

Atskaite projektam

**„PĒTĪJUMS PAR TEHNOLOĢIJĀM PUTEKĻU SMALKO DAĻIŅU
SASTĀVA UN MORFOLOĢIJAS NOTEIKŠANAI UN METODES
IZSTRĀDE PUTEKĻU PARAUGU SAVĀKŠANAI RĪGAS GAISA
MONITORINGA STACIJĀS UN ATKLĀTĀ VIDĒ”**

(Rīgas Vides fonda projekts.

Līgums Nr. DMV-13-248-lī 2013.gada 23. maijā)

Projekta autors:

SIA „Vidzemes Elektrotehnikas Fabrika”

Rīga, 2013. gada jūlijs

Saturs

Ievads.....	4
1. Putekļu cieto daļiņu raksturojums	6
1.1. Putekļu cietās daļiņas un gaisa kvalitātes normatīvi.....	6
1.2. Putekļu cieto daļiņu ietekme uz veselību.....	7
2. Rīgas gaisa monitoringa tīkls un tajā izmantotie PM analizatori	12
2.1. Rīgas gaisa kvalitātes monitoringa tīkls.....	12
2.2. Rīgas Domes un LVĢMC GMS aerosolu analizatori.....	15
2.2.1. Monitoringa stacija Valdemāra ielā.	15
2.2.2. PM monitoringa stacija Brīvības ielā un LVĢMC gaisa monitoringa stacijās ..	18
2.2.3. Pašreiz izmantoto mēraparātu priekšrocības un trūkumi.....	19
3. Metodes un tehnoloģijas putekļu smalko daļiņu sastāva un morfoloģijas noteikšanai	20
3.1. SEM-EDS.....	20
3.2. ICP-MS	20
3.3. Matemātiski statistiskās metodes	21
4. Izstrādātās metodes apraksts putekļu paraugu savākšanai Rīgas GMS un atklātā vidē	23
4.1. Putekļu paraugu ievākšana GMS Valdemāra ielā 18.....	23
4.2. Putekļu paraugu ievākšana GMS Brīvības ielā 73.....	24
4.3. Putekļu paraugu ievākšana atklātā vidē	25
5. Putekļu cieto daļiņu kompleksa statistiskā analīze.....	28
5.1. PM atkarība no autotransporta un meteoroloģiskajiem apstākļiem	29
5.2. Kompleksa PM, smago metālu, PAH un gāzveida vielu statistiskā analīze.....	31
5.3. Putekļu cieto daļiņu SEM-EDS spektru statistikā apstrāde	36
6. Putekļu cieto daļiņu sastāva un morfoloģijas analīze ar SEM-EDS.....	42
6.1. Tipisko putekļu daļiņu sastāva un morfoloģiskā analīze	42
6.1.1. Aluminosilikātu daļiņas.....	42
6.1.2. Karbonātu minerālu daļiņas.....	43
6.1.3. Nātrija hlorīda sāļi	45
6.1.4. Kvēpi	46
6.1.5. Bioloģiskas izcelsmes daļiņas	46
6.1.6. Sfēriskās daļiņas	47
6.1.7. Metāliskas daļiņas	47
6.1.8. Dažādas nezināmas izcelsmes daļiņas.....	48
6.1.9. Apkurei raksturīgas daļiņas	48
6.2. Putekļu cieto daļiņu SEM attēlu analīze izlases paraugiem.....	49
6.2.1. Cieto daļiņu analīze Rīgas centra ielu gaisa paraugiem	49
6.2.2. Cieto daļiņu analīze paraugiem no apkārtējās vides Rīgā.....	55
Secinājumi un ierosinājumi	57
Izmantotās literatūras saraksts	61
Pielikumi.....	66

Tekstā lietotie apzīmējumi

EDS vai EDX – izkliedēto rentgenstaru enerģijas spektroskopija (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy* – angļu val) elementu sastāva noteikšanai

GMS – gaisa monitoringa stacija(s)

SEM – skenējošais elektronu mikroskops

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

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

PM₁₀ – putekļu cietās daļiņas ar izmēriem mazākiem par 10 μm

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

PM₁ – putekļu cietās daļiņas ar izmēriem mazākiem par 1 μm

HCA - hierarhiskā klāsteranalīze (*Hierarchical cluster analysis* – angļu val.)

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

Ievads

Gaisa sastāvā esošās putekļu cietās daļiņas zinātnieki konstatēja jau pirms vairākiem gadu desmitiem, bet pastiprināta uzmanība tām tika pievērsta salīdzinoši nesen – tikai sākot ar 1990. gadiem, kad atklājās to lielā negatīva ietekme uz cilvēku veselību pat pie nelielām to koncentrācijām (Zereini & Wiseman, 2010). Šīs daļiņas būtībā ir atmosfēras aerosols, ko veido dažāda izmēra cietas daļiņas un/vai pilieni.

No gaisa kvalitātes viedokļa būtiski ir divi to raksturlielumi: izmērs un ķīmiskais sastāvs. Tāpēc to apzīmējumam tiek lietots saīsinājums PM (no angļu valodas – „particulate matter”), izmēra raksturošanai lietojot indeksu. Piemēram, PM₁₀ nozīmē, ka tās ir daļiņas, kuru aerodinamiskais diametrs ir mazāks par 10 μm. Ir noskaidrots (WHO, 2005a) ka daļiņas, kuru diametrs ir lielāks par 10 μm, spēj nonākt tikai līdz plaušu augšējai daļai, taču mazākās – it īpaši PM_{2,5} un PM_{1,0}, spēj dziļi iespiesties plaušās, izraisot dažādas plaušu slimības, it sevišķi bērniem.

Pasaules Veselības organizācijas izstrādātās vadlīnijas ir galvenais tiesiskais pamats gaisa kvalitātes normatīviem putekļiem, kas minēti pirmajā apakšdirektīvā (1999/30/EC). Kopš šīs direktīvas ieviešanas liela daļa pētījumu tiek veikti, lai pēc iespējas detalizētāk saprastu saikni starp PM koncentrācijām un cilvēku veselību. Arvien jauni pētījumi pierādījuši, ka augsts PM piesārņojuma līmenis var cilvēku dzīves ilgumu samazināt vismaz par dažiem mēnešiem (Eiropas vidējais rādītājs ir 9-12 mēneši, visā populācijā vidēji), kā arī veicina sirds-asinsvadu un plaušu saslimstību. Bez tam, konstatēta vispārīga saikne starp putekļu piesārņojuma līmeni un apakšējo elpošanas ceļu saslimstību un plaušu funkcionāliem traucējumiem bērniem, hroniski obstruktīvām plaušu slimībām (HOPS) un plaušu funkcionāliem traucējumiem pieaugušajiem, kā arī konstatēts, ka dīzeļdzinēju izplūdes gāzes pastiprina siena drudzi pilsētniekiem. Lielākajā daļā epidemioloģisko pētījumu līdz šim nav bijis iespējams identificēt PM koncentrācijas, kuras neietekmētu cilvēku veselību, bez tam, jāatceras, ka lielā populācijā vienmēr būs indivīdu kopums, kuri pret noteiktu piesārņojuma līmeni būs jutīgāki (Second Position ..., 2004).

Rīgas centra ielās kopš PM mērījumu uzsākšanas 2001. gadā regulāri tiek pārsniegtas putekļu PM₁₀ vidējās diennakts robežlieluma koncentrācijas (50 μg/m³). Rīgas domei 2003. gadā uzsākot gaisa piesārņojuma mērījumus Brīvības un Kr. Valdemāra ielās, sakrāts ievērojams datu materiāls, no kura redzams, ka pieļaujama robežlieluma pārsniegumu dienu skaits gadā - 35 dienas, tiek regulāri pārsniegts kopš 2005. gada (LVGMC gada pārskati). Lai Rīga spētu izpildīt gaisa kvalitātes normatīvus, ir nepieciešams samazināt dienu skaitu, kad tiek pārsniegts PM₁₀ robežlielums.

