzīvie organismi – pārsvarā augi. Tiem raksturīga ir sarežģītākas uzbūves veidota sakārtota morfoloģija ar bieži izplatītām simetrijas iezīmēm un noapaļotām malām (skatīt 3.1.2. att.). Biogēnas izcelsmes daļiņas pārsvarā satur oglekli un skābekli. Šajā grupā pieskaitāmas gan augu tiešās atliekas – lapotņu, kātu u.c. atliekas, kā arī augu radītie putekšņi. Biogēnām daļiņām bieži ir raksturīgs mazs blīvums, vai arī garenas formas, kas izskaidro to, ka daļiņas, kuru izmēri mēdz pārsniegt 10 μm garenākajā virzienā, tomēr spēj nokļūt uz filtra, jo to aerodinamiskais izmērs iekļaujas PM₁₀ robežās.

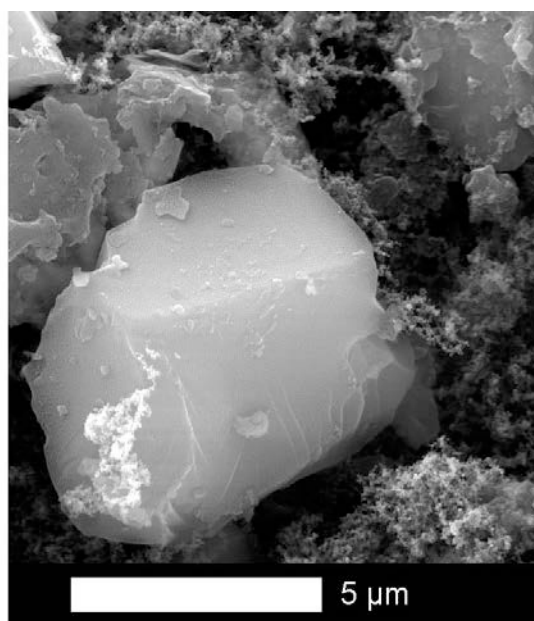
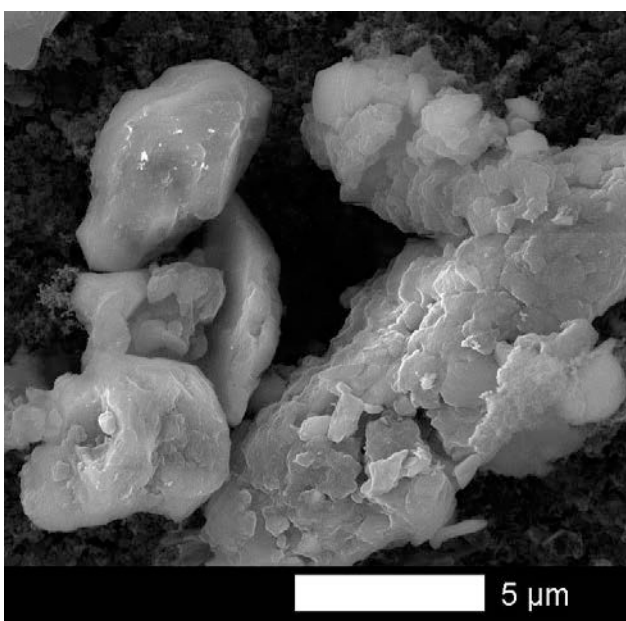


3.1.2. attēls. Biogēnas izcelsmes daļiņa

No cilvēku veselības skatupunkta biogēnas izcelsmes daļiņas pārsvarā saistītas ar alerģiskām reakcijām, kuras lielākoties izsauc augu putekšņi un sēņu sporas. Alerģiskajām reakcijām raksturīga sezonāla aktivitāte – atkarībā no konkrētu augu ziedēšanas laika. Īpaši no biogēnas izcelsmes daļiņām jāuzmanās astmas slimniekiem, kuriem šādas daļiņas var saasināt slimības simptomus.

3.1.3. Iežu daļiņas

Iežu daļiņas veido putekļi, kuri radušies no sadrupušiem dabīgas izcelsmes iežiem. Šajā grupā ietilpst dažāda ķīmiskā sastāva iežu atlūzas, kuras parasti var labi atpazīt pēc morfoloģijas pazīmēm. Morfoloģiski šīs grupas daļiņas raksturojas ar blīvu struktūru, šķautņainām, asām, bet reizēm arī noapaļotām malām (skatīt 3.1.3.att.). Tās parasti ir ļoti neregulāras formas, veidojot paralēlskaltnim vai kubam līdzīgu formu, izņemot vizlas – tās veido plākšņainas formas graudus.



3.1.3. attēls. Dažādas tipiskas iežu daļiņas

Prasti iežu daļiņas putekļu filtros reprezentē tuvākās apkārtnes ģeoloģiju, jo netiek tālu pārvietotas, lai gan cilvēka darbības rezultātā (būvniecība, ielu kaisīšana, u.c.) filtros var nonākt arī no citām ģeoloģiskām vidēm atvestas daļiņas (Moreno, 2003).

Pēc ķīmiskā sastāva var atšķirt divu veidu iežu daļiņu galvenos veidus:

- 1) Karbonātiskas daļiņas
- 2) Alumīniju, silīciju un skābekli saturošas iežu daļiņas

Karbonātiskās daļiņas veido divu veidu minerāli – kalcīts (ķīmiskā formula CaCO_3) un dolomīts ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), līdz ar to pēc EDX spektriem karbonātiskās daļiņas var atšķirt, balstoties uz kalcija (Ca) un/vai magnija (Mg) elementu saturu kopā ar skābekli (O). Latvijas teritorijā plaši izplatīts ir dolomīts, kuru arī bieži izmanto ceļu būvniecībā un ēku apdarē. Tāpat karbonātiska sastāva ieži (kaļķakmeņi, dolomīti) sastopami grants sastāvā, bet putekļu vai cementu veidā var būt sastopami arī smilts un aleirīta nogulumos.

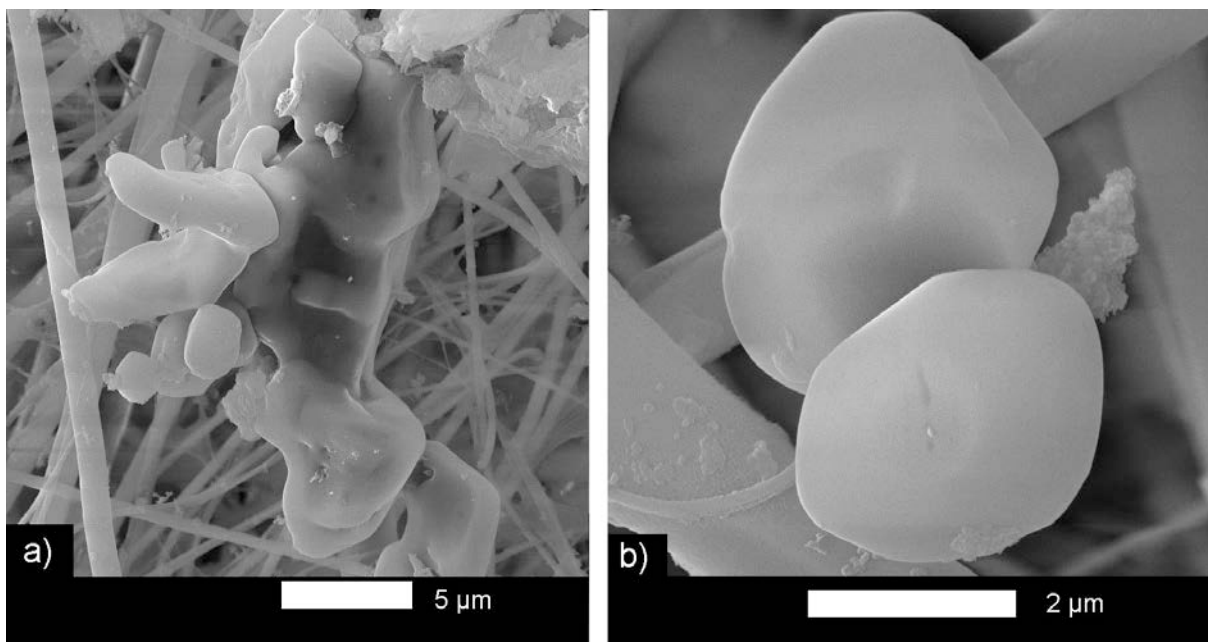
Alumīniju, silīciju un skābekli saturošas iežu daļiņas veido plašāks minerālu klāsts. Visizplatītākie elementi šajās daļiņās ir skābeklis (O), silīcijs (Si) un alumīnijs (Al), kurus pavada citi elementi mazākā apmērā – kālijs (K), nātrijs (Na), kalciji (Ca), dzelzs (Fe), magnijs (Mg) un fluors (F). Biežāk sastopamie minerāli ir tādi, kuri ir smilts, grants un laukakmeņu sastāvā: kvarcs (SiO_2), laukšpati – ortoklāzs (KAlSi_3O_8) un plagioklāzs ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), vizlas – biotīts ($\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F,OH})_2$) un muskovīts ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F,OH})_2$), kā arī ir iespējams sastapt mālu minerālus – kaolīnu, illītu un hlorītu grupas mālus, kuros pārstāvētie elementi ir skābeklis, silīcijs, alumīnijs, dzelzs un magnijs. Šīs izcelsmes daļiņas pilsētas vidē var nokļūt gan augsnes erozijas veidā – atpūstas no apartiem, apstrādātiem laukiem, gan dubļu veidā – ar transportlīdzekļiem, gan tikt izkaisītas uz ielām ziemas periodā pretslīdēšanas nolūkos, gan rasties no būvniecības un rekonstrukciju darbiem, jo grants un smilts tiek plaši izmantotas ceļa darbos, kā arī tie ir betona sastāvā.

Iežu daļiņu ietekme uz veselību ir mazāk atkarīga no to ķīmiskā sastāva, bet vairāk no izmēriem – smalkas silīcija dioksīda (SiO_2) daļiņas lielā koncentrācijā var izraisīt silikozi – slimību, kas palielina risku saslimt ar plaušu vēzi. Lai cilvēkiem novērotu silikozes simptomus, ir nepieciešama augsta koncentrācija (virs $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$), kāda Latvijā apkārtējā vidē nav novērota. Tomēr tas nenozīmē, ka mazāka koncentrācija neatstāj ietekmi uz veselību. Karbonātiskās iežu daļiņas netiek uzskatītas par toksiskām – tiek uzskatīts, ka ieelpojot šādas daļiņas, tās parasti tiek izkleptotas, bet daļa absorbētas cilvēka ķermenī. Ar retiem izņēmumiem tomēr ir konstatēts, ka jutīgām cilvēku grupām, kā astmatikiem, paaugstināta karbonātu koncentrācija gaisā var izsaukt astmas lēkmi, tāpēc atsevišķās skolās ASV bērnus ar elpceļu problēmām stingri neiesaka nosēdināt tuvu ar krītu rakstāmai tāfelei (avots: “Is Chalk ...”).

3.1.4. Sāls daļiņas

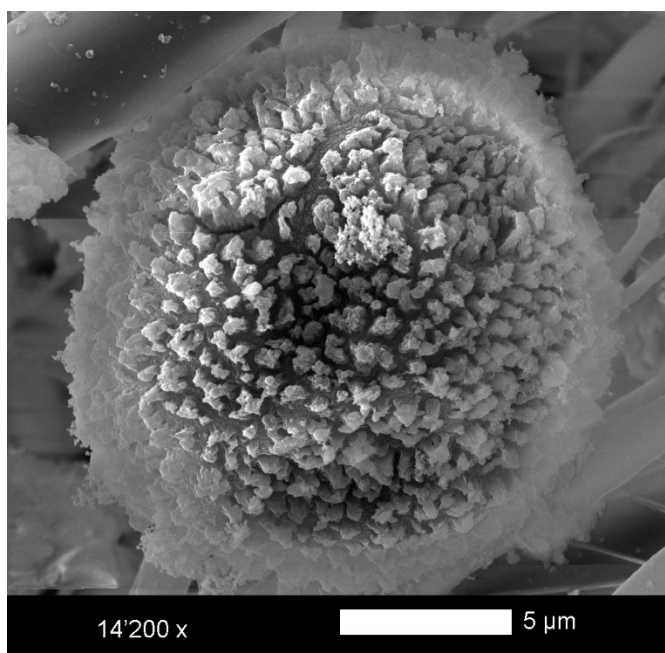
Sāls daļiņas ir dažādas formas, bet tās vieno līdzīgs ķīmiskais sastāvs – nātrija hlorīds (NaCl), ko labi var identificēt pēc EDX spektra. Šīs daļiņas izmēros nepārsniedz $5 \mu\text{m}$ un pēc to morfoloģijas var identificēt tās rašanās avotu. Pie pirmā avota pieder dabiskas izcelsmes, pareizas, kubiskas formas kristālus pārstāvošie jūras sāls kristāli, kas veidojušies jūras virsējā kārtā, viļņojošam ūdenim saskaroties ar gaisu, iztvaikojot un izkristalizējot ideālas formas sāls

kristālus. Pie otrās grupas pieder sāls, kas nācis no ielu kaisīšanas ar sāli ziemā sniega kausēšanas nolūkos. Šādu sāls kristālu uzbūve var būt dažāda – tie var būt regulāras formas iegareni (3.1.4.a att.) vai apaļi (3.1.4.b att.).



3.1.4. attēls. Iegarenas (a) un apaļas (b) formas sāls daļiņas no ziemas perioda

Nereti atsevišķi mazi sāls kristālu graudiņi ir apauguši ap kādu citu daļiņu, veidojot regulārus uzaugumus (skatīt 3.1.5.att.), kas liecina par paguļošās daļiņas atrašanos sāls piesātinājuma vidē – sāls šķīdumā, kurš veidojies sāls kaisīšanas rezultātā uz ielām.



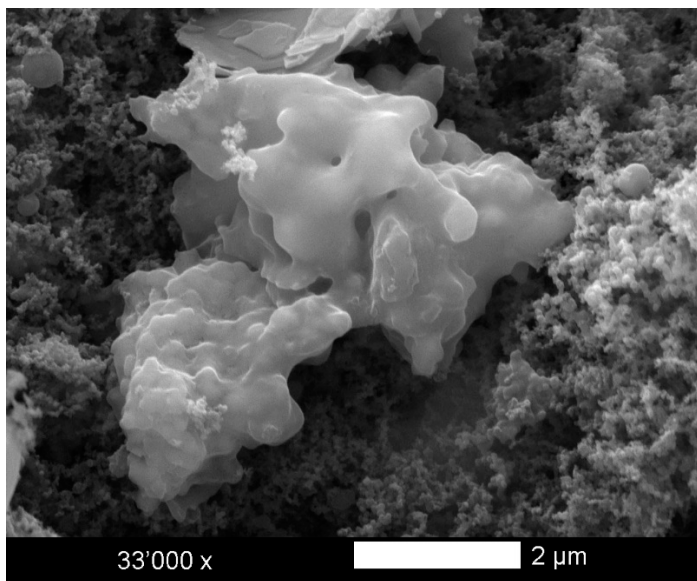
3.1.5. attēls. Atsevišķi mazi sāls kristāli apauguši ap oglekli saturošu daļiņu

Ja jūras sāls grupas daļiņas var konstatēt jebkurā sezonā, tad otrās grupas sāls daļiņas konstatējamas tikai tajos ziemas un pavasara periodos, kad notiek ielu kaisīšana ar sāli.

Pētījumos parasti nepēta sāls daļiņu tiešo iedarbību uz cilvēku veselību, jo nātrija hlorīda ietekme vairāk saistāma ar netiešo ietekmi pilsētvidē. Ir izpētīts, ka saules gaismas iedarbībā nātrija hlorīda molekulas tiek sašķeltas, sadalot to nātrijā un hlorīdā, no kuriem hlorīda joni iesaistās tālākās reakcijās ar fosilā kurināmā degšanas produktiem, kas veicina ozona veidošanos. Ozona klātbūtne pilsētvidē ir ļoti nevēlama, jo tas nelabvēlīgi ietekmē cilvēku veselību pat pie ļoti zemām koncentrācijām (avots: “UC Irvine Researchers...”).

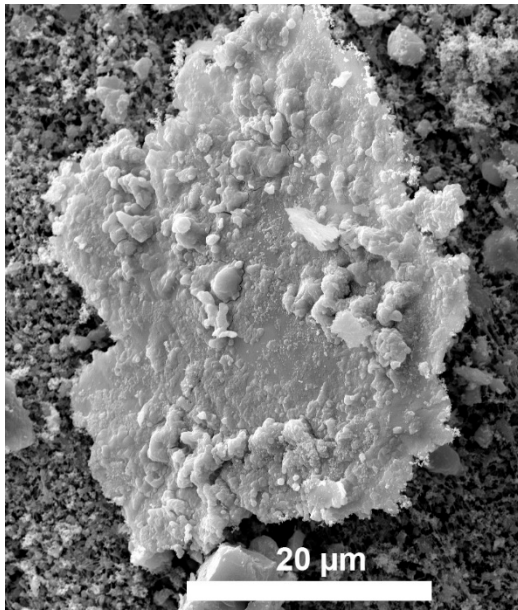
3.1.5. Metāliskas daļiņas

Metālisko daļiņu grupā tiek pieskaitītas tādas daļiņas, kuras pamatā sastāv no metāliem vai to veidojošām vielām, piemēram, dzelzs, alumīnijs, cinks, varš, titāns, mangāns, hroms, u.c. Daļiņās sastopamie metālu veidi un koncentrācijas var stipri variēt, un tas ir atkarīgs no katras daļiņas izcelsmes vietas un veidošanās apstākļiem (temperatūra, ūdens klātbūtne). Metālisku daļiņu izcelsme var būt dažāda. Pilsētvidē var sastapt metāliskas daļiņas, kuras radušās autotransporta nolietojuma rezultātā – rūsa no auto virsbūves un detaļām, bremžu disku nodilums, citu transporta tehnikas nolietojums. Tāpat metālu saturošas daļiņas var rasties no metināšanas procesiem, industrializācijas darbības. Šādas daļiņas var rasties arī dabisku procesu rezultātā, piemēram, no augsnes un iežu dēdēšanas un erozijas (dzelzs oksīdi un dzelzs hidroksīdi). Alumīniju saturošas daļiņas var rasties automašīnu dzinēja nolietojumā rezultātā (Kimura, 2006).