Līdz šim 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) ir veikti epizodiski, analizējot datus pārsvarā no viena analizatora ierobežotā laika periodā, vai izmantojot nepilnīgu informāciju analīžu veikšanai, līdz ar to minētie pētījumi nespēj pilnībā izskaidrot augsto PM₁₀ koncentrāciju cēloņus, atklājot galvenos putekļu piesārņojuma emisijas avotus. Līdz šim nav veikti detalizēti pētījumi attiecībā uz putekļu emisijas avotu pienesumu pilsētas centra ielās, tādēļ ir grūti spriest par to, tieši kurš emisijas avots ir atbildīgs par lielo gaisa piesārņojumu ar putekļiem. Līdz ar to nav iespējams veikt darbības „vainīgā” emisijas avota ietekmes mazināšanai, tādējādi uzlabojot Rīgas gaisa kvalitāti.

Lai konstatētu potenciālo emisijas avotu putekļu devumu gaisa kvalitātes pasliktināšanā, ir vajadzīga padziļināta emisijas avotu izmešu (putekļu cieto daļiņu) ķīmiskā un morfoloģiskā analīze, lai būtu iespējams tos identificēt pēc raksturīgām īpašībām, kas attiecīgi ļautu atpazīt šī emisijas avota izmešus jebkurā vietā pilsētā. Minētā analīze spētu sniegt informāciju, pēc kuras, veicot rūpīgu putekļu analīzi pilsētas centrālajās ielās, monitoringa stacijās un citviet pilsētā, būtu iespējams konstatēt to emisijas avotu, kas ir atbildīgs par putekļu piesārņojumu katrā konkrētajā vietā.

Projekts „Pētījums par tehnoloģijām putekļu smalko daļiņu sastāva un morfoloģijas noteikšanai un metodes izstrāde putekļu paraugu savākšanai Rīgas gaisa monitoringa stacijās un atklātā vidē” (turpmāk tekstā – pētījums) sniedz daudzpusīgu informāciju par emisijas avotu radītajiem putekļiem, gaisa sastāvu dažādās vietās Rīgā, kā arī analīzi par putekļu morfoloģiju, to ķīmisko sastāvu, piesārņojuma ar putekļiem atkarību no meteoroloģiskajiem apstākļiem un transporta plūsmas. Pētījums norisinājās 2013. gada jūnijā un jūlijā, kura laikā iegūti darbā analizētie gaisa paraugi, kā arī izmantoti darba autoru rīcībā esošie iepriekš ievāktie gaisa paraugi. Iegūtie rezultāti ļauj izdarīt secinājumus par dažādu emisijas avotu ietekmi uz Rīgas gaisa piesārņojumu ar putekļu daļiņām, kā arī citu faktoru ietekmi uz piesārņojumu.

Pētījuma rezultāti ir apkopoti secinājumu nodaļā, kā arī šī pētījuma izpildes ietvaros ir izstrādāti divi zinātniskie raksti, no kuriem pirmais ar nosaukumu „Evaluation of Local Scale PM Pollution Levels in Typical Street Canyon in Riga” jau ir iesniegts un pieņemts publicēšanai starptautiskā zinātniskā žurnāla *Journal of Environmental Protection* 2013. gada septembra numurā, bet otrs zinātniskais raksts „Source Apportionment Analysis in PM samples by Using SEM-EDX, PCA and Hierarchical Cluster Analysis Approach” ir sagatavots iesniegšanai starptautiskam zinātniskam žurnālam. Abi izstrādātie zinātniskie raksti ir pievienoti šī pētījuma pielikumos. Pētījumā analīzēm izmantotās dažādu putekļu paraugu skenējošā elektronu mikroskopa bildes atrodamas šī pētījuma kompaktdiska pielikumā.

1. Putekļu cieto daļiņu raksturojums

1.1. Putekļu cietās daļiņas un gaisa kvalitātes normatīvi

Par putekļu cietām daļiņām sauc smalkākās atmosfērā sastopamās daļiņas, kuru izmēri ir mazāki par 10 μm diametrā, un kuras tiecas uzturēties gaisa suspensijā (Hocking, 2005). Aerosoli rodas gan dabiskos procesos, gan cilvēku ietekmes dēļ. Pie dabiskajiem procesiem pieskaitāma augsnes erozija, stiprs vējš, vulkānu izvirdumi, sālūdens iztvaikošana no jūras virsmas, mežu un kūlas ugunsgrēki. Vislielāko ietekmi uz gaisa piesārņošanu ar aerosoliem rada cilvēku darbības rezultāts, pie kā pieskaitāms transports (nepilnīgi sadegusi degviela, transporta un brauktuves dilšana), enerģijas ieguve, lauksaimniecība, kalnrūpniecība, celtniecības materiālu ražošana, atkritumu (lapu, zaru) dedzināšana, metināšana u.c.

Daļiņu izmērs un ķīmiskais sastāvs ir atkarīgs ne tikai no piesārņojošo vielu emisijām, bet arī no atmosfērā notiekošajiem dabiskajiem procesiem. Tāpēc, plānojot rīcību šī piesārņotāja samazināšanai, svarīgi ir izvērtēt gan tā rašanās avotus, gan to relatīvo īpatsvaru kopējā piesārņojuma radīšanā. Gaisā suspendētās daļiņas rodas gan tiešu emisiju ceļā, gan sekundāri. Tiešās emisijas rada tādi avoti kā transportlīdzekļi, ražošana un enerģijas ieguve, sadedzinot kurināmo. Sekundārās daļiņas rodas, savstarpēji reaģējot t.s. prekursoru gāzēm (SO_x , NO_x , gaistošie organiskie savienojumi). Piemēram, kurināmā sadegšanas procesā atmosfērā tiek izvadītas tādas gāzes kā SO_2 un NO_2 . SO_2 oksidējas, veidojot sērskābi H_2SO_3 kas savukārt, neitralizējoties ar NH_3 , veido amonija sulfātu. Līdzīgi NO_2 oksidējas par HNO_3 , kurš, reaģējot ar NH_3 , veido NH_4NO_3 .

Gaisa kvalitātes normatīvi Latvijā pilnībā saskaņoti ar Eiropas Savienības gaisa struktūrdirektīvu un tās apakšdirektīvām, kas atspoguļoti 2009. gada 3. novembra LR Ministru kabineta Noteikumos Nr. 1290 "Noteikumi par gaisa kvalitāti" (1.1. tabula). Slāpekļa dioksīda gada vidējai koncentrācijai ES pēc Latvijas lūguma 2011.g. iedeva pielaidi 25%, skaitot no 2011.g., kas jāsamazina līdz nullei 2015. gadā.

Cietajām daļiņām PM_{10} ir noteikti divi robežlielumi:

- (1) diennakts periodam – 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (šo robežlielumu atļauts pārsniegt 35 reizes gadā);
- (2) gada periodam - 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Sīkākajām $\text{PM}_{2,5}$ daļiņām noteikts ekspozīcijas koncentrācijas mērķlielums – 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (vidējā vērtība no trīs kalendāra gados ik pēc gada aprēķinātām koncentrāciju vidējām vērtībām visās paraugu ņemšanas vietās, kas stāsies spēkā ar 2015.gada 1. janvāri) un gada robežlielums cilvēka veselības aizsardzībai 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, kas stājas spēkā ar 2010.gada 1. janvāri. Atbilstoši pašreizējai likumdošanai 2013. gadā plānots pārskatīt 2. posma nākotnes gada robežlielumu $\text{PM}_{2,5}$ (20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), kuram būtu jāstājas spēkā 2020.gada 1.janvārī. Minētie cieto daļiņu robežlielumi tiek izstrādāti un noteikti, pamatojoties uz Pasaules Veselības Organizācijas (PVO, angļu valodā – World Health Organization, WHO) pētījumiem, kura sākotnēji rekomendēja noteikt šādus stingrākus robežlielumus:

- PM_{10} gada robežlielums – 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- PM_{10} diennakts vidējais robežlielums – 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- $\text{PM}_{2,5}$ gada robežlielums – 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- $\text{PM}_{2,5}$ diennakts vidējais robežlielums – 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Gaisa kvalitātes normatīvi piesārņojošām vielām atbilstoši 2009. gada 3. novembra LR Ministru kabineta Noteikumiem Nr. 1290 "Noteikumi par gaisa kvalitāti."

Laika intervāls	SO ₂ , μg/m ³	NO ₂ , μg/m ³	O ₃ , μg/m ³	CO, μg/m ³	Cietās daļiņas PM ₁₀ , μg/m ³	Cietās daļiņas PM _{2,5} , μg/m ³	Benzols, μg/m ³	Toluols μg/m ³	Formaldehīds, μg/m ³
30 min normatīvs	-	-	-	-	-	-	-	-	100
1 h normatīvs	350 ne vairāk kā 24 reizes	200 ne vairāk kā 18 reizes gadā	-	-	-	-	-	-	-
8 h normatīvs	-	-	120 ne vairāk kā 25 dienas vidēji 3 gadu periodā	10 000	-	-	-	-	-
24 h normatīvs	125 ne vairāk kā 3 reizes gadā	-	-	-	50 ne vairāk kā 35 reizes gadā	-	-	-	-
1 nedēļa	-	-	-	-	-	-	-	260	-
Gada normatīvs	20 (ziemas sezonā)	40 Pielaiide 8 μg/m ³ , kas jāsamazina līdz 0 01.01.2015	-	-	40	25	5	-	-

1.2. Putekļu cieto daļiņu ietekme uz veselību

Atsevišķu industriālu putekļu piesārņojuma nopietnais kaitējums veselībai ir apzināts jau pēdējos 200 gados, bet tikai pēdējos 20 gadus ir noskaidrota arī nelielu putekļu koncentrāciju ietekme uz veselību apkārtējā vidē. Ir pietiekami plašs pētījumu loks par silīcija saturošu un ogļu putekļu ietekmi uz veselību darba vidē. Ietekmes uz veselību novērtēšanai tiek izmantotas dažādas metodes, rezultātu izvērtēšana parasti notiek 3 līmeņos (Literature Review, 2007; Zereini & Wiseman, 2010):

- (1) uzņemtās komponentes masas novērtēšana;
- (2) komponentes ķīmiskā un mineraloģiskā sastāva novērtējums;
- (3) toksikoloģiskā analīze un epidemioloģiskie pētījumi noteiktā populācijas grupā.

Neskatoties uz daudzskaitlīgajiem un lielajiem pētījumiem, pašlaik nav iespējams identificēt cēloņsakarības starp PM atsevišķu komponentu koncentrācijām un ietekmi uz veselību. Putekļu sastāvs raksturo to toksicitāti un tas saistāms ar tajos esošo metālu, PAH, citu organisko komponentu, endotoksīnu sastāvu un daudzumu, kā arī, īpaši nozīme ir daļiņu izmēram. Atsevišķos epidemioloģisko pētījumos konstatēts, ka saslimstība ir saistīta ar emisijas avotu skaitu, jo īpaši automašīnu un ogļu sadedzināšanas iekārtu gadījumā (Second Position, 2004).

Pēdējo 10-20 gadu laikā veiktie epidemioloģiskie pētījumi pierādījuši saikni starp PM₁₀ piesārņojuma līmeni un saslimstību, kā piemērus var minēt šādus pētījumus:

- ietekme uz elpošanas ceļiem (Dockery u.c., 1989; Pope, 1989);
- hospitalizācijas pieaugums plaušu slimību dēļ (Dockery u.c., 1989; Pope, 1991; Pope un Dockery, 1992; Schwartz, 1994a; Schwartz un Morris, 1995);
- plaušu funkcionālie traucējumi (Dockery u.c., 1982; Pope un Dockery, 1992);
- mirstības pieaugums (Dockery u.c., 1993; Schwartz, 1994b; Schwartz, 1994c).

Vienā no pētījumiem, kurš veikts vienlaikus 6 ASV Austrumkrasta pilsētās, pētot PM₁₀ un PM_{2,5} piesārņojuma līmeni, konstatēts, ka tieši PM_{2,5} piesārņojums „vainojams” mirstības pieaugumā (Schwartz u.c., 1996).

Putekļu „uzvedība” elpošanas traktā

Psihoķīmiskais daļiņu uzvedības modelis pagaidām nav skaidri izprasts un izstrādāts, tomēr ir skaidrs, ka gan daļiņu toksicitāte, gan sedimentācijas un aizvākšanas apgabals ir svarīgi rādītāji. Daļiņu aerodinamisko uzvedību nosaka to fizikālās īpašības – izmērs, forma, blīvums un spēja absorbēt mitrumu (Clarke and Yeates, 1994). Lielākie sasniegumi šajā jomā ir saistībā ar saslimstību ar astmu (Dhand, 2000).

Daļiņu nosēšanas elpošanas traktā nosaka šādi mehānismi:

1. Inerciālā tendence (angļu valodā tiek lietots termins – „*impaction*”), jo īpaši lielām daļiņām, - spēja kustēties pa lineāru trajektoriju un nogulsnēties degunā, plaušās vai bifurkējošā kustība lielajos elpceļos. Mierīgas elpošanas laikā, daļiņas, kuru izmērs ir >20 μm un aptuveni 95% daļiņu ar izmēru >5 μm nogulsnējas deguna gļotādā (vidējie rādītāji). Elpojot caur muti, šīs daļiņas nonāk bronhu ceļos un inerces dēļ daļiņas ar izmēru lielāku par 5 μm nonāk plaušās un bronhos.

2. Sedimentēšanās jeb nosēšanās gravitācijas spēka ietekmē un elpceļu virsmām. Vidēji daļiņas ar izmēru 1-5 μm nosēžas mazajos elpceļos.

3. Difūzija jeb daļiņu kolīzija uz virsmas Brauna kustības dēļ, raksturīga tikai daļiņām ar izmēru mazāku par <1 μm mazajos elpceļos un alveolās.

4. Elektrostatiskā nogulsnēšanās, nav raksturīga daļiņām, kuru izmēri ir ≥4 μm.

5. Negludumu dēļ elpceļos, daļas daļiņas var nonākt līdz audiem (Clarke and Yeates, 1994; West, 2005).

Nodaļas turpmākajā sadaļā aprakstīta katra veida putekļu cietās daļiņas ietekme uz veselību. Šīs daļiņas ir arī konstatētas Rīgas gaisa sastāvā un to ķīmiskais un morfoloģiskais raksturojums sniegts 6.1. nodaļā.

Alumosilikātu ietekme uz veselību

Vispārīgi pārāk augsts kvarca daļiņu sastāvs gaisā var izraisīt silikozi (vissmagākā putekļu izraisītā slimība, to izraisa brīvo silīcija dioksīdu (SiO₂) saturošie putekļi; un, cilvēkiem, kuri slimo ar silikozi, palielinās risks saslimt ar plaušu vēzi; tā kā nav iespējams skaidri noteikt silikozes attīstības sākuma līmeni, tad jebkuras saskares mazināšana nozīmē mazāku risku saslimt ar silikozi (<http://eur-lex.europa.eu>, Agreement on Workers Health Protection through the Good Handling and Use of Crystalline Silica and Products containing

it (2006/C 279/02), 08.08.2013.)), tomēr svarīga ir uzņemtā piesārņojuma daudzums un silikozes risku parasti novēro, ja koncentrācija pārsniedz $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$, kas ir ļoti augsta koncentrācija un Latvijas apstākļos apkārtējā vidē netiek novērota.