3.1.6. attēls. Cinku un titānu saturoša daļiņa.

Metālisko daļiņu morfoloģija parasti raksturojas ar plēkšņu veida, adatveida, vai masīva veida daļiņām ar dažādām virsmām – gan asām, gan noapaļotām, reizēm tas atgādina izkusušu metālu struktūru (skatīt 3.1.6. un 3.1.7. att.). To izmērs parasti ir mazs (zem 4 μm), kas saistāms ar to paaugstināto blīvumu un attiecīgi apgrūtinājumu uzturēties gaisa vidē (tās ātri izkrīt). Tomēr reizēm filtros ir atrodamas tādas metāliskās daļiņas, kuru izmēri ir ievērojami lielāki (skatīt 3.1.7. Att.), kas saistāms ar to, ka ievērojamais izmērs ir tikai vienā plaknē un daļiņa ir plāna – acīmredzot tās aerodinamiskais izmērs ir mazāks par 10 μm , kas ļāva tai izkļūt cauri PM₁₀ sistēmai un nokļūt uz filtra Valdemāra ielas GMS.

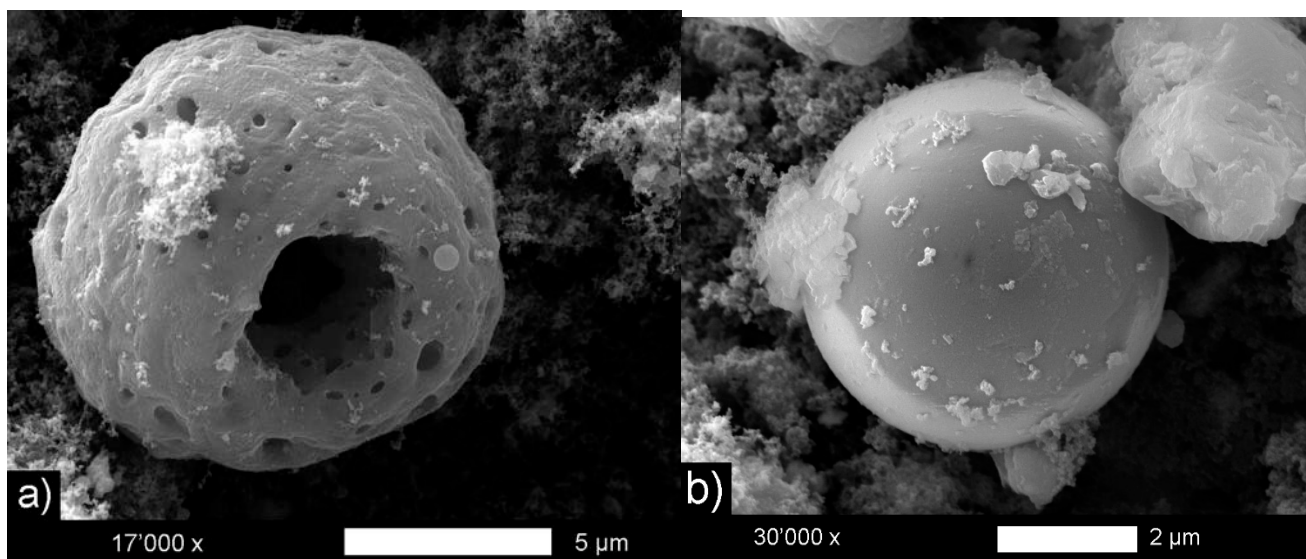


3.1.7. attēls. Dzelzi saturoša metāliska daļiņa

Metālisko daļiņu grupā iespējamās dažādas elementu kombinācijas un to toksiskums var mainīties plašās robežās, tie ir kancerogēni, neirotoksiski, imunotoksiski, kardiotoksiski, toksiski reproduktīvai sistēmai, teratogēni un genotoksiski. Daži metāli ir toksiski pat ļoti zemās koncentrācijās. Tā kā metāli nav biodegradējami, tad tiem ir tendence uzkrāties apkārtējā vidē, to ķīmiskais stāvoklis var būt mainīgs, kas nosaka, ka arī toksiskuma pakāpe var mainīties, kā arī tiem iespējama dažāda valence, un tie var būt gan neorganiskajos, gan organiskajos savienojumos. Pētījumi rāda, ka ir saistība starp metālu sastāvu organismā un DNS bojājumiem. Epidemioloģiskajos pētījumos vairākās pilsētās konstatēts, ka tieši Ni un Pb saistāmi ar mirstības palielināšanos, savukārt citos pētījumos konstatēta cieša saikne starp Fe, Ni, Zn piesārņojumu un mirstību (Sehlstedt u.c., 2012; Chen and Lippmann, 2009).

3.1.6 Sfēriskas daļiņas

Sfērisku daļiņu galvenā noteicošā īpašība ir morfoloģiska – tās veido sfēras jeb bumbiņas (skat. 3.1.8.a un b. att.). Šajās daļiņās parasti dominē ogleklis un skābeklis, bet kā piejaukums parasti ir sērs, mazākā mērā citi metāliski elementi: dzelzs, kalcijs, niķelis, u.c. Neorganisko elementu (t.sk. pārejas metālu) lielāks saturs emisijās raksturīgs kurināmajam sadegot stacionārās iekārtās, salīdzinot ar mobiliem emisijas avotiem. Šādu daļiņu izmēri parasti variē robežās no 1 μm līdz 6 μm. Šāda tipa daļiņas veidojas no nepilnīgas fosilā kurināmā sadegšanas un, atkarībā no degšanas temperatūras, tās var būt ar tukšu, dobru vidu, vai arī saturēt daudz poras, kuras izveidojas pateicoties intensīvai dūmgāzu plūsmai (3.1.8. a att.).



3.1.8. *attēls*. Sfēriskas daļiņas no degšanas procesiem. Porainas (a) un gludas, bez porām (b).

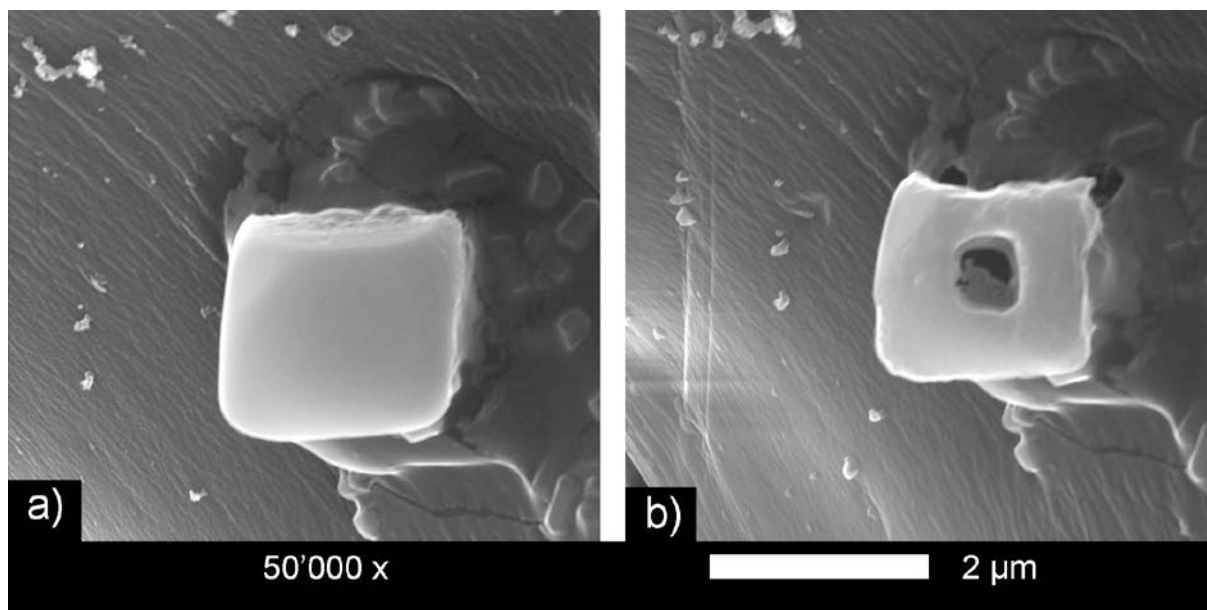
Poru un tukšumu dēļ sfēriskām daļiņām mēdz būt mazs blīvums, kas savienojumā ar mazo daļiņas izmēru nosaka to, ka šāda veida daļiņas spēj nolidot lielus attālumus gaisa vidē un nereti to rašanās avots atrodas tālu, kas apgrūtina to identificēšanu.

Sfērisku daļiņu ietekme uz veselību lielākoties saistīta ar to mazajiem izmēriem un to sastāvā klātesošie metālu elementi, kuri parasti kondensējas uz daļiņu virsmas. Ietekme uz veselību ir atkarīga no metālu kompozicionālā sastāva, šķīdības un reaģētspējas, kas savukārt ir atkarīgs no degšanas procesa apstākļiem.

3.1.7. *Neidentificējamas daļiņas*

Pie šīs grupas pieder daļiņas, kuru izcelsme nav skaidri nosakāma. Tam ir divi iemesli: neraksturīgu morfoloģisko īpašību un ķīmiskā sastāva kopums, kas neļauj šīs daļiņas pieskaitīt kādai no iepriekš minētajām grupām, kā arī tas, ka šo daļiņu mazais izmērs neļauj tām iegūt reprezentatīvu EDX spektru fona vērtību dēļ – EDX izsviestie elektroni izspiežas cauri pētāmajam objektam un tiek iegūts spektrs paguļošo objektu (filtra vai biežāk – citu daļiņu) sastāvam.

Pie neidentificējamo daļiņu grupas ir pieskaitītas daļiņas, par kuru iespējamo izcelsmi ir zināmas indikācijas. Šīs ir daļiņas, kuras sastāv pamatā sastāv no nātrija (Na), slāpekļa (N) un skābekļa (O), un kuru morfoloģija raksturojas ar labām skaldnības plaknēm. Balstoties uz Veijuna Li (Li, et al, 2011) un (Geng et al, 2010) publikācijām, šādas daļiņas varētu būt radušās no sāls kristāliem, kuri, slāpekļa dioksīda (NO₂) ietekmē ir pārveidojušās par nātrija nitrātu (NaNO₃).



3.1.9. attēls. Neidentificēta, iespējams, NaNO_3 daļiņa pirms EDS analīzes (a) un pēc a (b)

Minētajā literatūrā gan tika pielietota STEM/EDX (skenējošais transmisijas elektronu mikroskops ar enerģijas kas aprīkots ar izkliedēto rentgenstaru enerģijas analizatoru) metode, lai šādus apgalvojumus varētu pamatot. Šajā pētījumā līdzīgām daļiņām raksturīga neizturība pret EDS analīzi – tajās pēc elementu analīzes rodas caurumi un attiecīgi iegūtais elementu satura rezultāts var neatbilst pašai daļiņai, bet gan fonam (skatīt 3.1.9. att.).

Tā kā pie šīs grupas ir pieskaitītas dažādas daļiņas, tad arī daļiņu ietekme uz veselību var būt dažāda. Visizteiksmīgākā ietekme uz veselību ir saistīta ar šo daļiņu pārsvarā mazo izmēru, kas pieder pie $\text{PM}_{2.5}$ grupas. Tā kā neidentificēto daļiņu ķīmiskais sastāvs ne vienmēr nosakāms, vai arī tas ir nepārliciecināms, tad to ietekme uz veselību no ķīmiskā viedokļa nav skaidri nosakāma.

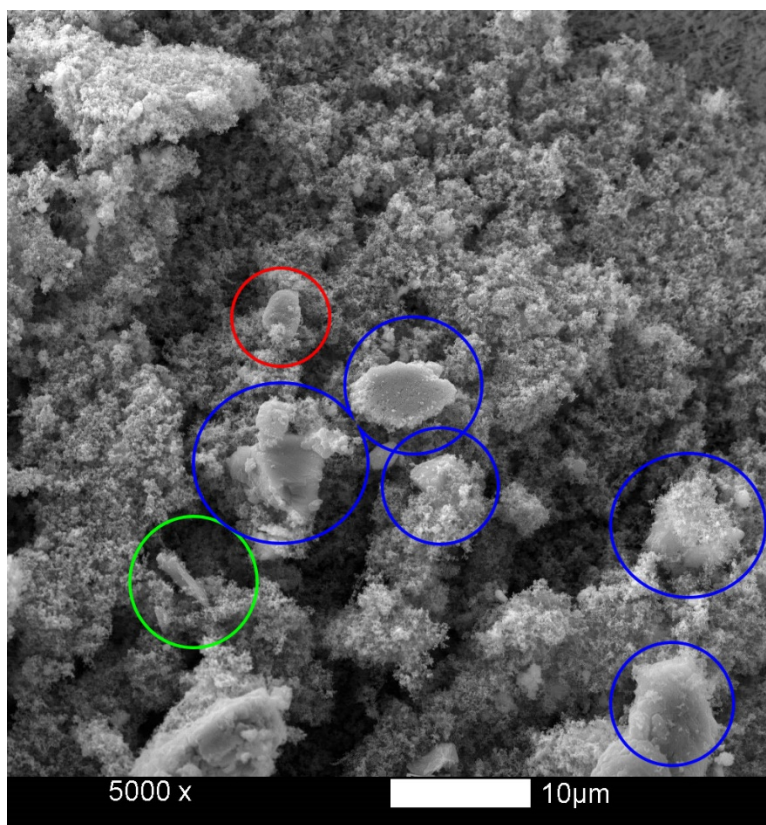
3.2. Putekļu cieto daļiņu paraugu analīze izlases dienām

3.2.1. Rudens dienas ar augstu PM_{10} koncentrāciju

2013. gada 13. oktobris – Brīvības ielas GMS (svētdiena); $\text{PM}_{10} = 67,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

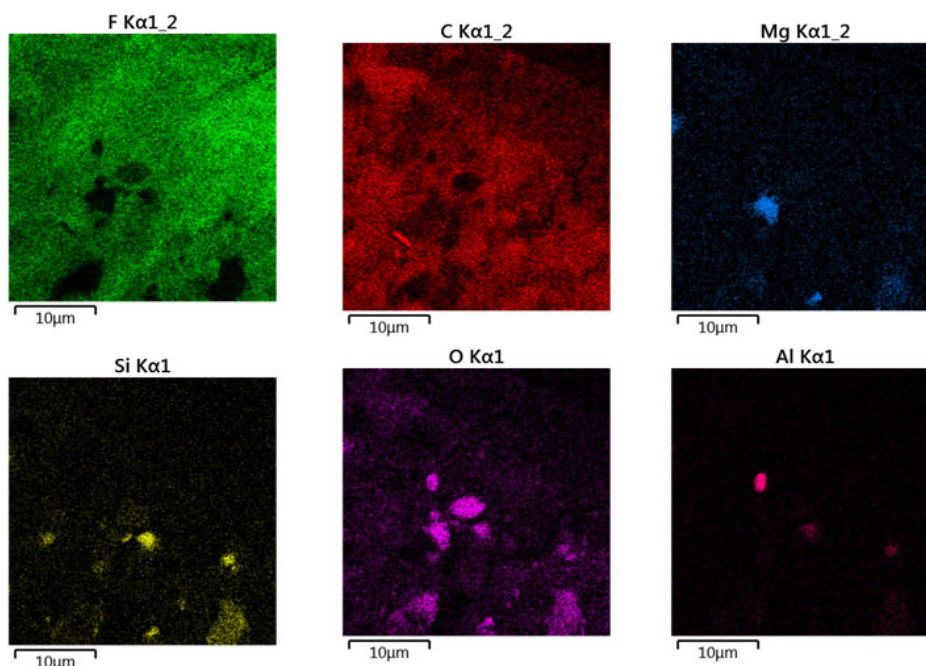
No visām 2013. oktobra dienām 13. oktobrī tika konstatēta otra lielākā PM_{10} koncentrācija un visaugstākā koncentrācija starp šī mēneša brīvdienām. Šai dienai raksturīgs augsts atmosfēras spiediens (1021 hPa), lēns vējš (1 m/s), nopietni nokrišņi nav bijuši veselu nedēļu, tikai brīžiem konstatētas atsevišķas smidzinoša lietus epizodes. Gaisa temperatūra dienas vidū sasniedz 12°C , naktī nokrīt līdz 5°C .

Putekļu cieto daļiņu paraugs no Brīvības ielas tika analizēts, izmantojot SEM-EDS metodi un rezultātā iegūtas vairākas reprezentatīvas putekļu bildes, kā piemēram, 3.2.1. attēls. SEM attēlā redzams, ka lielu daļu filtra virsmu nosedz kvēpu kārtā, kā arī dažādas formas – gan iegarenas, gan nevienādas formas objekti izmēros līdz pat $10 \mu\text{m}$ diametrā.



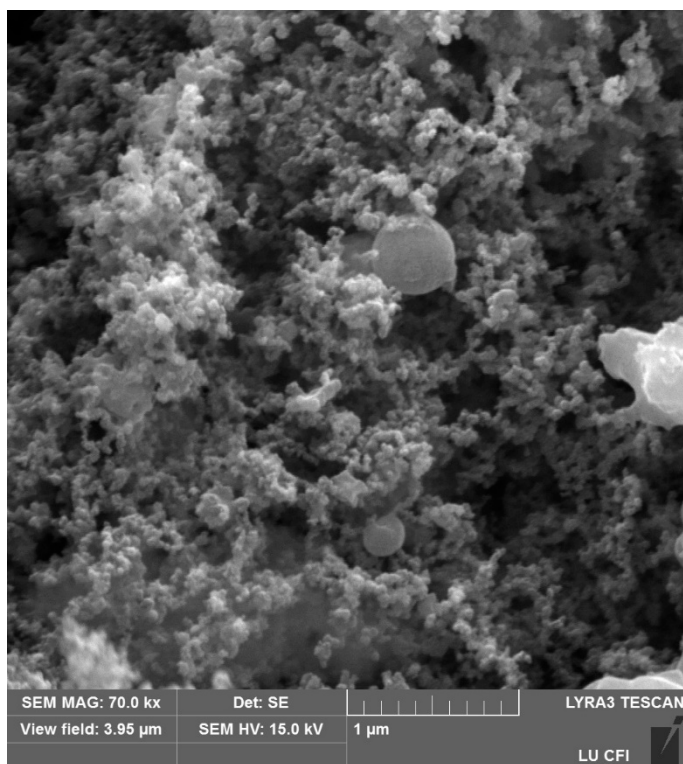
3.2.1. attēls. SEM attēls paraugam no Brīvības ielas GMS reprezentējot 2013. g. 13. oktobri (izcelto apļu skaidrojumu skatīt tekstā)

EDS spektra kartēs redzams, ka, lai gan kvēpi nosedz lielu daļu filtra virsmas laukumu, tomēr caur tiem izspiežas filtru saturošais fluors, liecinot par kvēpu lielu caurspiešanās spēju vai to mazu blīvumu (skatīt 3.2.2. att.). Balstoties uz morfoloģiskām īpašībām un EDS spektru kartēšanu, 3.2.1. attēlā var skaidri izdalīt SiO₂ saturošas iežu daļiņas (zilie apļi), biogēnisku objektu (dzeltens aplis) un daļiņu, kuras izceļas ar alumīnija saturu (sarkanais aplis). Daļiņa sarkanajā aplī tika izpētīta detalizētāk un atklājās, ka lielāko daļu no tās masas aizņem skābeklis (46,5%), kam seko ogleklis (26,7%), bet īpaši izceļama relatīvi augstā alumīnija (17,5%) un dzelzs (8,8%) klātbūtne, kurus pavada arī mazs vara (0,4%) un kalcija (0,2%) piejaukums.



3.2.2. attēls. EDS spektra kartes Brīvības ielas GMS paraugam no 2013. g. 13. oktobra

Šīs dienas parauga filtrā tika atrastas un uzņemtas 3.1.6. attēlā redzamās cinku un titānu saturošās daļiņas. Pētot kvēpu sakopojumus lielākā mērogā, atklājās, ka starp kvēpu 40 nm lielajām lodītēm atrodas arī lielākas – 200 līdz 500 nm lielas lodītes, kuras pamatā sastāv no oglekļa un skābekļa, bet piejukumā, kurš nepārsniedz vienu procentu, konstatējams silīcijs un kālijs (3.2.3. att.).



3.2.3. attēls. Kvēpi un sfēriskas lodītes Brīvības ielas GMS paraugā no 2013. g. 13. oktobra

2013. gada 13. oktobris – Valdemāra ielas GMS (svētdiena); PM₁₀ = 57,7 μg/m³.

2013. gada 13. oktobris tika analizēts arī Valdemāra ielas GMS paraugam, jo šajā dienā Valdemāra ielas GMS putekļu cieto daļiņu koncentrācijas mērītājs Thermo ESM Andersen FH 62I-R tika darbināts ar 6 stundu pārtīšanās intervālu, kā rezultātā šai dienai ir iegūti 4 paraugi, kuri reprezentē šīs dienas laikus: 00:00-06:00, 06:00-12:00, 12:00-18:00 un 18:00-24:00, kas, atšķirībā no Brīvības ielas GMS iegūtajiem paraugiem, palīdz izprast putekļu sastāva izmaiņas dienas laika griezumā.

a) 00:00 – 06:00 nakts uz svētdienu, 13. oktobri. Raksturīga neliela svaigu kvēpu kārtā, vietām kvēpu konglomerāti. Paraugā sastopamas arī sfēriskas daļiņas, bet īpaši izceļams palielināts iežu atlūzu īpatsvars, sastopamas arī biogēnas atliekas.

b) 06:00 – 12:00. Iežu daļiņu īpatsvars samazinās, toties pieaug kvēpu daudzums, starp kuriem iekļautas sfēriskas lodītes izmēros līdz pat 2 μm.

c) 12:00-18:00. Vistīrākais posms no šīs dienas – svaigu kvēpu un kvēpu konglomerātu saturs ievērojami mazāks, lai gan joprojām tie sastopami viscaur filtra paraugā. Iežu daļiņu daudzums ir mazs, un to izmēri pārsvarā ir nelieli. Biogēno daļiņu saturs nedaudz pieaudzis.

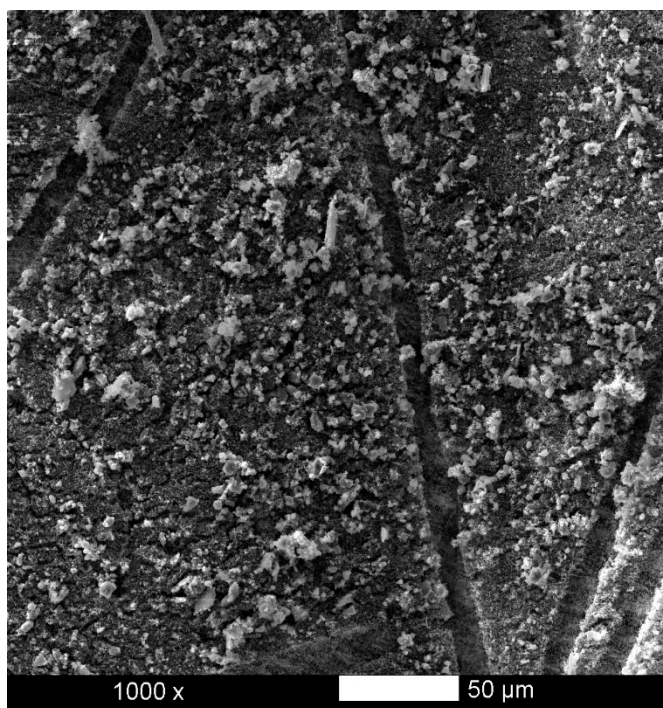
d) 18:00 – 24:00. Vislielākais svaigu kvēpu daudzums no šīs dienas paraugiem – tie klāj visu skatu lauku un noseguši stikla šķiedras, tā ka nav konstatējams, cik daudz un kas ir iespiedies filtra dziļumā starp šķiedrām. Iežu daļiņu īpatsvars starp kvēpiem ir neliels, salīdzinoši lielāks ir biogēno daļiņu saturs. No iežu daļiņām dominē dolomīta minerāls.

3.2.2. Ziemas dienas ar ļoti augstu PM₁₀ koncentrāciju

2013. g. 2. decembris, pirmdiena. Ļoti augsta PM₁₀ koncentrācija – 101,9 μg/m³.

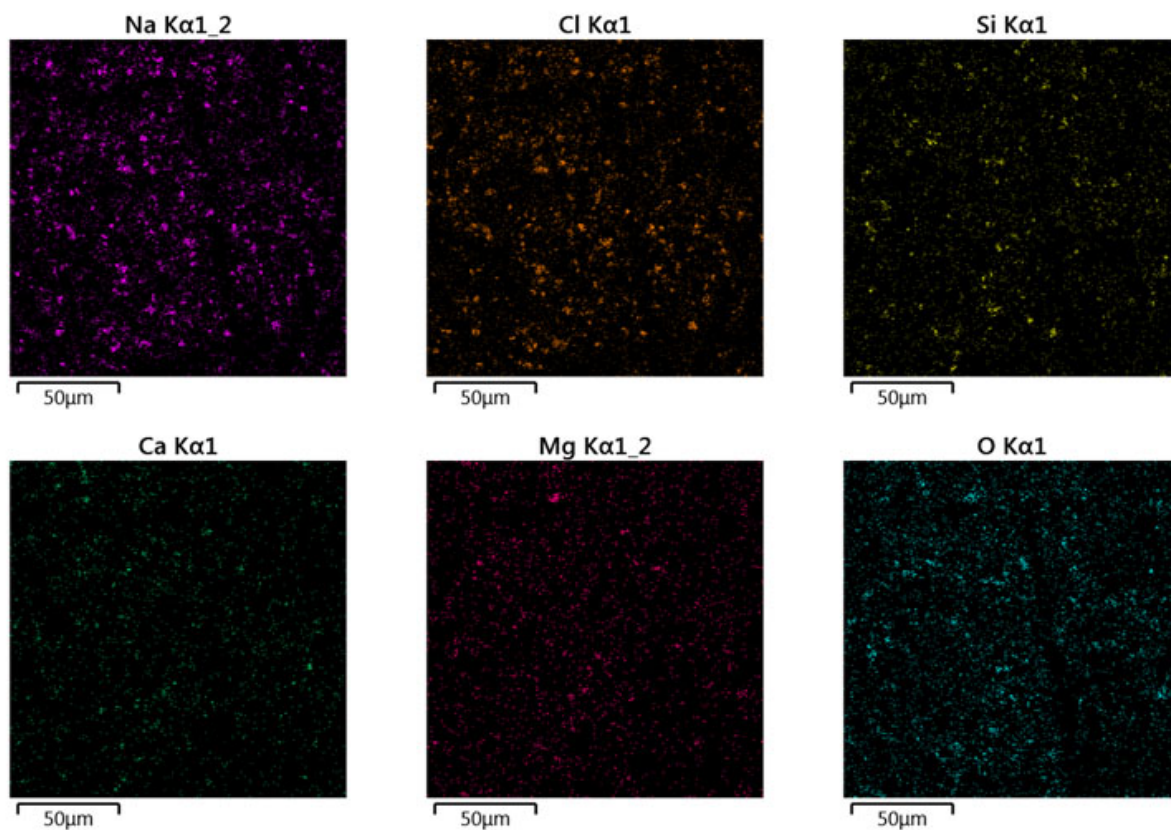
Šajā dienā raksturīgs ziemā reti konstatējams zems relatīvais mitrums – 60%, temperatūra tieši virs ledus kušanas temperatūras 0 – 1°C. Vēja ātrums ap 5 m/s, augsts atmosfēras spiediens – 1020 hPa. Visu iepriekšējo nedēļu pirms šīs dienas relatīvais gaisa mitrums bijis augsts, aptuveni 80-90% robežās, atmosfēras spiediens pārsvarā bijis 955 – 1010 hPa. PM₁₀ koncentrācija iepriekšējā dienā (01.12.2013) bija normas robežās (20 μg/m³), bet divas un trīs dienas iepriekš tā bija augsta (attiecīgi 79,2 un 74,8 μg/m³), pārsniedzot robežlielumu.

Putekļu filtra paraugā konstatēts, ka visu virsmu nosedz svaigas kvēpu daļiņas, kuras pārsedz liels daudzums lielāku daļiņu izmēros no 2-10 μm (skat. 3.2.4. att.).



3.2.4. attēls. SEM attēls Brīvības iela GMS filtra paraugam no 2013. g. 2. decembra

3.2.4. attēlam atbilstošā EDS spektra karte redzama 3.2.5. attēlā, pēc kuras konstatējams, ka lielu apjomu no visām lielajām daļiņām filtra paraugā pārstāv sāls daļiņas (NaCl). To apstiprina arī atsevišķu objektu spektru analīze, kas veikta šim paraugam. Sāls daļiņas avots ir sāls kaisīšana uz ielām.



3.2.5. attēls. 3.2.4. SEM attēla EDS spektra kartes elementiem Na, Cl, Si, Ca, Mg un O

EDS spektra kartēšanā un atsevišķu objektu morfoloģijas un elementu sastāva analīzē konstatēts, ka šajā dienā sāls daļiņas ir plaši izplatītas, tās tiecas veidot noapaļotas formas ar gludām malām, atsevišķas sāls daļiņas nereti ir salīpušas kopā, veidojot sāls konglomerātus. Viscaur filtra paraugā sastopamas arī iežu atlūzu daļiņas, kuru apmērs gan ir mazāks, nekā sāls daļiņu veidotais. Iežu daļiņas pārstāv gan aluminosilikāti, gan karbonātu daļiņas, kuru galvenais avots visticamāk ir smilts kaisīšana uz ielām. Mazos apjomos konstatētas arī biogēnas, sfēriskas un metāla daļiņas.

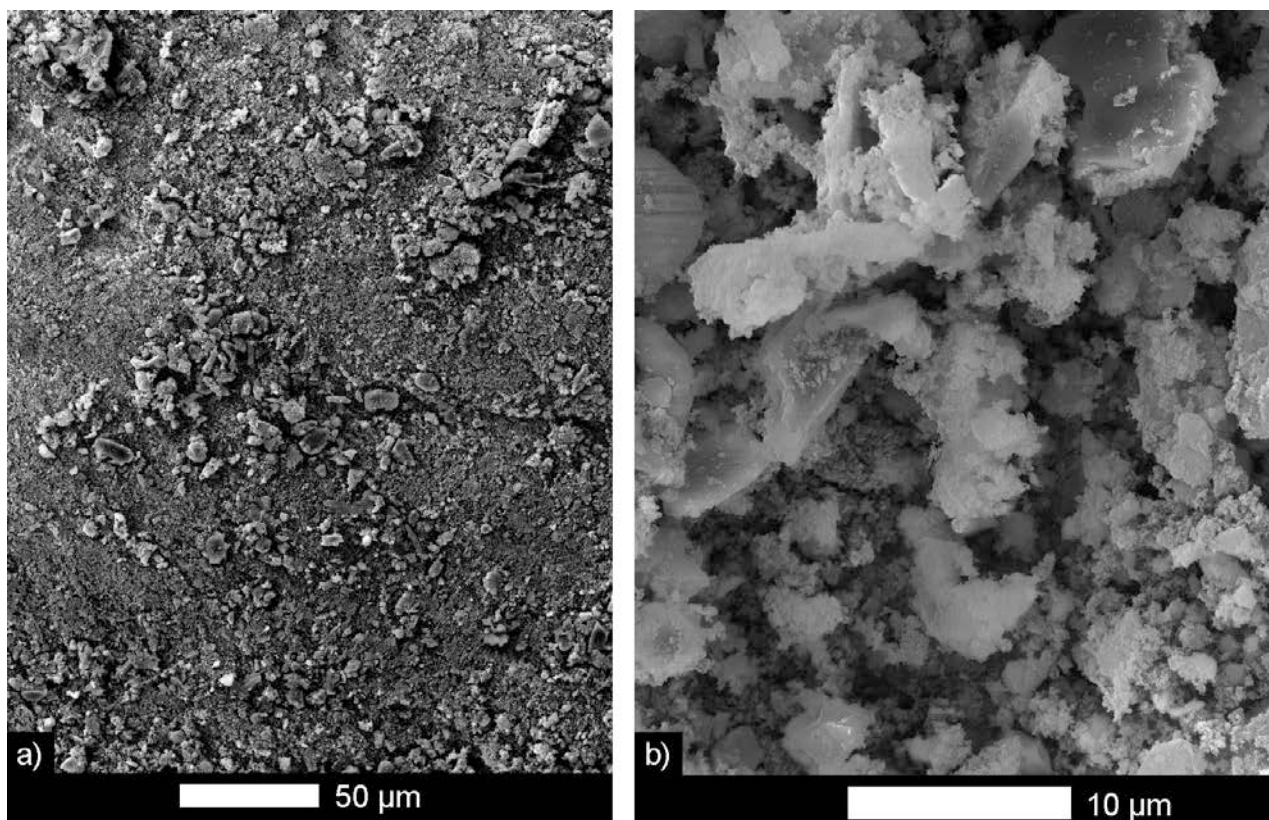
Iespējamais skaidrojums augstajai PM_{10} koncentrācijai 2013.g. 2. decembrī ir zemā relatīvā gaisa temperatūra izraisījusi sāls daļiņu veidošanos no sāls šķīdumiem, kuri uzkrājušies ielās pēc ielu kaisīšanas ar sāli sniega un ledus kausēšanas nolūkiem. Vidēji lielais vēja ātrums un autotransporta plūsma veicinājusi šo cieto daļiņu nonākšanu gaisa vidē un gaisa monitoringa staciju putekļu filtrus. Tāpat gaisa vidē nokļuvušas iežu daļiņas no smilts maisījumiem, kuri uzkrājas ielās pēc ielu kaisīšanas ar smilti pretslīdēšanas nolūkiem.

3.2.3. Ziemas - pavasara dienas ar augstu PM_{10} koncentrāciju

#2014.g. 27. un 29. marts, ceturtdiena un sestdiena, PM_{10} koncentrācijas 94,4 un 99,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Gan 27., gan 29. marts raksturojams kā tipiskas ziemas-pavasara pārejas dienas, kurās konstatēta augsta PM_{10} koncentrācija. Šajā nedēļā tikai otrdienā tika konstatēti nelieli nokrišņi, bet sākot ar trešdienu iestājies sauss laiks, kurā arī konstatētas augstākās PM_{10} koncentrācijas. Temperatūra nedēļā svārstās no +2 līdz +10°C, vējš līdz 5 m/s. Dienas PM_{10} robežlieluma koncentrācija tika pārsniegta no 27. marta līdz projektā apskatītā intervāla beigām – 31. martam. Relatīvais mitrums augsto PM_{10} koncentrāciju dienās ir diezgan zems – no 40 līdz 65 %, līdz ar to gaisa ir bijis sauss. Atmosfēras spiediens bijis augsts – līdz pat 1024 hPa.

Augstā PM_{10} koncentrācija skaidrojama ar pavasaros bieži novērojamu situāciju – ir sauss laiks, ir atkusuši ziemas laikā sniega masā ietvertās smilts maisījuma sastāvdaļas kopā ar citiem putekļiem, kas kopā veido resuspensējamo materiālu, kas sausā laika dēļ tiek viegli resuspensēts autotransporta plūsmas dēļ. Par resuspensiju liecina lielais iežu daļiņu īpatsvars filtra paraugos, bet par autotransporta ietekmi uz tām liecina lielais kvēpu izmešu daudzums, kas aptver iežu daļiņas un filtra poras (skat. 3.2.6. att.).