Dzelzs savienojumu paaugstināts saturs gaisā var izraisīt pneimocianozi (plaušu slimība, kura rodas ieelpojot dzelzi saturošus putekļus), tomēr tik uzskatīts, ka šo saslimšanu vairāk izraisa kvarca komponentu klātbūtne, jo dzelzs oksīds pats par sevi ir netoksisks savienojums (Literature Review ..., 2007). Par dzelzs savienojumu galvenajiem antropogēnajiem emisijas avotiem uzskatāmi dažādi tehnoloģiskie procesi – metalurģiskie procesi (piem., A/S Rīgas kuģu būvētavā u.c.), metināšana izmantojot dzelzi saturošus elektrodus (notiek dažādās remontdarbnīcās, autoservisos u.c.), mehāniskie procesi (slīpēšana, pulēšana, metāla griešana dažādās remontdarbnīcās, autoservisos u.c.), kā arī dažādu dzelzs savienojumu saturošu detaļu nodilums abrāzijas procesos, piemēram, automašīnu detaļu nodilums to ekspluatācijas laikā, dzelzi saturošu detaļu korozija.

Atsevišķos pētījumos pierādīta saikne starp hematīta putekļiem un saslimstības risku ar plaušu vēzi, tomēr jāpiebilst, ka šie pētījumi veikti darba zonā (raktuvēs), un tiek lēsts, ka saslimstība vairāk saistīta ar izrakteņu radioaktivitāti nekā ar pašu hematītu - dzelzs oksīdu. Ilgstoša ekspozīcija mangāna savienojumiem tiek saistīta ar neirotoksicitāti, tomēr, arī šajā gadījumā saslimstības risks parādās tikai tad, ja vidējā mangāna koncentrācija pārsniedz $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ieelpojamo putekļu sastāvā. Ietekme uz veselību netika konstatēta, ja mangāna koncentrācija putekļos nepārsniedz $40\text{--}80 \mu\text{g}/\text{m}^3$, (šādas, tik augstas koncentrācijas Latvijā apkārtējā gaisa vidē netiek novērotas), diemžēl pētījumu par zemākām koncentrācijām un ietekmi un veselību nav atrodami (Literature Review ..., 2007). Mangāna savienojumu galvenie antropogēnais piesārņojuma avots ir metināšana, kurā izmanto mangānu saturošus elektrodus, metalurģiskie procesi, stikla ražošana, ādas un tekstilindustrija, kā arī, mangāna saturošu minerālmēslu ražošana.

Tomēr, mangāns kombinācijā ar citiem metāliem, var būt toksisks diemžēl skaidru pierādījumu par to nav. Dzelzs oksīda daļiņas ($\varnothing = 1 - 50 \mu\text{m}$) apkārtējā vidē var izraisīt t.s. „deguna tecēšanu”, nelielu acu, augšējo elpceļu un ādas kairinājumu. Tiek pieņemts, ka globāli urbānais $\text{PM}_{2,5}$ piesārņojums:

- par $\sim 3 \%$ palielina nāves gadījumu skaitu, kuru cēlonis ir sirds/plaušu saslimšanas;
- par $\sim 5 \%$ palielina nāves gadījumu skaitu, kuru cēlonis ir elpošanas ceļu, bronhu vai plaušu vēzis;
- par $\sim 1 \%$ palielina nāves gadījumu skaitu, kuru cēlonis ir elpošanas ceļu infekcijas bērniem vecumā līdz 5 gadu vecumam (Literature Review ..., 2007).

Karbonātu ietekme uz veselību

Vispārīgi karbonātu savienojumi netiek uzskatīti par toksiskiem un līdz ar to plaši pētījumi šajā jomā nav veikti, tiek uzskatīts, ka ieelpojot šīs daļiņas, tās parasti tiek izklepotas, daļa absorbētas ķermenī. Tomēr atsevišķos pētījumos konstatēts, ka tādām jutīgām grupām kā astmatīkiem paaugstināts karbonātu saturs var izsaukt astmas lēkmes (izraisīt t.s. ķēdes reakciju). Atsevišķās skolās ASV pat skolotājiem tiek ieteikts skolēnus ar elpošanas ceļu problēmām nesēdināt tuvu tāfelei, ja tiek rakstīts ar krītu (www.wisegeek.org, 08.08.2013.). Bez dabiskiem procesiem, kas sevī ietver augsnes eroziju, šo savienojumu antropogēnie avoti ir būvmateriālu ražošana, ēku virsbūvju, ietvju un ietvju apmaļu korozija, ielu remonts, arī kā blakusprodukti ķīmiskajā rūpniecībā.

Nātrija hlorīda (jūras sāls) ietekme uz veselību

Pētījumi saistībā ar nātrija hlorīda klātbūtni un nozīmi pilsētvidē vairāk saistās ar netiešo ietekmi. Pētījumos ASV (Irvina institūtā) konstatēts, ka saules gaismas klātbūtnē, NaCl molekulas tiek sašķeltas, savukārt Cl joni piedalās reakcijās ar fosilā kurināmā degšanas produktiem, kas veicina ozona veidošanos. Savukārt ozona nelabvēlīgā ietekme uz cilvēku veselību zināma pat ļoti zemās koncentrācijās (<http://www.sciencedaily.com/releases/2000/04/000414075355.htm>, 8.08.2013.) Līdzīgi secinājumi izdarīti 2002.gadā izstrādātajā disertācijā Delaverā, ASV (Anguelova, 2002). Nātrija hlorīda piesārņojumu galvenokārt nosaka konkrētās teritorijas ģeogrāfiskais novietojums, - jūras un/vai okeāna tuvums, kā arī smilts/sāls maisījuma kaisīšana uz ielām ziemas sezonā (kā tas ir Rīgas gadījumā).

Bioloģiskas izcelsmes daļiņu ietekme uz veselību

Šo daļiņu izmēri mainās ļoti lielā diapazonā, lielākā daļa putekšņu ir lielāki par 10 μm, tomēr jāatceras, ka to aerodinamiskais diametrs atšķiras no ģeometriskā diametra. Šo daļiņu ietekme uz veselību galvenokārt saistīta ar cilvēku alergiskumu, reakcijas novērojamas konkrēto augu ziedēšanas laikā un bieži vien simptomi tiek ierobežoti izmantojot specifiskus medikamentus. Arī liela daļa sēņu sporu izmēri ir lielāki par 10 μm, tomēr ir dažu sugu sēnes, kuru sporu izmēri ir 5-10 μm. Tomēr, arī sēņu sporu izplatībai atmosfērā ir sezonāls raksturs, maksimums novērojams vasarā, savukārt minimums – ziemas sezonā (Second Position ..., 2004).

Astmas slimnieki ir liela populācijas grupa, kuriem ir viena no visbiežāk sastopamajām hroniskajām slimībām un tiek lēsts, ka kopumā ar astmu slimo 300 miljoni cilvēku un 70% no šiem slimniekiem ir alergiski. Saskaņā ar Pasaules Veselības organizācijas datiem, ik gadu no astmas mirst ap 180 tūkstošiem cilvēku. Latvijā šī slimība arvien biežāk tiek konstatēta maziem bērniem - 35 % ar astmu slimo bērnu ir vecumā no viena līdz diviem gadiem. Pēc Latvijas alergijas un astmas biedrības aplēsēm ar astmu slimo 2-5% populācijas Latvijā (<http://www.astmaalergija.lv>, 8.08.2013.).

Kvēpu ietekme uz veselību

Kvēpi ir viena no kaitīgākajām putekļu piesārņojuma formām, jo mazo izmēru dēļ viegli nonāk plaušās un asinsritē, potenciāli ietekmējot ne tikai elpošanas traktu. 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 alergijas. Bez tam, pēc ASV Plaušu slimību asociācijas datiem, kvēpu piesārņojums var veicināt vēža attīstību un reproduktīvās sistēmas bojājumus (<http://www.lung.org/>, 8.08.2013.; Manosh, 2012)

2012.gada beigās ASV Vides aģentūra noteica stingrākus gaisa kvalitātes normatīvus tieši kvēpiem, noteiktais gada normatīvs ir 12 μg/m³, kurš jāsāk ievērot ar 2020.gadu.