3.2.6. attēls. Putekļu cietās daļiņas no filtra Brīvības ielā, 2014. gada 27. marts (a) un 29. marts (b) lielākā palielinājumā

Iegūtie rezultāti reprezentē putekļu cieto daļiņu resuspensiju transportlīdzekļu ietekmē, kuri reemitē ziemā uzkrātās daļiņas. Augsto putekļu PM₁₀ koncentrāciju skaidro arī ielu kanjona tipa uzbūve, kura šajā periodā nav tikusi pietiekoši ventilēta lēnā vējā dēļ, tādējādi uzkrājot gaisa vidē gan tiešās emisijas, gan resuspensēto materiālu.

4. Statistiskās analīzes rezultāti

Analīze veikta dažādām SEM-EDX filtru grupām:

- (1) filtra projektīvā seguma ķīmisko elementu atgadīšanās biežums Brīvības ielas filtros, kuri izvēlēti pēc ekstrēmi augsta piesārņojuma līmeņa kritērija;
- (2) filtra projektīvā seguma ķīmisko elementu atgadīšanās biežums Valdemāra ielas filtros, kuri izvēlēti pēc ekstrēmi augsta piesārņojuma līmeņa kritērija;
- (3) ķīmisko elementu atgadīšanās biežums filtra izlases objektos Brīvības ielas filtros, kuri izvēlēti pēc ekstrēmi augsta piesārņojuma līmeņa kritērija;
- (4) ķīmisko elementu atgadīšanās biežums filtra izlases objektos Valdemāra ielas filtros, kuri izvēlēti pēc ekstrēmi augsta piesārņojuma līmeņa kritērija.

Kopumā analīzē iekļauti: 53 Brīvības ielas un 28 Valdemāra ielas filtru paraugu projektīvie segumi; 245 izlases objekti Brīvības ielā un 199 izlases objekti Valdemāra ielā;

papildus analīzē iekļautas attiecīgos periodos iegūtās cieto daļiņu PM₁₀ koncentrācijas abās paraugošanas vietās un meteoroloģiskie parametri (vēja ātrums, relatīvais mitrums un nokrišņu klātbūtne/daudzums). Izmantotās analīzes metodes:

- (1) korelāciju analīze – parametru ciešuma noteikšanai ($p=0.05$; $p = 0.01$);
- (2) klāsteranalīze – situāciju un paraugu līdzības novērtēšanai; izmantota Varda metode, līdzības noteikšana pēc Eiklīda kvadrātiskā garuma;
- (3) galveno komponentu analīze – elementu grupu un līdz ar to izcelsmes noteikšanai, sākotnēji analīze veikta pilnam statistiskam kompleksam, tad izslēgti elementi, kuru Eigena vektoru vērtības ir mazākas par 0,45.;
- (4) neparametriskās analīzes metode (Kruskalla Vallesa tests) elementu variāciju raksturošanai.

Izmantotās programmas:

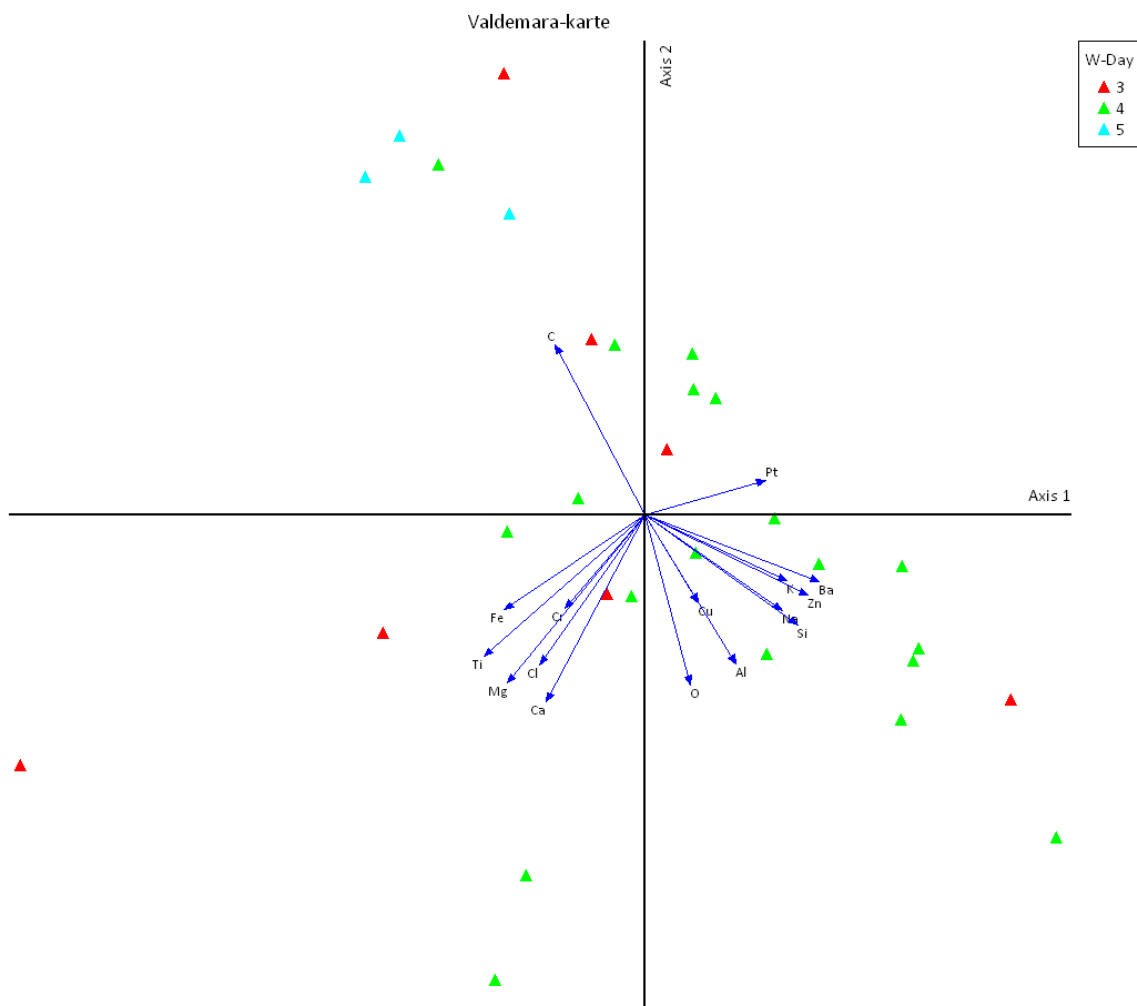
- (1) IBM SPSS Statistics, ver.22;
- (2) PC-ORD, ver. 5.10

4.1. Projektīvo segumu analīžu rezultāti Valdemāra ielas filtriem

Raksturīgi, ka ļoti ciešas statistiski būtiskas ($p = 0.01$) korelācijas veido minerālās jeb dabīgas izcelsmes elementi – Al, Si, K, Na, Cl, Ca, Mg, savukārt tādi metāliskie elementi kā Cu, Zn, Cr, Ti, Mn lai arī parāda statistiski būtiskas sakarības, tomēr ne tik ciešas un nereti Pīrsona korelācijas koeficients nepārsniedz koeficienta vērtību „0.5”, kas uzskatāma par vidēji ciešu sakarību. Augstākie korelācijas rādītāji iegūti šādu elementu pāriem: Al-O (0.759), Si-O (0.674), Zn-O (0.631), Al-Na (0.644), Si-Na (0.834), Zn-Na (0.819), Ba-Na (0.745), Ca-Mg (0.807), Si-Al (0.840), K-Al (0.622), Zn-Al (0.762), Ba-Al (0.694), Si-K (0.725), Zn-Si (0.924), Ba-Si (0.925), Ti-Cl (0.639), Ba-K (0.813), Fe-Ca (0.628). Rezultātu analīzes pilnā matrica dota 2. pielikumā.

Līdzīgi kā Brīvības ielas rezultātu analīzē, arī šajā gadījumā klāsteranalīzē konstatēts, ka elementu koncentrācijām raksturīga liela mainība un iespējams identificēt līdzīga tipa dienas, kurā raksturīgs vienots dažādu ķīmisko elementu maisījums.

PCA analīžu rezultāti rāda, ka elementu izkliedi nosaka (ir statistiski būtiskas) 2 asis, no kurām pirmā izskaidro 42 %, savukārt otra 23 %. Par pirmās ass būtiskiem elementiem uzskatāmi - Na, Al, Si, K, Cu, Zn, Ba, savukārt otrās ass – Mg, Cl, Ca, Ti, Cr, Fe; atsevišķi izvietojies ogleklis, kura ietekme no visiem elementiem ir visbūtiskākā. Rezultātu grafiskais attēlojums dots 4.1. attēlā. Līdz ar to ar pirmo asi iespējams izskaidrot ar sākotnēji dabīgas izcelsmes daļiņu ietekmi, t.sk. resuspensiju, savukārt otrā ass saistāma ar antropogēno ietekmi. Kā redzams attēlā, antropogēnā ietekme vairāk novērojama tieši piektdienās.



4.1. attēls. PCA rezultātu grafisks attēlojums (1. un 2. ass) Valdemāra ielas filtru segumam

4.2. Projektīvo segumu analīžu rezultāti Brīvības ielas filtriem

Korelāciju analīzē iegūti šādi rezultāti (saistības ciešums raksturots ar lineāro korelācijas rādītāju – Pīrsona koeficientu, analīzei izmantoti divi būtiskuma līmeņi – 0.01 un 0.05):

- (1) apgriezeniskās attiecības - C-F, C-O, Cu-C, Mg-F, Si-F, K-F, Ca-F, Fe-F, Zn-F, kas skaidrojams ar filtra materiāla klātbūtni analīzē;
- (2) ļoti cieša un statistiski būtiska ir sakarība starp Na-Cl, jo Pīrsona korelācijas koeficients ir 0.973; līdzīgi Ca-Mg gadījumā (Pīrsona koeficients ir 0.963);
- (3) vēl ļoti cieša sakarība (virs 0.5) konstatēta šādiem pāriem: Mg-O, Al-O, Si-O, K-O, Ca-O, Na-Mg, Mg-Cl, Mg-Zn, Al-Si, Al-Fe, Si-Fe, Cl-Zn, Ca-Zn, Fe-O, Cu-Zn.

Korelāciju matrica dota 2. pielikumā.

Saskaņā ar klāsteranalīzes rezultātiem, analizētie filtri pēc to elementu ķīmiskā sastāva mainības ir visai atšķirīgi, tomēr konstatēts, ka vērojamas līdzīgas tendences paraugos atkarībā no nedēļas dienas, arī situācijās, kad tika novērotas ļoti augstas cieto daļiņu PM₁₀ koncentrācijas. Piemēram, par līdzīgiem uzskatāmi Brīvības ielas filtri laika periodā no

11.03.2014. līdz 14.03.2014., kad cieto daļiņu PM₁₀ koncentrācija bija robežās no 78-115 µg/m³. Elementu sastāva līdzība novērojama arī brīvdienās, piemēram, pēc daļiņu ķīmisko elementu sastāva par līdzīgām uzskatāmas šādas dienas – 23.03.2014., 30.11.2013., 25.01.2014., kurās tika novērotas līdzīga piesārņojuma līmeņa cieto daļiņu PM₁₀ koncentrācijas, attiecīgi – 72.1 µg/m³, 74.8 µg/m³, 71.3 µg/m³. Elementu variāciju dendrogramma pēc novērotā datuma dota 3. pielikumā.

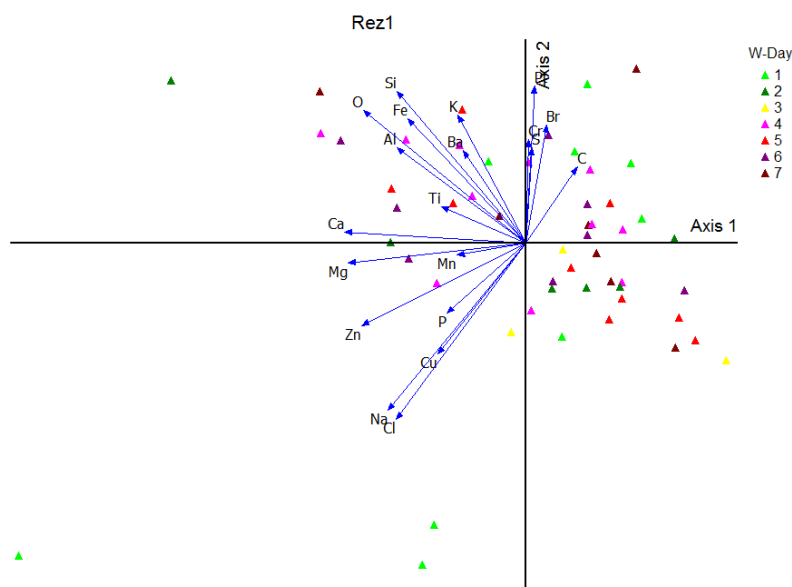
Galveno komponentu analīzes rezultātā tika identificētas galvenās piesārņojošo vielu izcelsmes grupas. Kā redzams, dominē šādas grupas – dabīgas izcelsmes daļiņas, īpaši labi novērojama Na un Cl jonu ciešā sakarība, kas norāda uz raksturīgo jūras sāls NaCl klātbūtni atmosfēras gaisā. Arī šajā gadījumā statistiski būtiskas ir 2 assis, tomēr elementiem raksturīga daudz lielāka izkliede:

1. ass (25 % izkliede) asociējama ar O, Na, Mg, Al, Si, Cl, Ca, Fe, Zn, kurā novērojama antropogēnā un dabīgas izcelsmes daļiņu ietekme, īpaši izpaužas sāls/smiltis maisījuma kaisīšanas ietekme;

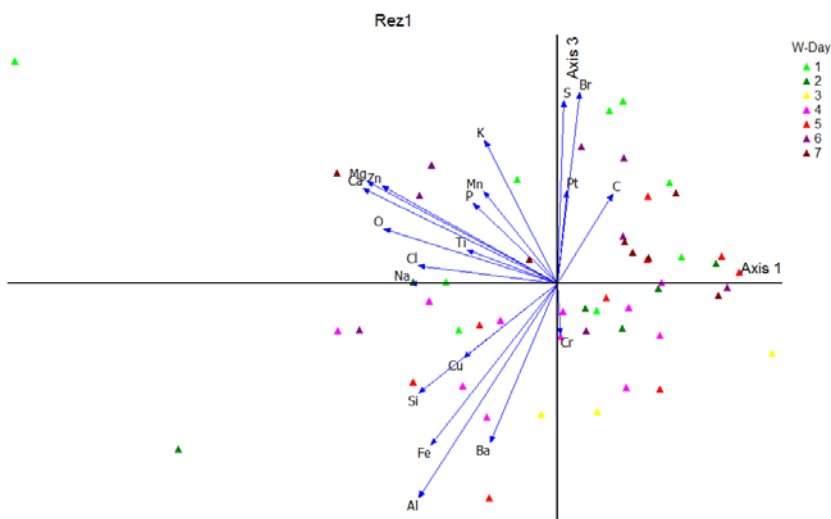
2. ass (15 % izkliede) – dabīgas un sākotnēji dabīgas izcelsmes daļiņu ietekme, raksturīgie (būtiskie elementi – O, Na, Si, K, Cl, Fe);

3. ass izskaidro vēl 10 % izklijdes (atbilstoši PCA analīzei ietekme ir vidēji būtiska).

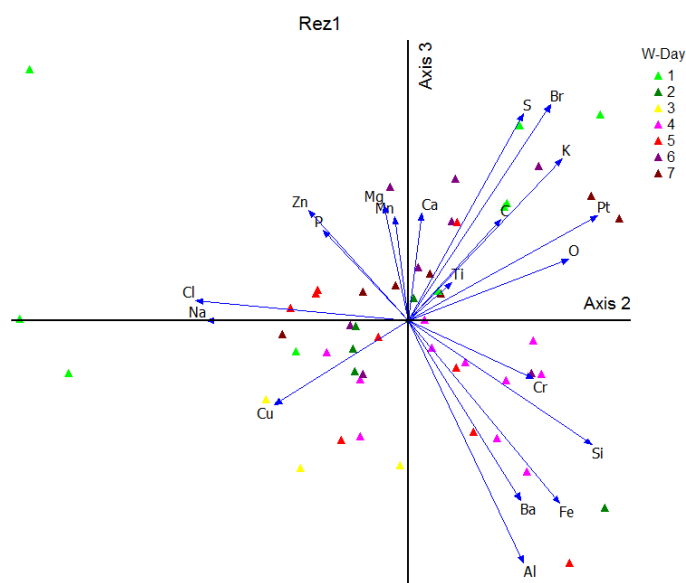
Rezultātu grafiskais attēlojums dots 4.2. attēlā.



Redzama cieša sakarība starp Cl un Na joniem, raksturīgs Zn īpatsvars (rieļu abrāzijas ietekme), augšējā kreisajā sektorā vērojama dabiskas izcelsmes elementu kopa.



Cieša Na un Cl saistība.



Izteikta Al, Ba, Fe, Si grupa.

4.2. attēls. PCA analīžu rezultāti Brīvības ielas projektīvā seguma filtriem

Liela daļa no rezultātiem nav asociējami ar kādu konkrētu izcelsmi, kas varētu būt skaidrojams ar īso periodu (1.10.2014.-31.03.2014.), kurš tiek analizēts, turklāt projektīvā seguma analīzē iekļauti tikai 53 paraugi. Vērtējot dažādu elementu saistību ar PM₁₀, redzams, ka būtiska ir saistība ar Zn, kā arī PM₁₀ kopējās vērtības lielā mērā asociējamas ar Na, Cl, Mg īpatsvaru.

4.3. Atsevišķu elementu analīžu rezultāti Brīvības ielas filtriem

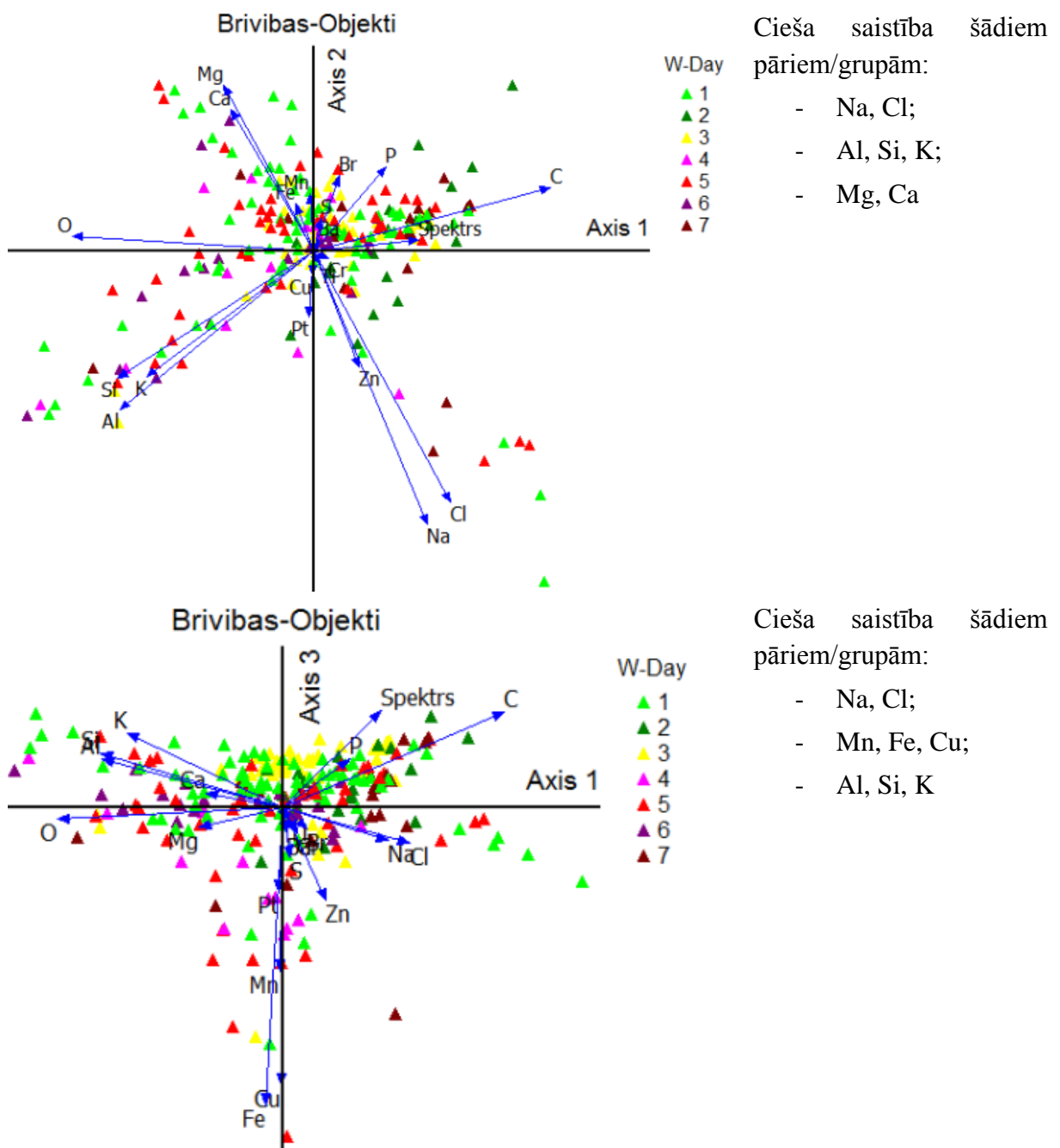
Lai arī augstas Pīrsona korelācijas vērtības starp elementiem nav konstatētas (kas arī saprotams daļiņu daudzveidības dēļ), tomēr redzams, ka statistiski būtiska sakarība ir starp dabīgas izcelsmes un antropogēnas izcelsmes elementiem (korelāciju matrica dota 2. pielikumā).

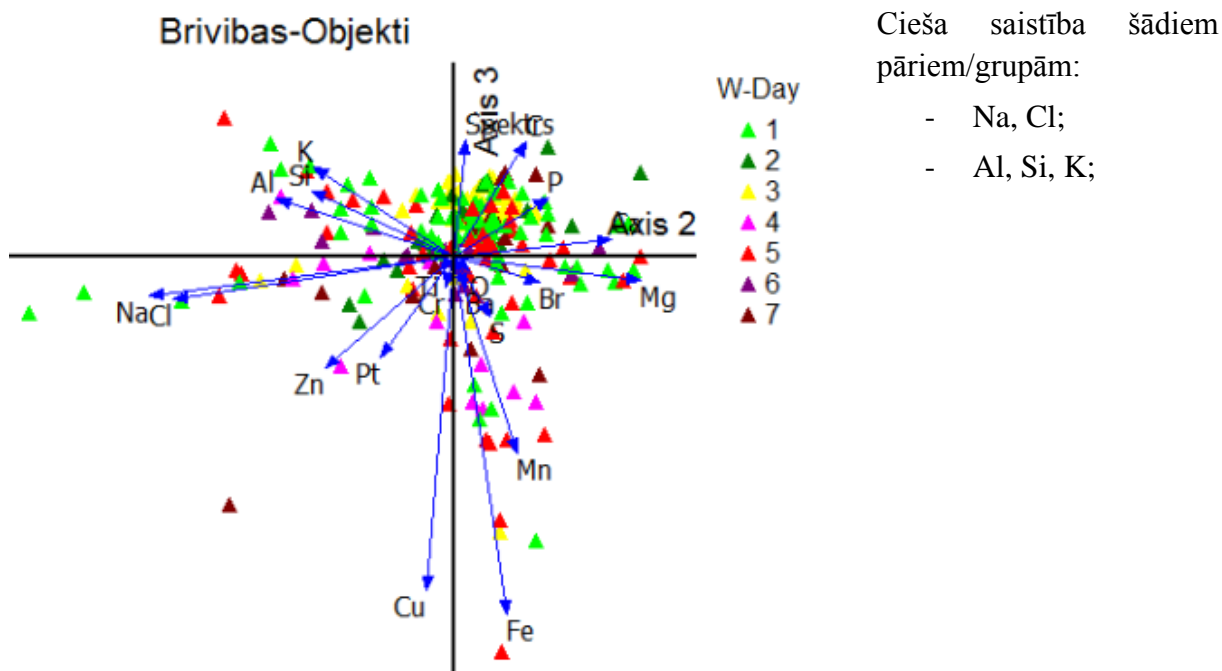
Atsevišķu daļiņu sastāva analīžu rezultātiem raksturīga augsta mainība, kas saistīta ar daļiņu plašu daudzveidību. Galveno komponentu analīzes rezultātā konstatēts, ka elementu

mainību nosaka vairākas assis - par būtiskām uzskatāmas pat 8 assis, kuru devums ir robežās no 7-14 %). Ka būtiskākās:

- 1) 1. ass izskaidrojot 14 % variāciju, kuru nosaka šādi elementi – C, O, Al, Si, K (dabīgas izcelsmes komponente);
- 2) 2. ass izskaidrojot 9 % variāciju, kuru nosaka jūras sāls un sāls/smiltis kaisīšanas ietekme (tiek raksturota ar elementiem Na un Cl);
- 3) 3. ass izskaidrojot 9 % variāciju, kuru nosaka antropogēnā ietekme (dominējošie un statistiski būtiskie elementi – Mn, Fe, Cu).

PCA rezultātu grafisks attēlojums zemāk (skat. 4.3. attēlu).





4.3. attēls. PCA analīzes rezultātu grafisks attēlojums SEM-EDX rezultātiem Brīvības ielā

4.4. Atsevišķu elementu analīžu rezultāti Valdemāra ielas filtriem

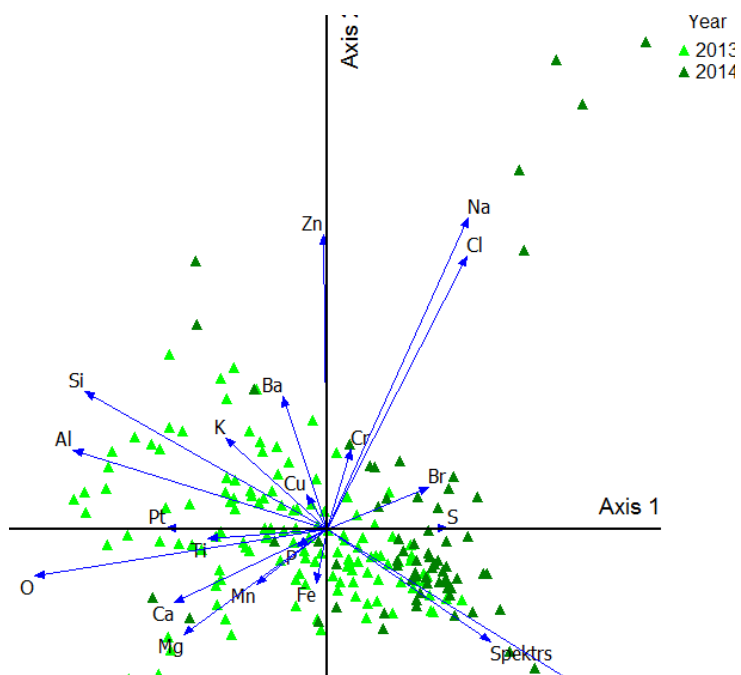
Korelāciju analīzes rezultāti atsevišķu daļiņu līmenī būtiski neatšķiras Valdemāra un Brīvības ielas filtros, - konstatēta statistiski būtiska sakarība minerālas izcelsmes daļiņām, tomēr sakarība ir statistiski vāja, kas arī šajā gadījumā norāda uz lielu daudzveidību (korelāciju matrica dota 2. pielikumā).

Galveno komponentu analīzes rezultātā noteiktas 5 statistiski būtiskas ($p = 0.001$):

- 4) 1.ass izskaidrojot 14 % variāciju, kuru nosaka šādi elementi – C, O, Al, Si (dabīgas izcelsmes/fona komponente);
- 5) 2.ass izskaidrojot 12 % variāciju, kuru nosaka jūras sāls un sāls/smilts kaisīšanas ietekme un abrāzija (tiek raksturota ar elementiem Na un Cl, Zn);
- 6) 3. ass izskaidrojot 10 % variāciju, kuru arī nosaka dabīgas izcelsmes ietekme (dominējošie un statistiski būtiskie elementi – Mg, Si, Cl, K).

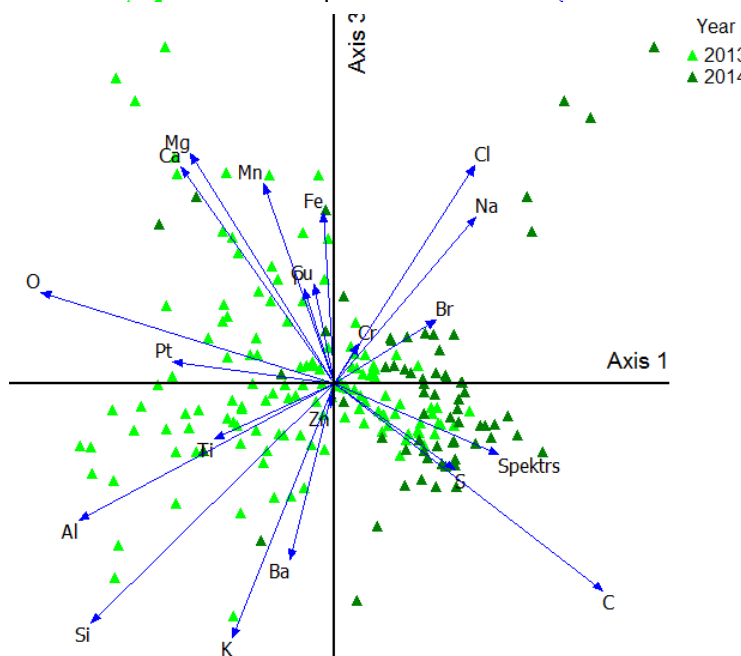
Antropogēnās ietekmes apmērs vērtējams ar 4.asi – 8 % apmērā.

PCA rezultātu grafisks attēlojums zemāk (skat. 4.4. attēlu).



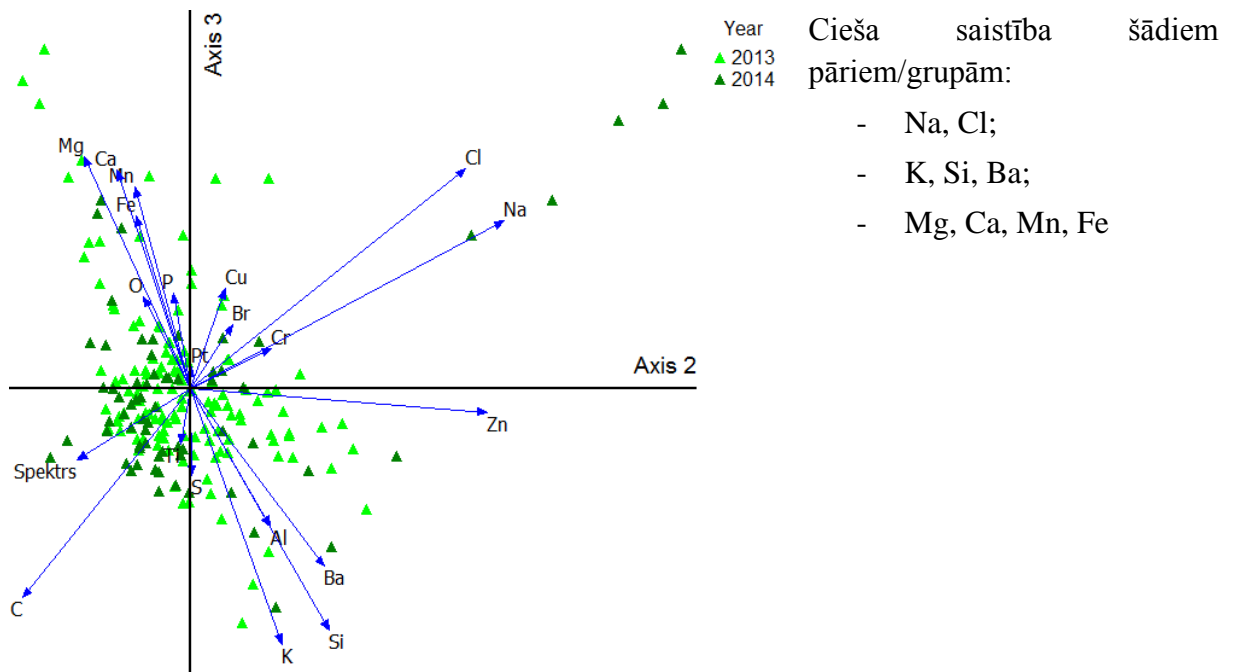
Cieša saistība šādiem pāriem/grupām:

- Na, Cl;
- Al, Si, K;
- Mg, Ca, Mn



Cieša saistība šādiem pāriem/grupām:

- Na, Cl;
- Ca, Mg, Mn;
- Al, Si, K, Ba



4.4. attēls. PCA analīzes rezultātu grafisks attēlojums SEM-EDX rezultātiem Valdemāra ielā

Secinājumi

- (1) 2014. gada pirmajos 3 mēnešos novērotas augstas cieto daļiņu koncentrācijas gan Valdemāra, gan Brīvības ielā; diennakts robežlieluma pārsniegšanas gadījumu skaits Valdemāra ielā ir 42, bet Brīvības ielā – 48 reizes, kas pārsniedz gadā pieļauto (35 reižu pārsniegumu);
- (2) Projekta ietvaros pētītajam cieto daļiņu periodam (1.10.2013.-31.03.2014.) novērotas dažas raksturīgas iezīmes:
 - augstākās koncentrācijas visbiežāk novērotas ceturtdienās, piektdienās un sestdienās (uzkrāšanās efekta dēļ);
 - ķīmisko elementu sastāva analīze liecina, ka to sastāvs uz filtra ir atšķirīgs brīvdienās un darba dienās;
- (3) Cieto daļiņu projektīvā seguma analīzes rezultāti:
 - vidēji 50 % cieto daļiņu piesārņojuma iespējams saistīt ar tiešajām autotransporta emisijām, - tās ir kvēpu veidā un sastāv no oglekļa;
 - cieto daļiņu PM₁₀ masas koncentrācijas analīze liecina, ka autotransporta tiešais devums (izplūdes gāzes) sasniedz pat 70 %;
 - aptuveni 40 % cieto daļiņu abos ielu kanjonos ir dabīgas izcelsmes, t.sk. jūras sāls, sāls/smiltis maisījums, resuspendētais materiāls.
- (4) Atsevišķo daļiņu analīzes rezultāti:
 - lai arī tām raksturīga liela mainība un sastāva būtisko komponentu izskaidrošanai bija nepieciešams analizēt 5 – 8 asis, konstatēts, ka lielākajai daļai individuālo daļiņu raksturīga dabīgas izcelsmes komponente aptuveni 22 – 24 % apmērā, kas sevī ietver arī resuspendēto materiālu;
 - 9-12% no resuspendēto un uzkrāto daļiņu masas izskaidro NaCl klātbūtne, bet nav iespējams precīzi identificēt konkrētu avotu – ielu kaisīšana vai jūras sāls ietekme;
 - gandrīz katras daļiņas sastāvā ir novērojama antropogēnā ietekme (abrāzijas efekts) 8 – 9 % apmērā.
- (5) Kā būtiskākie meteoroloģiskie rādītāji, kuri ietekmē cieto daļiņu piesārņojumu, identificēti vēja ātrums, relatīvais mitrums, nokrišņu klātbūtne un intensitāte;
- (6) Augstos mitruma apstākļos raksturīga NaCl klātbūtnes samazināšanās un pretēji, kas saistīts ar vielas šķīdību; savukārt vēja ātruma ietekme ir tieša, - tam palielinoties pieaug resuspendētā materiāla īpatsvars atmosfērā.