Kvēpu (tiek saukti arī par melno oglekli) galvenais piesārņojuma avots ir degšanas procesi (gan stacionāras, gan mobilās iekārtās) – dīzeļdzinēji, biomasas sadedzināšana, gatavošana uz atklātas uguns, ogļu sadedzināšana, u.c.

Metālisku daļiņu ietekme uz veselību

Šajā grupā iespējamās dažādas metālisko elementu kombinācijas, to toksiskums var mainīties plašās robežās, tie ir kancerogēni, neirotoksiski, imunitoksiski, kardiotoksiski, toksiski reproduktīvai sistēmai, teratogēni un genotoksiski. Daži metāli ir toksiski pat ļoti zemās koncentrācijās. Kā arī, metāliem raksturīga uzkrāšanās apkārtējā vidē, jo tie nav biodegradējami, to ķīmiskais stāvoklis var būt mainīgs (līdz ar to mainās arī toksiskums), tiem iespējama dažāda valence un tie var būt gan neorganiskajos, gan organiskajos savienojumos. Vairākos pētījumos atrasta korelācija starp metālu sastāvu un bioloģisko ietekmi, piemēram, citokīnu (iekaisuma marķieru) rašanos, oksidatīvie DNS bojājumi u.c. Epidemioloģiskajos pētījumos vairākās pilsētās (Hārvardā) laika periodā no 1979-1988, konstatēts, ka tieši Ni un Pb saistāmi ar mirstības palielināšanos. Savukārt Kanādā veiktā pētījumā konstatēta cieša saikne starp Fe, Ni, Zn piesārņojumu un mirstību (Sehlstedt u.c., 2012).

Degšanas procesos radušos daļiņu ietekme uz veselību

Degšanas procesos radušās daļiņas ir atkarīgas no degvielas/kurināmā sastāva un degšanas apstākļiem. Sadegot kurināmam (piem., ogleņiem vai smagiem naftas produktiem) stacionārās iekārtās, emisijās ir lielāks neorganisko elementu (t.sk. pārejas metālu) saturs salīdzinot ar mobiliem emisijas avotiem. Akmeņogļu sadedzināšanas procesos metāli parasti ir kondensējušies uz PM₁ virsmas, līdz ar to atrodami PM_{2,5} frakcijā (Linak un Wendt, 1994). Metālu kompozicionālais sastāvs, šķīdība un reaģētspēja ir atkarīga no degšanas procesa apstākļiem.

Pētījumos laboratoriski pierādīts, ka dīzeļdzinēju izplūdes gāzes izraisa plaušu audzēju žurkām un tiek uzskatīts, ka šis piesārņojums ir potenciāli kancerogēns cilvēkiem. Vides Medicīnas pētījumu institūtā Karolinskā (Karolinska Institute, Sweden) publicēts pētījums, kurā teikts, ka identificēt konkrētas substances, kuras būtu genotoksiskas, nav iespējams (Sehlstedt u.c., 2012).

2. Rīgas gaisa monitoringa tīkls un tajā izmantotie PM analizatori

2.1. Rīgas gaisa kvalitātes monitoringa tīkls

Informācija sagatavota, izmantojot Rīgas domes Vides departamenta (kopš 2009.g. oktobra Mājokļu un vides departamenta) Gaisa aizsardzības nodaļas gatavotos gada pārskatus par gaisa kvalitāti Rīgā (RD Vides dep.), LVĢMC gada pārskatus par gaisa kvalitāti Latvijā (LVĢMC gada pārskati) laika periodam no 2003. gada līdz 2012. gadam un Rīgas Brīvostas vides pārskatus (Rīgas Brīvostas Vides pārskati). Gaisa monitoringa tīkls Latvijā tiek veidots, ņemot par pamatu Eiropas Savienības noteiktās vadlīnijas. Viens svarīgākajiem jautājumiem šāda monitoringa tīkla izveidē ir izvēlēties tādu aparāturu, kas spēj nodrošināt ES izvirzītās mērījumu kvalitātes prasības.

Līdz pat 1997.gadam Latvijā tika lietotas pirmās paaudzes gaisa analīzes metodes, kas tika attīstītas pirmajos pēckara gados un kas balstījās uz paraugu ņemšanu un to analīzi laboratorijās ar t.s. slapjās ķīmijas metodēm. Kaut arī jau sešdesmito gadu beigās bija pieejama automātiskā otrās paaudzes aparātūra, Latvijā tā netika ieviesta.

Gaisa kvalitāte Rīgā ir pašvaldības uzmanības lokā jau no 1992. gada, kad Rīgas un Norčepingas pilsētu sadraudzības līguma ietvaros Rīga saņēma Zviedrijas valdības dāvanu kontroles un piesārņojuma modelēšanas sistēmu AIRVIRO. Tad arī darbu Rīgas domē uzsāka Vides aizsardzības pārvaldes Gaisa monitoringa. 1994. gadā Rīgas dome no Zviedrijas dāvanā saņēma arī nepārtrauktas darbības gaisa piesārņojuma mēraparāturu. Šis Zviedrijas dāvinājums ļāva Rīgā uzsākt gaisa kvalitātes monitoringu pašvaldības līmenī, izmantojot tehniku un tehnoloģiju, kas atbilst augstākajam līmenim, kāds šobrīd tiek lietots Eiropā. 2002. gadā Rīga saņēma jauna tipa gaisa monitoringa staciju (katrai gāzei savs mēraparāts) un atjaunotu gaisa kvalitātes pārraudzības programmu ENVIMAN (izstrādātājs firma „OPSIŠ” Zviedrijā). Šai pašā gadā Rīgas dome nopirka arī jaunu DOAS tipa gaisa monitoringa staciju no firmas „OPSIŠ” (Zviedrija), kas uzlabota benzola mērījumiem (visām iepriekšējām stacijām benzola mērījumi bija orientējoši), un nepieciešamākos moduļus atjaunotajai ENVIMAN programmatūrai.

Rīgas domei piederošā vecākā DOAS tipa mēraparātūra no 1999.gada februāra tiek izmantota piesārņojuma kontrolei Rīgas Brīvostas rajonā, kas šobrīd ir viena no ekonomiski visaktīvākajām vietām pilsētā. Mēraparātūra novietota Sarkandaugavā, Tvaika ielā 44, iepretim SIA “MAN-TESS” apsaimniekotajai ostas daļai, kuru SIA “Latvijas - Rietumu Termināls” izmanto naftas produktu pārkraušanai un transportēšanai. Starotājs (gaismas avots) uzstādīts uz a/s “BMGS RP” saimniecības ēkas jumta (Tvaika ielā 29). Mērstara garums - 650 m; orientācija – DA-ZR virziens; 2003. gadā mēraparātūra uzlabota benzola – toluola mērījumiem.

Lai iegūtu informāciju par faktisko gaisa piesārņojuma līmeni Rīgas centrā, Rīgas dome 2002.gadā iegādājās jaunu monitoringa staciju, kura kopš 2003. gada veic nepārtrauktus gaisa kvalitātes mērījumu Brīvības ielā posmā starp Ģertrūdes un Bruņinieku ielām. Mēraparātūra uzstādīta uz ietves pie Brīvības ielas nama Nr.73. Starotājs (gaismas avots) uzstādīts uz LR Ekonomikas ministrijas ēkas sienas (Brīvības iela 55). Mērstara garums - 320 m, orientācija – DR-ZA virziens.

Dānijas tehniskās palīdzības projekta “Palīdzība Latvijai ES gaisa direktīvas īstenošanā” ietvaros Rīgas dome saņēma jaunu monitoringa staciju gaisa piesārņojuma kontrolei pilsētas centrā. Šī ir tā sauktā punktveida monitoringa stacija, kurā katras piesārņotājvielas

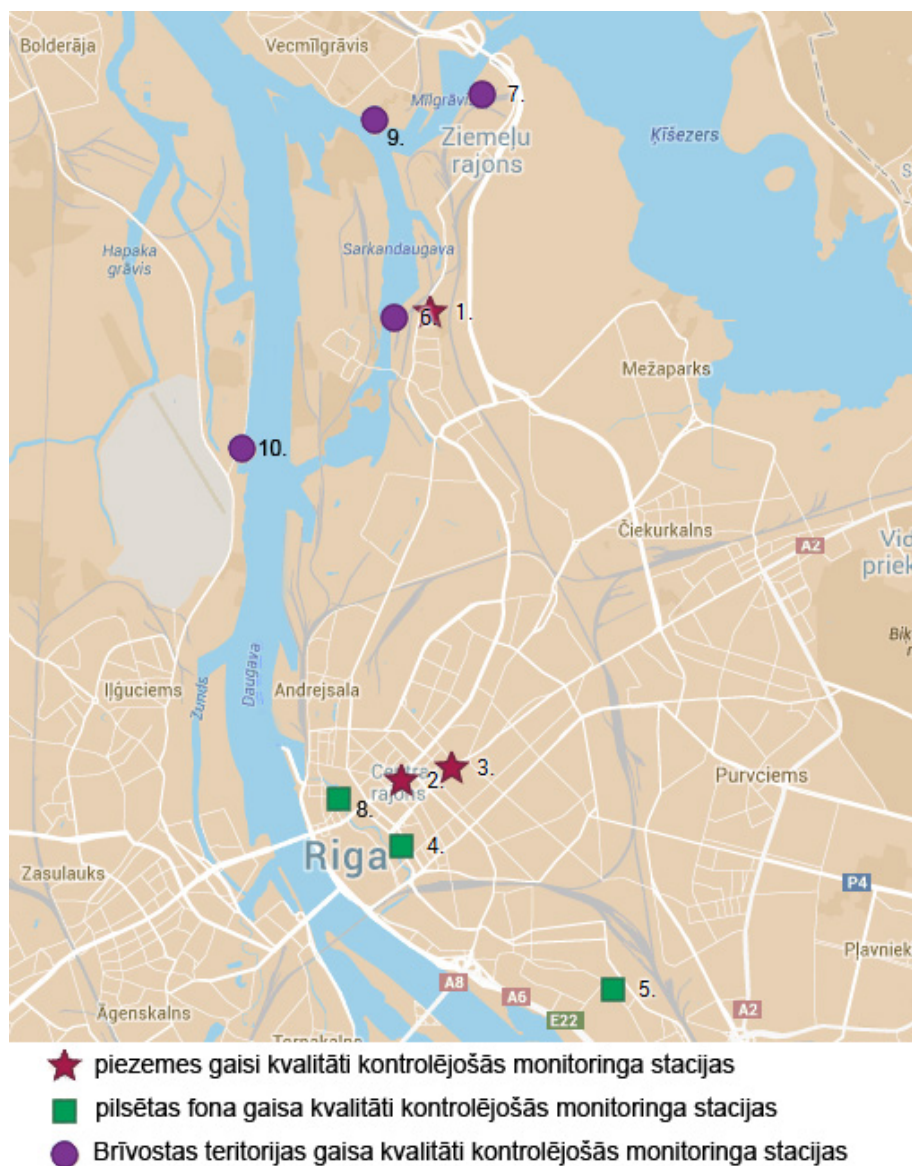
koncentrācijas nosaka atsevišķs mēraparāts, un tiek analizēta gaisa kvalitāte tiešā monitoringa stacijas tuvumā. Mēraparatūra ir uzstādīta Kr. Valdemāra ielā uz ietves pie nama Nr.18. (netālu no Kr. Valdemāra ielas krustojuma ar Dzirnāvu ielu). Monitoringa stacija uzsāka mērījumus 2003. gada septembrī.

Rīgas gaisa monitoringa sistēmā 2012. gadā ietilpst arī trīs LVĢMC monitoringa stacijas, kuras nodrošina pilsētas fona koncentrāciju mērījumus, iegūstot informāciju par gaisa kvalitāti fona (jūmti, parki) līmenī. LVĢMC gaisa monitoringa stacijas ir uzstādītas sekojošās vietās:

- Latgales priekšpilsētā, Ķengaragā, Maskavas ielā 165. Mēraparatūra uzstādīta uz LVĢMC ēkas jumta; starotājs (gaismas avots) uzstādīts uz Sporta manēžas jumta; mērstara garums - 300 m, orientācija – R-A virziens;
- Centrā, Raiņa bulvārī; mēraparatūra uzstādīta uz Latvijas Universitātes (LU) jumta Raiņa bulvārī 19; starotājs (gaismas avots) uzstādīts uz LU Ekonomikas un vadības fakultātes sienas (Aspāzijas bulv. 5); mērstara garums - 350 m, orientācija – DR-ZA virziens;
- Centrā, Kronvalda bulvārī 4 (Rīgas kanāla malā pie Latvijas Universitātes Bioloģijas fakultātes); stacija darbojas kopš 2011. gada maija un mēra PM_{10} un $PM_{2,5}$ koncentrācijas.

Divas nepārtrauktas darbības gaisa monitoringa stacijas, pamatojoties uz noslēgto līgumu starp Rīgas Brīvostas pārvaldi un LVĢMC, no 2003. gada maija kontrolē gaisa piesārņojumu Rīgas Brīvostas teritorijā strādājošo uzņēmumu (SIA “MAN-TESS” un a/s “B.L.B. Baltijas Termināls”) teritorijās. Abas stacijas demontētas 2012.g. decembrī, un 2013.g. janvārī uzstādītas 2 PM_{10} (SM200 „ADAM” tips, OPSIS (Zviedrija)) monitoringa stacijas Gāles ielā 2 pie BLB un Daugavai otrā pusē Voleru ielā 2. Šo monitoringa staciju mērījumi kopējā rezultātu analīzē nav iekļauti, bet mēneša pārskatu veidā pieejami Brīvostas mājas lapā: <http://www.rop.lv/lv/par-ostu/vide/aizsardziba.html>.

Gaisa monitoringa staciju novietojums Rīgā 2012.-2013. gados redzams 2.1. attēlā, bet kontrolēto piesārņojošo vielu uzskaitījums apkopots 2.1. tabulā.



2.1. attēls. Gaisa monitoringa staciju tīkls Rīgā 2012.-2013. gados.

- 1 – Rīgas domes gaisa monitoringa stacija Tvaika ielā 44;
- 2 – Rīgas domes gaisa monitoringa stacija Brīvības ielā 73;
- 3 – Rīgas domes gaisa monitoringa stacija Kr.Valdemāra ielā 18;
- 4 – LVĢMC gaisa monitoringa stacija J.Raiņa bulvārī 19;
- 5 – LVĢMC gaisa monitoringa stacija Maskavas ielā 165;
- 6 – Rīgas Brīvostas pārvaldes gaisa monitoringa stacija SIA „ManTess” teritorijā (demontēta 2012.g. decembrī);
- 7 - Rīgas Brīvostas pārvaldes gaisa monitoringa stacija A/S „B.L.B. Baltijas Termināls” (demontēta 2012.g. decembrī);
- 8 – LVĢMC gaisa monitoringa stacija Kronvalda bulvārī 4;
- 9 – Rīgas Brīvostas pārvaldes gaisa monitoringa stacija Gāles ielā 2 (uzstādīta 2013.g. janvārī);
- 10 - Rīgas Brīvostas pārvaldes gaisa monitoringa stacija Voleru ielā 2 (uzstādīta 2013.g. janvārī).