Izmantotās literatūras saraksts

- Anderson, J.O., Thundiyil, J.G. & Stolbach, A., 2012. Clearing the air: a review of the effects of particulate matter air pollution on human health. *Journal of medical toxicology : official journal of the American College of Medical Toxicology*, 8(2), pp.166–75;
- Brook, R.D. et al., 2010. Particulate matter air pollution and cardiovascular disease: An update to the scientific statement from the American Heart Association. *Circulation*, 121(21), pp.2331–78;
- Chen, L.C. & Lippmann, M., 2009. Effects of metals within ambient air particulate matter (PM) on human health. *Inhalation Toxicology*, 21, pp.1–31;
- Curtis, L. et al., 2006. Adverse health effects of outdoor air pollutants. *Environment international*, 32(6), pp.815–30;
- Geng, H.; Ryu, J.; Jung, H.-J.; Chung, H.; Ahn, K.-H.; Ro, C.-U. 2010. Single-Particle Characterization of Summertime Arctic Aerosols Collected at Ny-Alesund, Svalbard; *Environmental Science & Technology*, 44, pp.2348-2353;
- Jankovska, S. 2008. Aerosolu koncentrāciju variāciju analīze Rīgā. Maģistra darbs, LU ĢZF, Rīga, 2008;
- Kimura K, Lynskey M, Corrigan ER, Hickman DL, Wang J, Fang HL, et al. 2006. Real world study of diesel particulate filter ash accumulation in heavy-duty diesel trucks. *Society of Automotive Engineers*, 2006-01-3257;
- Kļaviņš, M.. 2000. Atmosfēras ķīmija un gaisa piesārņojums, LU:Rīga, 2000, 168 lpp;
- Latvijas Vides Aizsardzības Fonda projekta „Vadlīniju sagatavošana transportlīdzekļu radītā PM₁₀ un PM_{2.5} piesārņojuma modelēšanai Latvijas apstākļos”, 2008, Rīga;
Atsauce tekstā: „Latvijas Vides... , 2008”;
- Li, W., 2011. Internally Mixed Sea Salt, Soot, and Sulfates at Macao, a Coastal City in South China. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 61 (11), pp.1166–1173;
- Ministru Kabineta Noteikumi Nr. 1290-3.11.2009. Noteikumi par gaisa kvalitāti.
- Moreno, T., 2003. The geology of ambient aerosols: characterising urban and rural/coastal silicate PM_{10-2.5} and PM_{2.5} using high-volume cascade collection and scanning electron microscopy. *Atmospheric Environment*, 37(30), pp.4265–4276;
- Osīte, A., Steinberga, I., Kleperis, J., Viksna, A., 2005. Analysis of PM₁₀ monitoring results in Riga in connection with origination sources. *Proceedings of International Conference “Transport and Urban Pollution”*, May 28-31, 2005, Graz, Austria;
- Osīte, A. 2003. Kvēpu un smago metālu noteikšana gaisa aerosolos. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga;

Richter, H., Granata, S., Green, W. H. & Howard, J. B., 2005. Detailed modelling of PAH and soot formation in a laminar premixed benzene/oxygen/argon low-pressure flame. *Proceedings of the Combustion Institute* 30, pp. 1397–1405;

Rīgas Vides Aizsardzības Fonda projekta „Gaisa piesārņojuma ar cietajām daļiņām PM_{2.5} ķīmiskā sastāva noteikšana” atskaite, 2008, Rīga;

Atsauce tekstā: „Rīgas Vides...., 2008”;

Rīgas Vides fonda projekta „Pētījums par tehnoloģijām putekļu smalko daļiņu sastāva un morfoloģijas noteikšanai un metodes izstrāde putekļu paraugu savākšanai Rīgas gaisa monitoringa stacijās un atklātā vidē” atskaite, 2013, Rīga;

Atsauce tekstā: “Rīgas Vides..., 2013”;

Sehlstedt, M., Forsberg, B., Westerholm, R., Boman, C., Sandström, T., 2012. The Role of Particle Size and Chemical Composition for Health Risks of Exposure to Traffic Related Aerosols - A Review of the Current Literature.

Shiraiwa, M., Selzle, K. & Pöschl, U., 2012. Hazardous components and health effects of atmospheric aerosol particles: reactive oxygen species, soot, polycyclic aromatic compounds and allergenic proteins. *Free radical research*, 46(8), pp.927–39;

Šteinberga, I. 2007. Kvazistatisku atmosfēras piesārņojuma līmeņu kompleksā analīze un modelēšana. Promocijas darba kopsavilkums. Latvijas Universitāte, Rīga, 22 lpp;

Vīksna, A. 2006. Autotransporta degvielas un komunālā saimniecības izmantotā kurināmā radītā piesārņojuma izvērtēšana Rīgā, Latvijas Universitātes, Ķīmijas fakultātes pētījums, Rīga;

VSIA LVĢMC Novērtējums par sāls/smiltis kaisīšanas un dabisko avotu radīto ietekmi uz daļiņu PM₁₀ koncentrāciju zonā LV0001 „Rīga 2012. gadā (www.meteo.lv),

Atsauce tekstā: „LVĢMC novērtējums, 2012”;

Zanobetti, A. & Schwartz, J., 2009. The effect of fine and coarse particulate air pollution on mortality: a national analysis. *Environmental health perspectives*, 117(6), pp. 898–903;

Interneta resursi:

“Is Chalk Dust Harmful?”, WEB: <http://www.wisegeek.org/is-chalk-dust-harmful.htm> Saīsinājums tekstā: (“Is Chalk...”);

“Particulate Matter (PM)”, WEB: <http://www.epa.gov/pm/> Saīsinājums tekstā: (“epa.gov...”);

“UC Irvine Researchers Discover How Airborne Sea Salt Particles May Influence Air Pollution Levels”, WEB: <http://www.sciencedaily.com/releases/2000/04/000414075355.htm> Saīsinājums tekstā: (“UC Irvine Researchers...”);

Pielikumi

Pielikumu saraksts:

1. Pielikums. Analīzē izmantoto izlases dienu kopsavilkums
2. Pielikums. Korelāciju matricas
3. Pielikums. Klāsteranalīzes rezultāti (dendrogrammas)
4. Pielikums. EcoBalt 2014 starptautiskās konferences tēzes projekta ietvaros izstrādātajam ziņojumam
5. Pielikums. Starptautiskam zinātniskam žurnālam sagatavota publikācija
6. Pielikums. Kompaktdisks (CD), kas satur:
 - izlases dienu putekļu filtru paraugu SEM attēlus
 - izlases dienu putekļu filtru paraugu EDS analīžu rezultāti atsevišķiem elementiem un projektīviem segumiem
 - EDS elementu sadalījumu pa atsevišķiem elementiem un projektīviem segumiem tabulas veidā.

Analīzē izmantoto izlases dienu kopsavilkums

Valdemāra iela		Brīvības iela	
10.X	PM ₁₀ = 93.6 ug/m ³	11.X	PM ₁₀ = 76.7 ug/m ³
11.X	PM ₁₀ = 87.6 ug/m ³	13.X	PM ₁₀ = 67.2 ug/m ³
13.X	PM ₁₀ = 57.7 ug/m ³		
		14.XI	PM ₁₀ = 93.7 ug/m ³
		25.XI	PM ₁₀ = 82.5 ug/m ³
		29.XI-30.XI	PM ₁₀ = 79.2 & 74.8 ug/m ³
		2.XII	PM ₁₀ = 101.9 ug/m ³
		18.XII	PM ₁₀ = 82.6 ug/m ³
20.XII	PM ₁₀ = 78.4 ug/m ³	20.XII	PM ₁₀ = 83.4 ug/m ³
		25.I	PM ₁₀ = 71.3 ug/m ³
30.I	PM ₁₀ = 127.7 ug/m ³	31.I	PM ₁₀ = 93.6 ug/m ³
7.II	PM ₁₀ = 86.3 ug/m ³		
		10.III-14.III	10.III (1-diena) – 88.2 ug/m ³ 11.III (2-diena) – 77.9 ug/m ³ 12.III (3-diena) – 115.1 ug/m ³ 13.III (4-diena) – 94.5 ug/m ³ 14.III (5-diena) – 79.3 ug/m ³
		23.III	PM ₁₀ = 72.1 ug/m ³
		27.III	PM ₁₀ = 94.4 ug/m ³
		29.III	PM ₁₀ = 99.7 ug/m ³

2. Pielikums

Pīrsona korelācijas matrica (Valdemāra ielas filtru projektīvais segums)

	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Br	Mo	In	Ba	La	Ta	Pt
C	1																								
O	-,907**	1																							
F			1																						
Na	-,808**	,757**		1																					
Mg					1																				
Al	-,890**	,759**		,644**		1																			
Si	-,888**	,674**		,834**		,840**	1																		
P								1																	
S							-,457*		1																
Cl		,416*			,496**					1															
K	-,689**	,439*		,579**		,622**	,725**				1														
Ca	-,496**	,417*			,807**	,459*				,400*		1													
Ti					,484**					,639**	,482**	1													
Cr										,395*		,439*	1												
Mn												,399*		1											
Fe				-,438*	,573**							,628**	,434*	,495**	1										
Cu	-,478**	,377*				,493**	,477**										1								
Zn	-,804**	,631**		,819**		,762**	,924**		-,381*		,628**							1							
Br																			1						
Mo					-,379*					-,381*	,442*	-,463*									1				
In													-,440*					,440*			1				
Ba	-,757**	,473**		,745**		,694**	,925**				,813**						,393*	,849**		,465*		1			
La																							1		
Ta	-,497**			,372*		,548**	,645**			-,428*	,594**	-,442*						,599**		,757**		,693**		1	
Pt			,477**				,382*					-,432*								,595**		,418*		,621**	1

** . P = 0.01 (sarkana).

*. P = 0.05 (dzeltena).

Pīrsona korelācijas matrica (Brīvības ielas filtru projektīvais segums)

	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Br	Mo	In	Ba	La	Ta	Pt
C	1																								
O		1																							
F			1																						
Na				1																					
Mg					1																				
Al						1																			
Si							1																		
P								1																	
S									1																
Cl										1															
K											1														
Ca												1													
Ti													1												
Cr														1											
Mn															1										
Fe																1									
Cu																	1								
Zn																		1							
Br																			1						
Mo																				1					
In																					1				
Ba																						1			
La																							1		
Ta																								1	
Pt																									1

p = 0.01 (sarkans)

p = 0.05 (dzeltens)

Pīrsona korelācijas matrica (Brīvības ielas filtru atsevišķu daļiņu analīzes rezultāti)

	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Br	Mo	In	Ba	La	Ta	Pt	
C	1																									
O	-.708**	1																								
F	.256**	-.580**	1																							
Na		-.131*		1																						
Mg	-.294**	.371**	-.240**	-.132*	1																					
Al	-.411**	.365**	-.281**		-.133*	1																				
Si	-.431**	.334**	-.360**			.417**	1																			
P	.184**	-.201**						1																		
S									1																	
Cl		-.272**		.844**						1																
K	-.283**	.167**	-.182**			.489**	.457**				1															
Ca	-.266**	.243**	-.231**		.491**							1														
Ti													1													
Cr													.426**	1												
Mn									.154*						1											
Fe	-.187**		-.182**												.356**	1										
Cu	-.195**		-.152*													.611**	1									
Zn				.209**						.182**				.186**			.190**	1								
Br						-.155*		.170**						.205**					1							
Mo		-.253**	.214**					.253**												1						
In	-.176**					.244**	.148*				.395**			.178**								1				
Ba								.131*				.265**								.265**			1			
La			.158**					.150**	.141**													.193**	.513**	1		
Ta	-.290**	.170**	-.242**			.339**	.526**				.228**				.161**					.219**		.172**			1	
Pt			-.299**	.219**				-.219**		.243**		.198**	.249**		.309**				.408**						.303**	1

** P = 0.01 (sarkans).

* P = 0.05 (dzeltens).

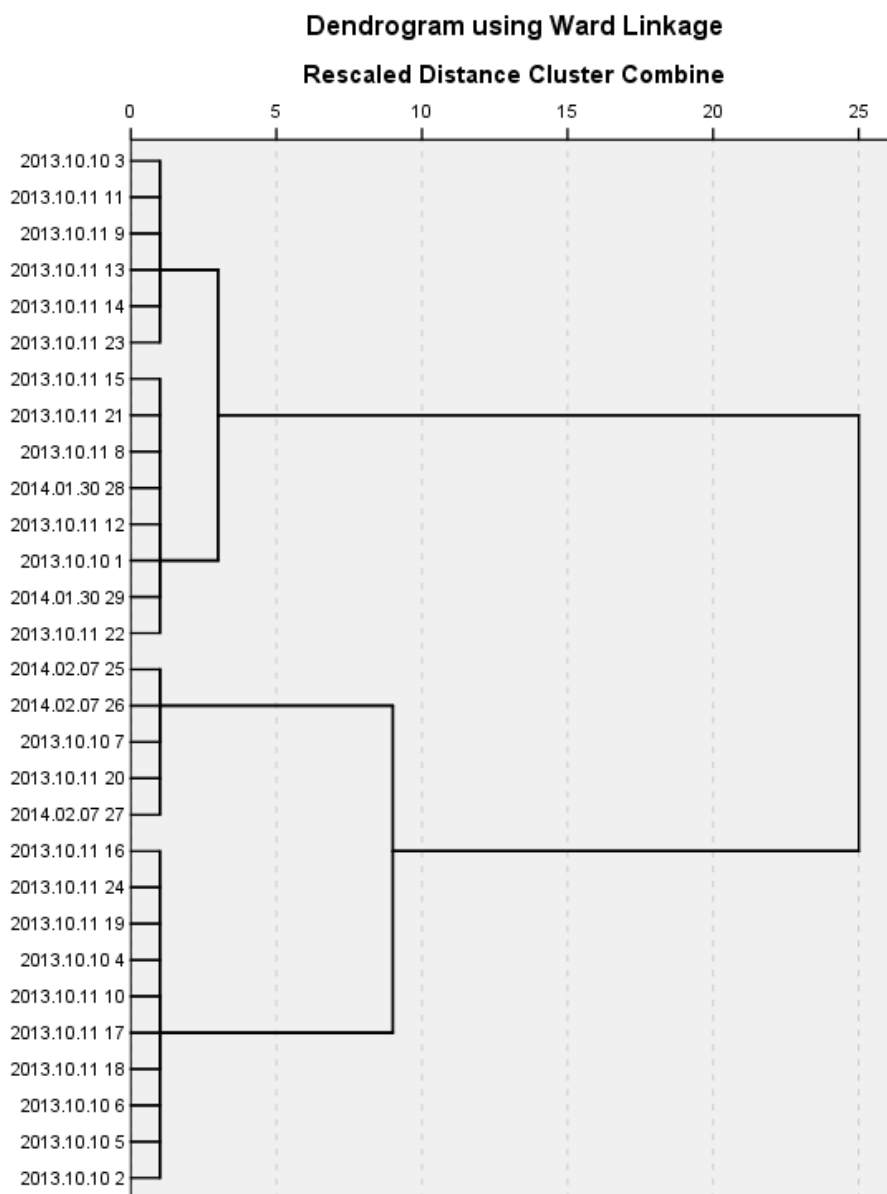
Pīrsona korelācijas matrica (Valdemāra ielas filtru atsevišķu daļiņu analīzes rezultāti)

	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Br	Mo	In	Ba	La	Ta	Pt
C	1																								
O	-.675**	1																							
F			1																						
Na	-.264**	-.251**		1																					
Mg	-.269**	.375**			1																				
Al	-.407**	.356**				1																			
Si	-.379**	.244**				.558**	1																		
P			.172*					1																	
S					-.142*	-.218**	-.251**		1																
Cl	-.215**	-.346**		.905**			-.141*			1															
K						.260**	.320**		.330**		1														
Ca	-.312**	.218**			.422**			.344**				1													
Ti	-.143*					.264**					.182**		1												
Cr		-.139*												1											
Mn	-.242**		.188**								.242**				1										
Fe	-.269**		.245**			-.178**				-.173**					.408**	1									
Cu	-.181*															.273**	1								
Zn	-.266**			.537**	-.181*		.196**			.340**		-.140*				-.156*		1							
Br	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Mo								.197**		.267**	.194**				.190**				*	1					
In						.217**	.173*			.232**		.245**							*		1				
Ba		-.178*				.442**				.257**							.362**	*				1			
La						.207**				.207**					.151*		.331**	*	.235**			.354**	1		
Ta	-.259**	.253**				.350**	.658**		-.232**	-.145*	.183**							*			.235**	.189**		1	
Pt								-.192**									.213*	*	.313**		.259**	.252**			1