Gaisa monitoringa staciju atrašanās vietas un kontrolēto piesārņojošo vielu uzskaitījums Rīgā

Nr.	Atrašanās vieta	Staciju piederība	Piesārņojošās vielas										
			SO ₂	NO ₂	NO	O ₃	CO	PM ₁₀	PM _{2.5}	C ₆ H ₆	Toluols	Ksilols	Form #
1	Tvaika iela 44	RD	x	x	-	x	-	-	-	x	x	-	x
2	Brīvības iela 73	RD	x	x	-	x	-	x	-	x	x	x	-
3	Kr.Valdemāra iela 18	RD	-	x	x	x	x	x	-	x	x	x	-
4	Raiņa bulvāris 19	LVĢMC	x	x	-	x	-	-	-	-	-	-	-
5	Maskavas iela 165	LVĢMC	x	x	-	x	-	-	-	x	x	x	-
6	Tvaika iela 7	Brīvosta	x	x	-	x	-	x	-	-	-	-	-
7	BLB Baltijas termin.	Brīvosta	x	x	-	x	-	-	-	x	x	x	-
8	Kronvalda bulvāris 4	LVĢMC	-	-	-	-	-	x	x	-	-	-	-
9	Gāles iela 2	Brīvosta	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-
10	Voleru iela 2	Brīvosta	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-

- formaldehīds

2.2. Rīgas Domes un LVĢMC GMS aerosolu analizatori

Gaisa piesārņojumu ar cietajām daļiņām kontrolē ar dažādiem instrumentiem. LR MK Noteikumos par gaisa kvalitāti (Nr. 1290, spēkā no 03.11.2009.) noteikts, ka PM₁₀ paraugu ņemšanas un gaisa piesārņojuma līmeņa mērījumiem izmanto bāzes (references) metodi, kas noteikta standartā LVS EN 12341:2001 "Gaisa kvalitāte. Eiropas Savienības direktīvas nosaka, ka cieto daļiņu koncentrāciju mērījumos jāizmanto standartā noteiktā metode, vai jebkura cita, ja uzrāda ne sliktākus rezultātus". Šajā nodaļā ir apkopota detalizēta informācija par Rīgas Domes gaisa monitoringa stacijās (GMS) izmantotajām aerosolu koncentrācijas iekārt

2.2.1. Monitoringa stacija Valdemāra ielā.

Aerosolu masas koncentrāciju noteikšana ar radioaktīvā starojuma absorbcijas metodi – Thermo ESM Andersen FH 62I-R

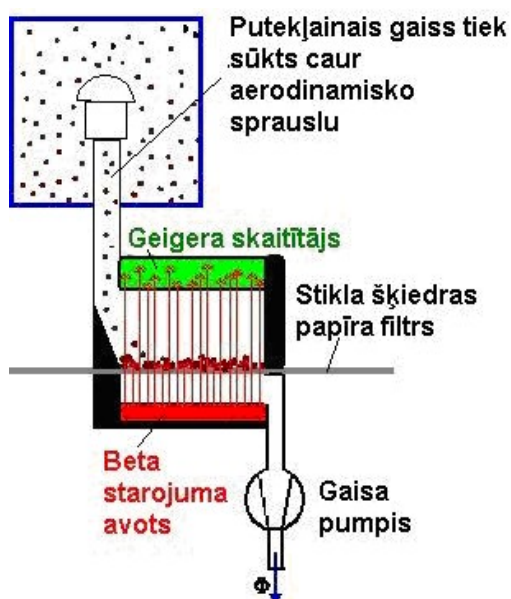
Mēraparatūra ir uzstādīta Kr. Valdemāra ielā uz ietves pie nama Nr.18. (netālu no Kr. Valdemāra ielas krustojuma ar Dzirnāvu ielu). Monitoringa stacija uzsāka mērījumus 2003. gada septembrī. Mēraparatūrā izmanto radioaktīvā starojuma viena kanāla principu: starojuma intensitātes pavājināšanās, tam ejot caur speciālu materiālu - stikla šķiedras papīra filtru, uz kura uzsēdušies putekļi. Šādā mēraparatūrā iespējams veikt nepārtrauktu monitoringu, iegūstot putekļu koncentrācijas izmaiņas dažādos laika intervālos (3 min, 30 min, 1 stunda, 3 stundas, 24 stundas). Mēraparatūra FH62-1 redzams 2.2. attēlā.



2.2. attēls. Mēraparāts FH62-1

Mēraparāts FH62-1 ir pieslēgts datoram. Automātiski ik pēc 3 minūtēm tiek atvērts logs uz starojuma avotu. Detektors, kas atrodas virs filtra lentas, reģistrē starojuma intensitāti. Atmiņā tiek saglabātas vidējās koncentrācijas 30 min., 1 h, 3 h, 24 h. Mēraparātā iebūvētas elektroniskās paškontroles iespējas – sekošana līdz gaisa iesūkšanas ātrumam (plūsma 1 m³/h nedrīkst mainīties 0,5% robežās). Kalibrēšana notiek, izmantojot speciālus beta starojuma vājinājuma filtres, kuri atbilst noteiktai PM₁₀ masai; pirms kalibrēšanas vienmēr tiek ieregulēts fona pavājinājums, ko dod tīrs stikla šķiedras papīra filtrs.

No beta starojuma vājinājuma noteiktā putekļu masa nav atkarīga no cieto daļiņu formas, krāsas un izmēriem, un to netraucē mēraparāta vibrācijas. Radioaktīvā starojuma avots ir kriptonu izotops Kr⁸⁵.



2.3. attēls. Beta starojuma vājinājuma princips PM₁₀ mēraparātos

Apkārtējais gaiss tiek sūkts mēraparātā caur stikla šķiedras papīra filtru, putekļiem nosēžoties uz tā (2.3.att.). Putekļu daudzums uz filtra aug proporcionāli koncentrāciju izmaiņām apkārtējā vidē. Beta starojums, ejot caur absorbētajiem putekļiem un filtram, pavājinās un, augot absorbēto putekļu masai, arvien vairāk „pavājinās”. Uz filtrpapīra uzsēdušos putekļu masu nosaka pēc Lenarda likuma:

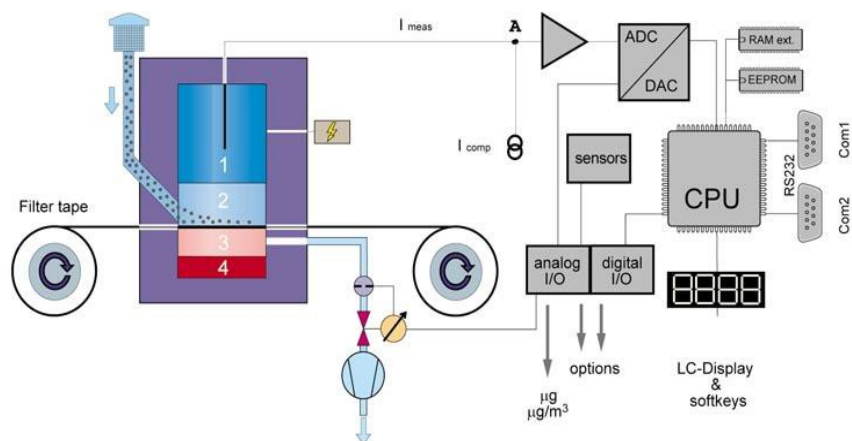
$$m = F_{cal} * \ln(I_0 \div I)$$

kur m – putekļu masa (μg), F_{cal} – kalibrēšanas faktors; I_0 - beta starojuma intensitāte, kas iet caur tīru filtru; I - beta starojuma intensitāte filtram ar putekļiem. Beta starojuma intensitāti mēra ar Geigera skaitītāju. Kalibrēšanas faktors tiek noteikts kalibrācijas procedūrā, filtra vietā ievietojot paraugu ar zināmu vājinājumu, kas atbilst noteiktai masai. Uz filtra papīra uzsēdušos putekļu koncentrāciju c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) nosaka no to masas m (μg) un laikā t (h) caur papīru izpumpētā gaisa tilpuma V (m^3/h):

$$c = m \div V * t$$

Beta starojuma vājinājums atkarīgs no elementa atomskaitļa Z vērtības, bet lielākai daļai elementu attiecība $Z/M \approx 0,5$ ir konstanta (vienīgi ūdeņradis un smagie elementi nedaudz (1 un 0.39) atšķiras no šīs likumsakarības), tādēļ ar zināmu tuvinājumu var uzskatīt, ka apkārtējā gaisā ietilpstošie elementi neietekmēs noteiktās putekļu koncentrācijas masas atkarību.