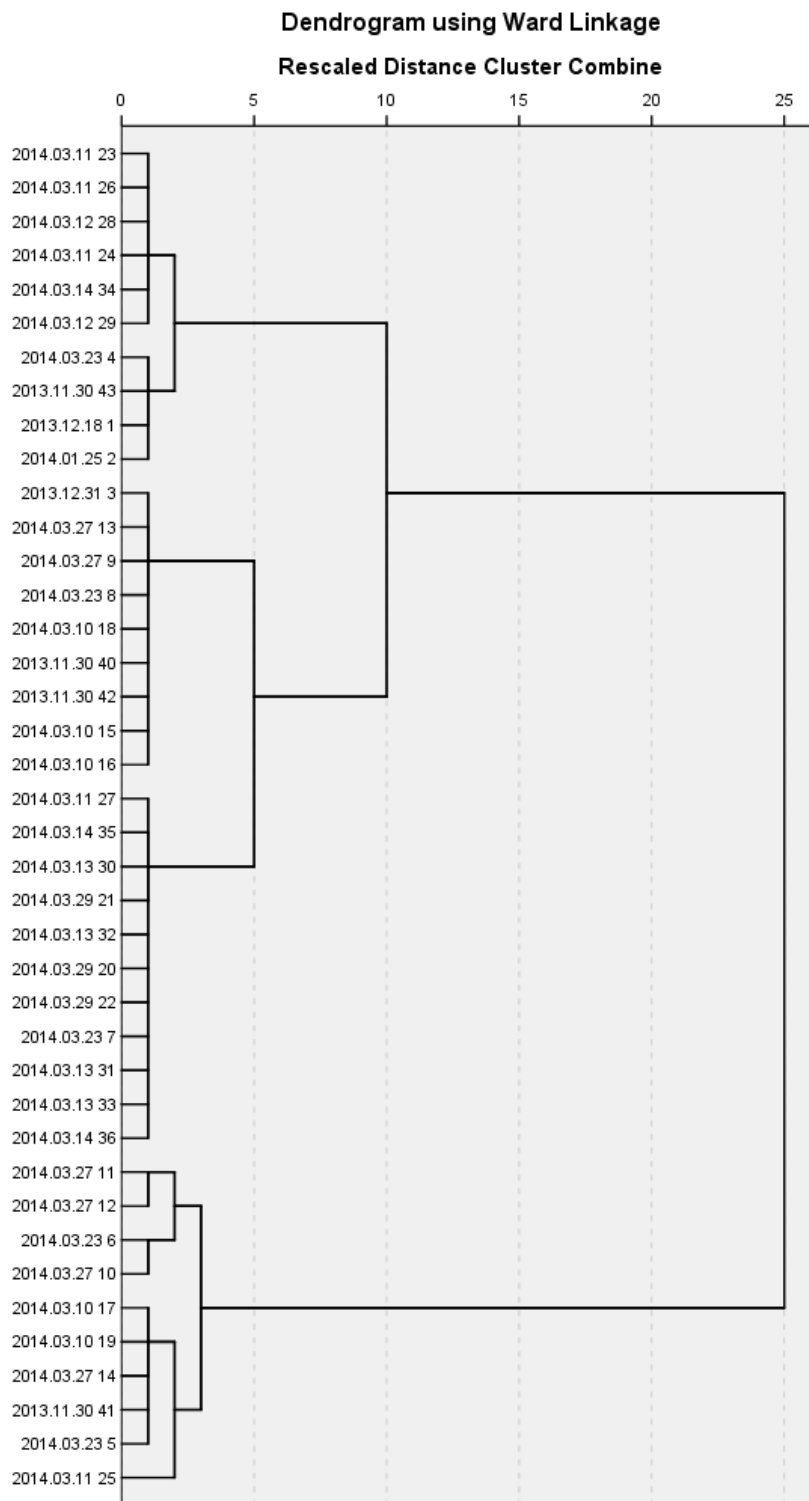
** P = 0.01 (sarkans)

* P = 0.05 (dzeltens)

Valdemāra iela (filtra segums)



Brīvības iela (filtra segums)



VARIABILITY OF PARTICULATE MATTER CONSTITUENTS IN URBAN STREET CANYON IN RIGA, LATVIA

Janis Bikshe¹, Iveta Steinberga¹, Janis Bikshe², Karlis Kundzins³, Janis Kleperis⁴

¹ Faculty of Geography and Earth Sciences, University of Latvia, Riga, Latvia

² Faculty of Engineering, Vidzeme University of Applied Sciences, Valmiera, Latvia

³ University of Latvia, Institute of Solid State Physics, Riga, Latvia

⁴ Housing and Environment Department, Riga City Council, Riga, Latvia

During the last decade air quality in Riga (Latvia) city centre has been quite stable and high exceeding EU and therefore local air quality limit values in terms of coarse particulate matter (PM₁₀) and nitrogen dioxide (NO₂). While NO₂ pollution sources and photochemistry is well known, PM₁₀ concentration levels are governed by anthropogenic source contribution, meteorological conditions, biogenic source specificity, presence of wide spectra precursors (ozone, volatile organic compounds, etc.) and local activities (e.g. street cleaning and sanding practice) as well. Although previous studies mostly were able to identify high concentration causes from meteorological and traffic intensity point of view, more detailed investigation of particulates are necessary to pinpoint the origin and lifecycle of PM₁₀. This research focuses on morphology and chemical specifications of PM₁₀ pollution in two street canyons where daily limit value of 50 µg/m³ is quite often exceeded, moreover in some cases concentration of 250 µg/m³ were detected. Detailed morphology and chemical investigation of particulate matter were conducted by using SEM-EDX for period October 1, 2013 – March 31, 2014.

Typical samples from days with high PM₁₀ concentrations and specific meteorological or traffic conditions were selected for SEM-EDX analysis. Results confirmed substantial traffic influence on PM concentrations because of abundance of soot in days where PM₁₀ limits were exceeded. Soot was characterized as single particle or conglomerate of soot particles with typical diameter of 40-50 nm. Samples from strong wind conditions in spring season consisted from considerable amount of soil/sand dust particles – result from street sanding in winter season. Dust particles are characterized as irregular to regular particles and likely to make sharp fractures, typical chemical elements in such particles are silicon, oxygen and aluminium as well as calcium, magnesium, carbon and in less extent, sodium and potassium. Lower contribution to PM's are coming from halite which can be observed in all seasons because of the origin from sea in sea salt form although more often halite was observed in winter-spring samples where halite is coming from streets where salts are scattered for snow melting purposes. Minor group of particulates are coming from biological sources – pollens, sections of leaves and plants characterized by abundance of carbon and smooth, patterned morphological parts.

According to results particulate matter in atmosphere could be characterized in classes depending on genealogy (source), morphology and composition. In order to identify and introduce any regulatory measures to improve air quality all characteristic classes should be consider. Above mentioned dominating classes could be: (1) soot particles; (2) secondary aerosols; (3) pollen; (4) pure metallic particles; (5) sea salt & soil erosion particles; (6) unidentified particles.

As most important and prevailing PM concentration group of particles, soot particle class was specified which corresponds up to 40% of particulates in street canyons in most adverse conditions although soil erosion particles in strong wind conditions has great influence as well. High pollution episodes analysis of PM shown that 80 % of daily limit exceedances occurs in day's without precipitation which indicates high intensity accumulation processes.

**APPLICATION OF SEM-EDX AND PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS
FOR PM₁₀ CHARACTERIZATION AND SOURCE APPORTIONMENT.
A STREET CANYON CASE STUDY**

Janis Jr Bikshe¹, Iveta Steinberga,¹ Janis Kleperis², Janis Bikshe³

¹University of Latvia, Faculty of Geography and Earth Sciences, 10 Alberta Street, Riga, LV-1010, Latvia;

²Housing and Environment Department, Riga City Council, 49/53 Brivibas Street, Riga, LV-1010;

³Vidzeme University of Applied Sciences, Faculty of Engineering, Cesu street 4, Valmiera, Latvia, LV4201

Email: janis.bikse@lu.lv

Abstract

Source apportionment of particulate matter within European studies has been investigated already since 1987, and several techniques such as positive matrix factorization and multi-variant analysis are well known and widely used. This paper covers several activities leading to pollution source identification and quantification such as conventional measurements of PM₁₀, use of SEM-EDX for qualitative and morphological analysis and Principal Component Analysis (PCA) for source quantification in street canyon. It has been identified that almost 50 % of particulates by volume originates from cars as primary exhaust emissions, moreover this type of source is responsible for 70 % of emissions in case of mass estimation; left 50 % of particulates originates from natural sources or semi-natural sources as erosion, re-suspension, salt/sand mixture usage for street sanding. Analysis of individual particles shows that almost all particles consist of 10 % of sea salt, 8-9 % of tyres and brakes abrasion.

Keywords: *PM₁₀, SEM-EDX, PCA, Source identification*

1. Introduction

Particulate matter (PM) has been an object of interest for scientists and overall society for almost 20 years; keeping in mind growing population, urbanization, intensive agricultural activities and recent achievements on human health assessment particulate matter pollution problem will be important in future and any solutions for action plans in order to decrease pollution recently should be introduced. The main reasons for particulate matter pollution level decreasing are connected with adverse influence on people's health. PM's can cause serious cardiovascular diseases as well as respiratory illnesses (Schwartz, 1994; Schwartz et al., 1996; Brook et al., 2010; Anderson et al., 2012), therefore it's important to keep PM levels low to limit adverse effects of them to inhabitant's health.

2. Materials and methodology

2.1. Site description

This research was conducted by analysing particulate matter in Riga which is capital of Latvia (North-East part of Europe). Riga is located next to the Baltic Sea – in the shore of the Gulf of Riga and the river Daugava, which is the largest river in Latvia. Population in Riga reaches 700 thousand residents and a large part of them is daily using communication ways through the city centre, which is an object of interest in this research because of the elevated particulate matter levels. PM filters were collected during high concentration episodes in the centre of city during the period of October 1, 2013 – March 31, 2014. Samples for the analysis were collected at two monitoring stations – urban traffic site Valdemara and urban traffic site Brivibas (see figure 2.1.1.). Both stations are located in the city centre, could be characterized as typical street canyons where high PM₁₀ pollution levels have been registered already for ten years (Municipality of Riga, 2013). In these streets typical daily traffic flow intensity is 25000 vehicles per day. Both streets are approximately 15 meters wide and flanked on both sides with about 22-30 m high buildings. Streets are parallel each other and they are oriented in the NE-SW direction (approx. 223 ° azimuth).



Figure 2.1.1. Location of air quality monitoring stations in Riga (Latvia)

2.2. PM sampling

PM sampling was done by OPSIS instrument SM200 Beta attenuation particulate monitor (gravimetric sampler) and Thermo ESM Andersen FH 62I-R instrument, which are automatic sampling methods. Instrument is equipped with PM₁₀/PM_{2.5} head, inlet intensity 2.3 m³/h at urban traffic site Valdemara and 1.0 m³/h at urban traffic site Brivibas, and mass measurement range 0-1000 µg/m³ (see figure 2.1.1.). PM samples were carried out for 1 hour and 24 hours resolution time according to CEN 1434-1 method with accuracy 0.5 µg/m³ for 24 h exposure time. A filter material used for particulate matter collection was Teflon tape at Valdemara street station and Teflon filters at Brivibas street.

2.2. PM mass characterization

PM fractional measurements (annual concentration for period 2008-2013) show that either on background and street urban level fraction of ultrafine (PM_{2.5}) particles determine pollution level; in average PM_{2.5} fraction at background level reaches 72 % (low: 63 %, high: 79 %), but at traffic site 70 % (low: 62 %, high: 74 %). Long-term changes (2003-2013) of PM concentrations show significant decrease in the middle of mentioned period, after that some stabilization occurs and unfortunately last year (2013) show slight growth leading to annual limit value exceeding at urban traffic sites (see Figure 2.2.1). PM concentration decrease at 2008 correspond with the economic crisis and highly correlate with the traffic density; afterwards high annual values could be more explained with growing occurrence of high pollution episodes where main role “players” are specific meteorological situations, non-effective street cleaning activities, e.g., open brushing are used instead of vacuum cleaning.

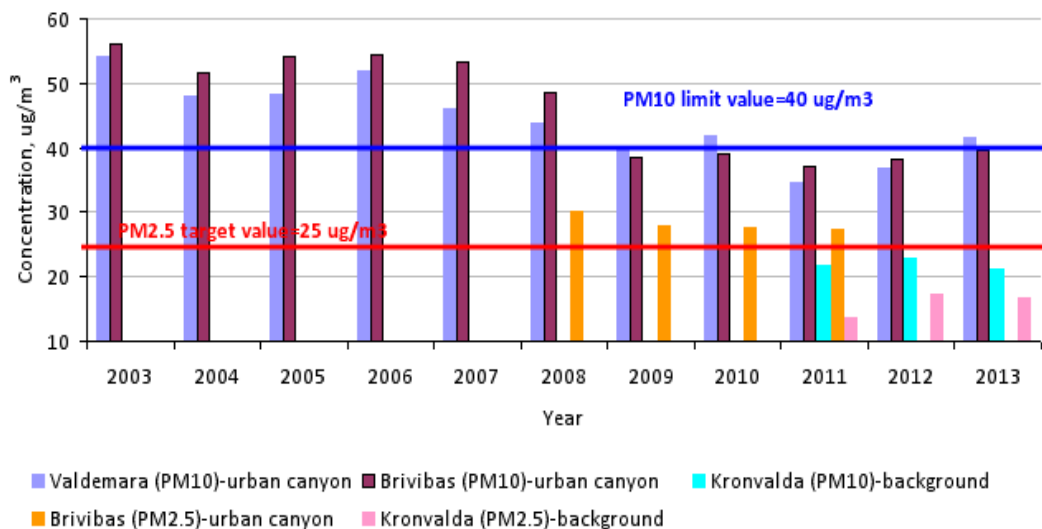


Figure 2.2.1. Long-term changes of particulate matter concentration in Riga (Latvia)

High variability of particulate matter has been detected within the study period (October, 2013-March, 2014). These variations closely correlate with meteorological parameters, e.g., in January 2014, higher concentrations were observed, caused by the intensive

pollution source contribution, low precipitation, and long dry periods. The above conditions lead to very high pollution episodes, the pollution level reaching $157 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (see Figure 2.2.2).

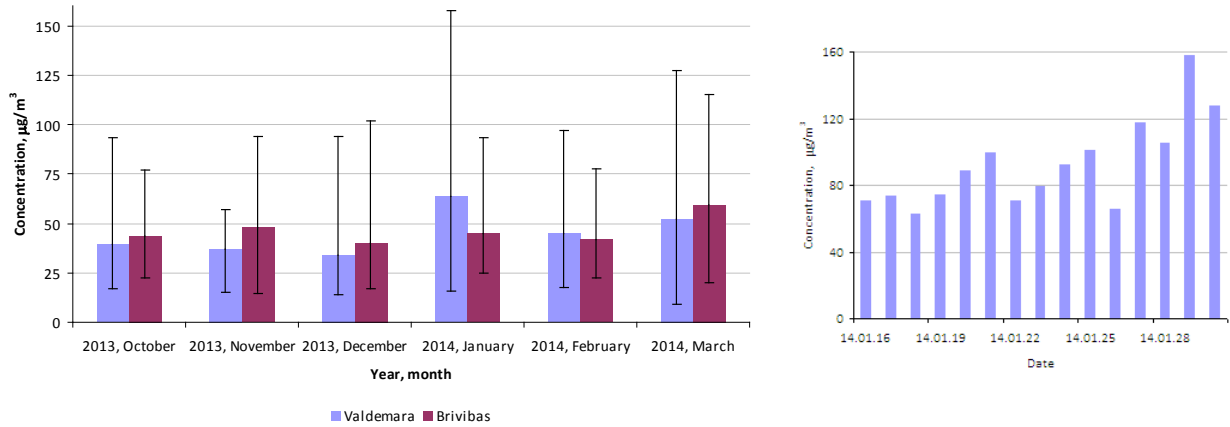


Figure 2.2.2. Monthly averages and variation levels of particulate matter in Riga (left side) and concentration increase at Valdemara Street due to specific meteorological parameters (right side)

Particulate matter concentration levels at ambient air usually are characterized by two indicators – annual average concentration and exceedances of daily limit concentration ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$). While annual average concentrations of particulate matter over the last years closely vary under or above limit value, daily limit values are exceeded 100 and more times every year (allowed number of exceedances is 35 times). Analysis of daily limit values show that typically exceedances of more than 35 times occurs already at the beginning of the year, e.g. at the urban both traffic stations (Brivibas and Valdemara) daily limit value already are exceeded at March (see figure 2.2.3.).

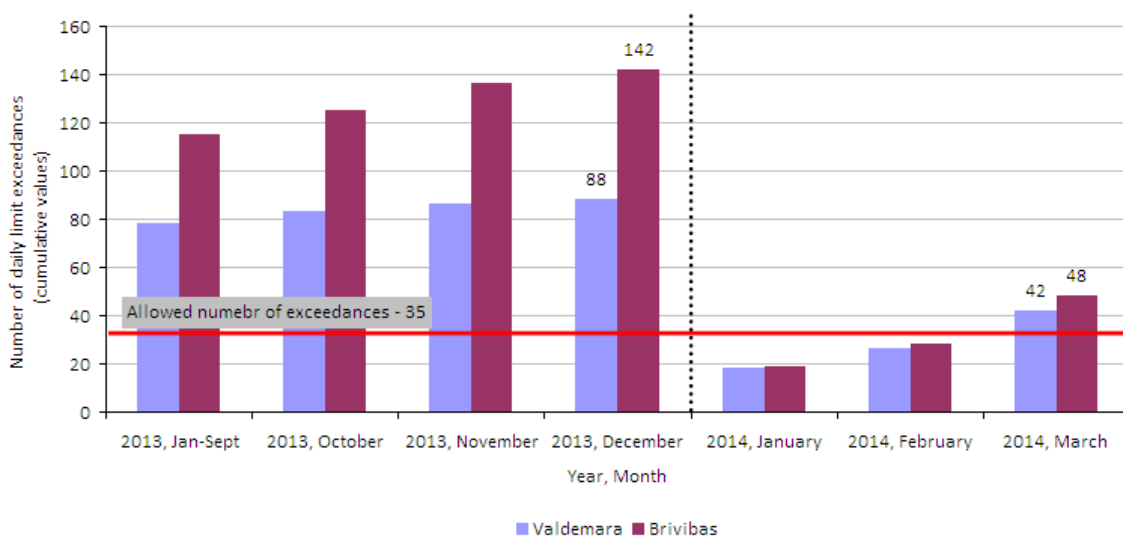


Figure 2.2.3 Number of exceedances of particulate matter daily limit value in Riga (Latvia)

2.3. Morphological description

Several source types of particulate matter were investigated during research. They vary in morphological characterization and elemental composition as well as in appearance frequency in filter. All particles were grouped according to their composition, morphology and potential emission source. It was possible to distinguish 6 major groups for observed particulates and they were classified in the following categories: soot, biogenic particles, soil dust, salt particles, metallic particles, spherical particles, and unknown particles. Sometimes grouping can be not as straightforward as it is in distinguishing between soil dust and metallic particles as metallic elements can be detected in both categories, but morphology then is the key for identification of the source (Wang et al., 2013).

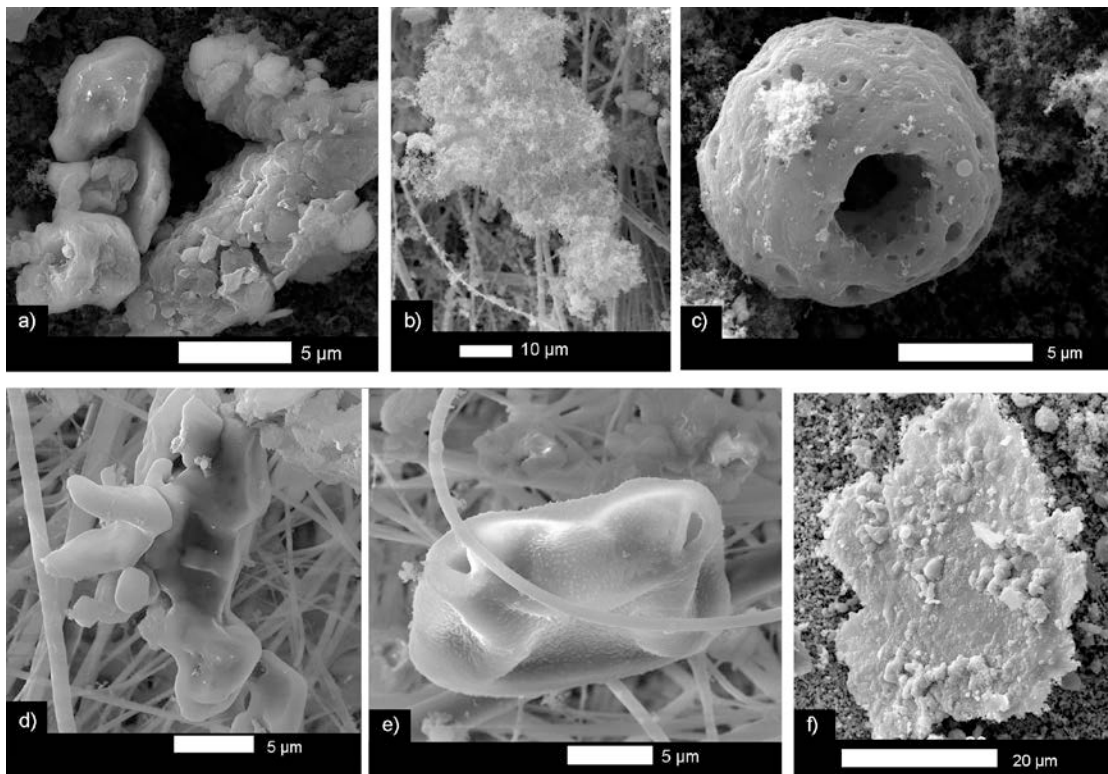


Figure 2.3.1. Typical particulates found in filters: (a) mineral matter, (b) soot, (c) fly ash particle, (d) salt particles, (e) biogenic material, (f) metallic particle

2.3.1. Fly ash particles and soot aggregates

Soot is a common product of incomplete combustion of hydrocarbons. In general, they are very small spherical particles with a diameter of 30-60 nanometres (see figure 2.3.1.b) (Shahid et al., 2013), but they rarely are also found as a single sphere – these spherical particles tend to create connected chains or even large conglomerates. Conglomerates

usually represent old soot and whereas soot chains and single soot spheres are interpreted as newly or fresh soot. Particles from combustion usually have common morphology – spherical shape. These spheres can be hollow or they can consist of several holes in sides which have been left by escaping gases during combustion (see figure 2.3.1.c). Spherical particles consist mainly of carbon, but other elements as S, Si, Fe, Ni etc. can be detected as well.

2.3.2. Mineral matter

Soil dust includes all particles coming originally from natural sources – rock fragments, sand and/or gravel constituents, clay and silt. They can arrive in city independently by wind from soil erosion or by cars as mud fragments, but they are also present in city with purpose – this includes soil dust from building activities, building erosion and street sanding in winter. Soil dust general characterization is their appearance – they look like rock fragments with sharp to smooth corners, all sides of soil dust fragment look similar and sometimes cleavage directional fracture can be visible (see figure 2.3.1.a) (Genga et al., 2012). Elemental composition includes Al, Si, O, K, Na, Ca, and Mg as main elements, but contribution from other elements can be present. Very common rock found in samples is dolomite as it is very common and widely distributed in Latvia and it is often used in road constructions and it may be present in sand mixture which is used for street sanding in winter.

2.3.3. Biogenic material

Biogenic particles are formed by living organisms – plants in general. They can be easily distinguished as they mainly consist of carbon and their morphology characterizes as smooth surface and visible symmetrical elements (see figure 2.3.1.e). Few great size biological particles have been investigated in filters with diameters larger than 10 µm in diameter – it's likely that their aerodynamically size is smaller as these large particles usually are flat on one dimension.

2.3.4. Salt particles

Salt particles or sodium chloride (NaCl) particles can be easily identified by its distinguishable composition although morphology can vary depending on its source. There are two sources for salt particles in Riga. The first source is sea salt particles naturally coming from Baltic Sea, and the second source is anthropogenic – salts coming from street sanding in winter time for snow and ice melting purpose. Natural sea salt can be observed in all seasons (Li et al., 2010) whereas anthropogenic salt particles are related to winter time when temperature tends to be below or close to 0°C. Naturally occurred sea salt particles forms well crystallized cubic shape while anthropogenic salts are more heterogeneous in morphology and they can be confused with soil dust if elemental composition isn't discussed (see figure 2.3.1.d).

2.3.5. Metallic particles

A metallic particle includes particles from anthropogenic sources, which include wearing of cars, emissions from welding processes and other anthropogenic sources where metallic particles are released. These particles can have sharp edges (see figure 2.3.1.f) as well as rounded; sometimes edges are smooth, melted looking. Usually these particles are small in size as their density is greater than other types of particulates. Commonly identified metallic elements include Fe, Al, Zn, Ti and Mn, although other metals can be found as well (Varrica et al., 2013).

2.3.6. Other/unknown particles

Unknown particles include particles with unknown source. These usually are small particles and therefore their elemental composition is more difficult to detect. Particles with unknown composition pattern are also added to this group.

2.4. SEM-EDX analysis

The particulate matter in this research were analysed by using SEM (Scanning Electron Microscopy) and EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) methods. LYRA3 XMU SEM equipment was used which was occupied by X-Max 50 mm² EDX analyser. SEM-EDX method has been widely used for investigation of sources of PM's (Morata et al., 2008; Lü et al., 2012; Pachauri et al., 2013). EDX elemental analyses were made for both – whole view field and for individual objects. In total 525 EDX analyses were made: 298 for urban traffic site Brivibas and 227 for urban traffic site Valdemara. Obtained elemental weight per cent results were used for interpretation of PM sources by analysing them by cluster analysis and PCA method (see section 3).

2.5. Chemical composition

Chemical composition data obtained from SEM-EDX analysis are analysed by different statistical analysis methods, such as simple correlation where relationships between chemical element pairs were explained by Pearson correlation coefficient (at $p = 0.05$ and $p = 0.01$), cluster analysis and principal component analysis (PCA) method. Element occurrence data are used to construct the dendrogram by means of the clustering method of Ward's algorithm (Hierarchical Clustering Analysis) using squared Euclidean distance as distance measure method. Clustering was performed from different points of view, depending on the exact date and chemical composition by IBM SPSS Statistics (ver. 22). In order to identify main chemical components, their groups and intra-species variations multivariate data analysis such as PCA is used (PC-ORD 5.10 software), cross-products matrix is built based on correlation, scores for matrix evaluated on distance-based biplot.

3. Results and discussion

All statistically analysed filters were divided in 4 main groups: (1) elemental distribution of chemicals on filters collected at urban traffic site Brivibas ($n = 53$); (2) elemental

distribution of chemicals on filter type collected at urban traffic site Valdemara (n = 28); (3) elemental distribution of chemicals on surface of specific particulates collected at urban traffic site Brivibas (n = 245); (4) elemental distribution of chemicals on surface of specific particulates collected at urban traffic site Valdemara (n = 199).

3.1. Correlation and Clyster analysis

Highest statistically significant correlation ($p=0.01$) was identified between species of natural or mineral origin – Al, Si, K, Na, Cl, Ca, Mg, most significant and closest pairs are Na-Cl (Pearson correlation coefficient 0.973) expressing sea salt and street sanding effect; Ca-Mg (Pearson correlation coefficient 0.963) showing occurrence of carbonates or particularly dolomite particles at air. Full correlation matrix for urban street traffic site Brivibas is given at figure 3.1.1.

	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Br	Mo	In	Ba	La	Ta	Pt
C	1																								
O		1																							
F			1																						
Na				1																					
Mg					1																				
Al						1																			
Si							1																		
P								1																	
S									1																
Cl										1															
K											1														
Ca												1													
Ti													1												
Cr														1											
Mn															1										
Fe																1									
Cu																	1								
Zn																		1							
Br																			1						
Mo																				1					
In																					1				
Ba																						1			
La																							1		
Ta																								1	
Pt																									1

Figure 2.2.3. Correlation matrix of particulate mater chemical species at urban traffic site Brivibas (red indication $p = 0.01$; yellow indication $p = 0.05$); n = 53; October 1, 2013 – March, 31, 2014.

Comparing to other urban traffic site Valdemara correlation of the elements for elemental distribution cases are the same; as expected, a different situation occurs in case of a specific particle analysis, where elemental distribution are mainly dependent on particle origin.

Clyster analysis of chemical species within different filters and particles shows some indicative tendencies:

- (1) chemical species have some temporal variations within week period; particulates could be classified depending of the day of the week, e.g. all Fridays are the same variation of chemical species;
- (2) in some cases above mentioned tendency could be explained by PM mass concentration, but not always.

3.3. Source apportionment from PCA

A PCA method, which is one of the most widely used (Belis et al., 2013) for particulate matter analysis, shows dominating groups of chemical elements allowing explaining chemical species in the atmosphere. In general, better results of PCA were obtained for full filter material coverage analysis recognizing 3 main axes. As an example analysis of urban traffic site elemental data shows that there are:

- a) 1st axis (25 % of variance) consisting of following elements - O, Na, Mg, Al, Si, Cl, Ca, Fe, Zn, which could be mainly explained by natural origin;
- b) 2nd axis (15 % of variance) consisting of following elements - O, Na, Si, K, Cl, Fe, which could be mainly explained by natural origin as well, but differently from 1st axis chemical compounds are different;
- c) 3rd axis (10 % of variance) with lower significance level ($p = 0.05$) consisting of following elements - Al, Ba, Fe, Si.

In all cases, very strong dependency and impact of NaCl was identified; unfortunately it is not possible to distinguish differences between natural sea salt episodes and street sanding activities. Graphical representation of PCA is given in figure 3.3.1.

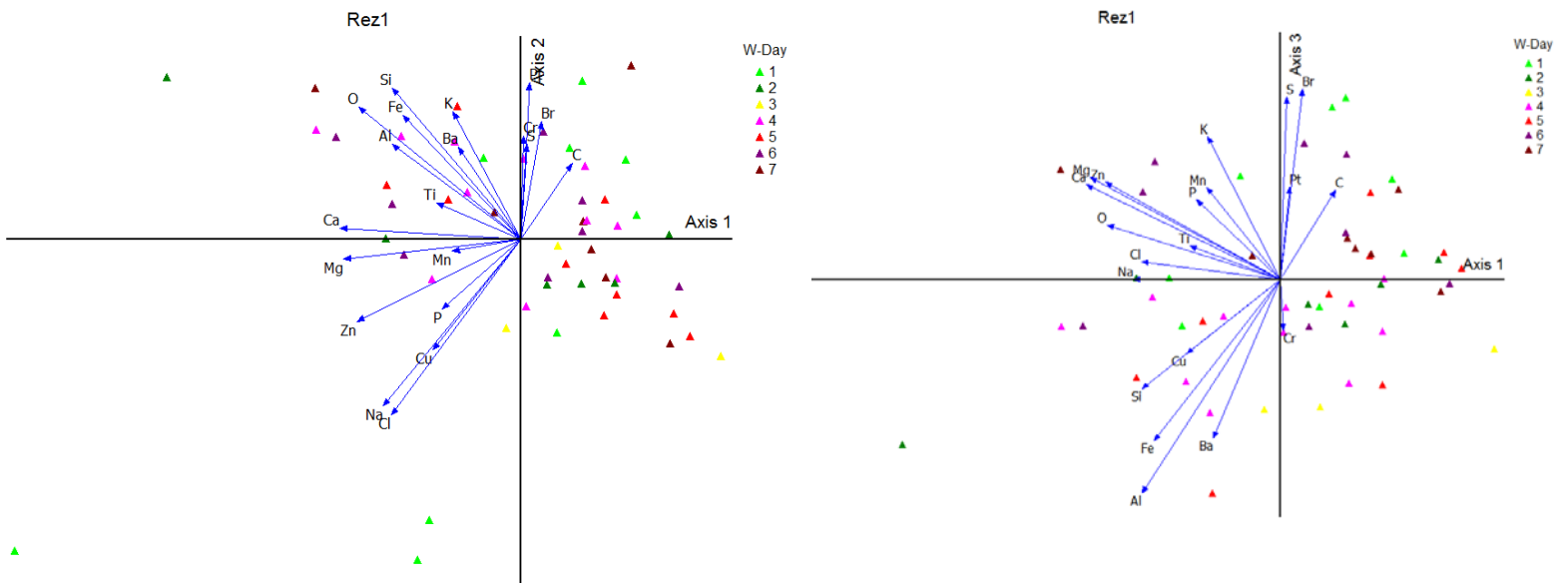


Figure 3.3.1. PCA results of SEM-EDX results from urban traffic site Brivibas.

4. Main conclusions

- (1) due to specific meteorological parameters and according to the cluster analysis, temporal variation of PM overall are the same week-to-week; highest PM concentrations occurs from Thursday to Saturday and chemical composition at exact periods are very close; such similarities occurs due to intensive PM accumulation processes and indicates leading source contribution;
- (2) about 50-60 % of PM on urban street level could be explained by specific source ; moreover about 40 % of total PM are of natural origin (including sea salt, street sanding and resuspension);
- (3) about 50 % of PM pollution at urban street level could be associated with traffic exhaust emissions and classified as soot; from mass fraction point of view these are 70 % of pollution level;
- (4) about 8 – 9 % of particulate matter pollution possible to associate with abrasion processes;
- (5) impact analysis of specific meteorological parameters identifies most important parameters in case of PM pollution – wind speed, relative humidity and precipitation (absence and/or intensity).

Acknowledgements

This work is supported by the Riga City Council (project No. DMV-14-117-lī 2014)

References

Anderson, J.O., Thundiyil, J.G. & Stolbach, A. (2012). Clearing the air: a review of the effects of particulate matter air pollution on human health. *Journal of medical toxicology: official journal of the American College of Medical Toxicology*, 8(2), pp.166–75;

Belis, C., A., Karagulian, F., Larsen, B., R., Hopke, P., K. (2013) Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. *Atmospheric Environment*, 69, 94-108.

Brook, R.D. et al. (2010). Particulate matter air pollution and cardiovascular disease: An update to the scientific statement from the American Heart Association. *Circulation*, 121(21), 2331–78;

Genga, A. et al. (2012). SEM-EDS investigation on PM₁₀ data collected in Central Italy: Principal Component Analysis and Hierarchical Cluster Analysis. *Chemistry Central journal*, 6 (2), S3;

Li, W., Shao, L., Wang, Z., Shen, R., Yang, S., Tang, U. (2010). Size, composition, and mixing state of individual aerosol particles in a South China coastal city. *Journal of Environmental Sciences*, 22(4), 561–569;

Lü, S. et al. (2012). Size distribution of chemical elements and their source apportionment in ambient coarse, fine, and ultrafine particles in Shanghai urban summer atmosphere. *Journal of Environmental Sciences* 24, 882–890;

Morata, D., Polve, M., Valdes, A., Belmar, M., Dinator, I., Silva, M., Leiva, M.A., Aigouy, T., Morales, J.R. (2008). Characterisation of aerosol from Santiago, Chile: an integrated PIXE–SEM–EDX study. *Environmental Geology*, 56, 81–95;

Municipality of Riga. (2013). “Research on technology for detection of particulate matter morphology and composition and development of methodology for sampling particulates in the air monitoring stations of Riga and ambient air”. Report of the research available at <http://mvd.riga.lv/lv/vide/gaiss/>

Pachauri, T., Singla, V., Satsangi, A., Lakhani, A., Kumari, K.M. (2013). SEM-EDX Characterization of Individual Coarse Particles in Agra, India. *Aerosol and Air Quality Research*, 13, 523–536;

Schwartz, J. (1994). Total suspended particulate matter and daily mortality in Cincinnati, Ohio. *Environ Health Perspect*, 102, 186–189;

Schwartz, J, Dockery, DW, Neas, LM. (1996). Is daily mortality associated specifically with fine particles? *Journal of the Air & Waste Management Association*, 46, 927–939;

Shahid, M. A. K., Awan, M. S., Hussain, K., Sabir, R. (2013). Scanning and transmission electron microscopical and dynamical characterization of soot coated solid aerosols. *Peak Journal of Physical and Environmental Science Research*, 1, 1-11.

Varrica, D., Bardelli, F., Dongarrà, G. & Tamburo, E. (2013). Speciation of Sb in airborne particulate matter, vehicle brake linings, and brake pad wear residues. *Atmospheric Environment*, 64, 18–24;

Wang, J., Hu, Z., Chen, Y., Chen, Z. & Xu, S. (2013). Contamination characteristics and possible sources of PM10 and PM2.5 in different functional areas of Shanghai, China. *Atmospheric Environment*, 68, 221–229;