Mēraparātā filtrs ir jāmaina regulāri, jo pie pārāk lielas nosēdušos putekļu masas novājinātais beta starojums neies cauri filtram. Stikla šķiedras filtra lente ir saīta rullī, kuru griež mēraparāts pēc iepriekš uzdotas programmas. Filtra maiņas režīmu izvēlas operators - pēc konstantas masas (piemēram, 3000 μg), jeb konstanta laika (piemēram, 24 stundas). Mēraparāta principiālā shēma dota 2.4. attēlā, bet tehniskie parametri 2.2. tabulā.



2.4. attēls. FH62-1 mēraparāta principiālā shēma

FH 62-1 mēraparāta tehniskie parametri (Thermo FH 62-1)

Modelis	FH 62-1 pēc Beta starojuma vājinājuma reālā laikā nosaka putekļu koncentrācijas (gaisa plūsma = 1 m ³ /h)
Mērījumu diapazons	0 līdz 5000 µg/m ³ un 0 līdz 10000 µg/m ³
Minimālā nosakāmā koncentrācija	1 µg/m ³ (24 stundu vidējā koncentrācija)
Izšķirtspēja	2 µg/m ³
Precizitāte	2 µg/m ³ (24 h)
Filtri	stikla šķiedras filtrs GF 10 (rullī, ar platumu 40 mm un garumu 42 m), pietiekošs viena gada mērījumiem
Starojuma avots	Kriptons-85 ; 1.85 GBq (= 50 mCi)
Izejas signāli	Divi analogie kanāli 4 - 20 mA vai 0 - 10 V
Kopējās putekļu masas svēršana	katru sekundi = 1 sek
Datu vidējošana	30 min ; 1 h ; 3 h ; 24 h
Gaisa plūsma	1 m ³ /h caur filtru, ko mēra ar speciālu kalibrētu sprauslu
Plūsmas stabilitāte	± 1 % ar līdzstrāvas motoru, kuram ir regulējams apgriezīnu skaits
Darba temperatūra	-10 °C ... +50°C
Iesūktā gaisa relatīvais mitrums	0 - 100 % (nenotiek kondensēšanās)

2.2.2. PM monitoringa stacija Brīvības ielā un LVĢMC gaisa monitoringa stacijās

Aerosolu masas koncentrāciju noteikšana ar OPSIS SM200 iekārtu

Mēraparātūra uzstādīta uz ietves pie Brīvības ielas nama Nr.73. SM200 ir Zviedrijas firmas OPSIS putekļu analizators. Analizators var noteikt gan PM₁₀, gan PM_{2,5}. SM200 ir izmaksu ziņā efektīvs PM daļiņu mēraparāts, kurš redzams 2.5. attēlā.



2.5. attēls. PM mēraparāts SM200

Šis analizators ir ar filtra kasetēm, kur katrs filtrs ir paredzēt noteikta laika periodam (1 –24 stundām). Aparātā izmanto vienkāršu metodi: gaiss mēraparātā iet caur filtru, uz kura nosēžas putekļi. Pēc noteikta laika perioda (24 h Brīvības ielas gaisa monitoringa stacijā), filtrs mainās un izlietotais filtrs tiek noglabāts otrā kasetē.

Mēraparātā ir iebūvēta svēršanas sistēma, kura darbojas pēc β -starojuma vājināšanas principa. Radioaktīvā beta starojuma avots ir oglekļa izotops C^{14} . Mēraparātā izmanto speciālus filtrpapīra filtrus, lai pēc kasetes noņemšanas (parasti mēneša beigās) izlietos filtrus nosvērtu un nodotu metālu analīzei laboratorijā. Tā kā mēraparāta katrs filtrs atbilst noteikta laika periodam, kas Brīvības ielā ir 24 stundas, tad var uzzināt, ar ko bija piesārņots gaiss noteiktā dienā.

SM200 izmanto standarta 47mm membrānas papīra filtrus. Vienā kasetē atrodas 40 filtri. Aparātā ir iebūvēta paškontroles sistēma, kura kontrolē iesūkšanas gaisa temperatūru un ātrumu, kā arī filtra temperatūru. Detalizētāka informācija par iekārtu apkopota 2.3. tabulā.

2.3. tabula.

SM200 mēraparāta tehniskie parametri (OP SIS SM 200 instructions)

Modelis	SM 200
Mērījumu	0 – 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Minimālā nosakāmā	0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (24 stundu vidējā koncentrācija)
Starojuma avots	14C
Darba temperatūra	+5 °C ... +35°C
Filtrs	47 mm membrānas filtrs (kasetē atrodas 40 filtri)
Patērētā jauda	230V, 50 - 60Hz
Izejas signāli	Divi analogie kanāli 4 - 20 mA vai 0 - 10 V
Izmērs	440 x 630 x 300 mm
Svars	25 kg

2.2.3. Pašreiz izmantoto mēraparātu priekšrocības un trūkumi

Daļiņu mēriekārtām Thermo ESM Andersen FH 62I-R un OPSIS SM200 ir viena kopīga iezīme – šie mēraparāti nevar paši identificēt mikrodaļiņas pēc to izmēra. Tāpēc analizējamais gaiss vispirms iziet caur speciālu aerodinamisko sprauslu (ciklonu), kurā daļiņas ar izmēriem lielākiem par 10 mikroniem tiek atdalītas un tālāk gaiss ar smalkākajām daļiņām nokļūst pašā aparātā.

Andersen FH 62I-R ir viens liels trūkums – tam nav gaisa žāvētāja. Ciklons, kurā gaiss nokļūst vispirms, ir apsildīts, bet tas nav pietiekami, lai pilnīgi izžāvētu aerosolus. OPSIS SM200 mērierīcei arī nav žāvētāja, bet filtra kaseti maina vienu reizi mēnesī, tāpēc filtri paši nožūst, bet ja tas nav noticis, tad tos var papildus žāvēt laboratorijā pirms svēršanas. Datus online režīmā spēj sniegt Anderson FH62I-R iekārta, bet lielais gaisa mitrums FH62I ierīcē var dot apšaubāmus datus.

OP SIS SM200 ir visērtāk izmantot, ja vajag noskaidrot gaisa piesārņojuma ar smalkajām daļiņām elementu sastāvu kādā noteiktā mērījumu perioda dienā, jo šajā mēraparāta ir izmantota filtru kasete, kur katrs filtrs atbilst 1 dienai. Citi mēraparāti izmanto filtra lentas, kur parasti mērīšanas datums netiek identificēts.

Iekārtu Thermo ESM Andersen FH 62I-R un OPSIS SM200 piemērotība gaisa putekļu cieto daļiņu paraugu savākšanai aprakstīta 4. nodaļā.

3. Metodes un tehnoloģijas putekļu smalko daļiņu sastāva un morfoloģijas noteikšanai

3.1. SEM-EDS

Putekļu smalko daļiņu morfoloģijas noteikšana ir aktuāla pēdējos gados, līdz ar elektronu skenējošo mikroskopu, jeb SEM (*scanning electron microscope*, no angļu val.) tehnoloģiju attīstību, kas ļauj iegūt augstas kvalitātes attēlus ar ļoti lielu palielinājumu. Ar skenējošo un caurejošo elektronmikroskopiju ir iespējams aplūkot pat vismazākos putekļus, tādējādi iegūstot informāciju par to morfoloģiju – izmēru, laukumu, izstiepumu un citiem parametriem. Šādu mikroskopu papildus apvienojot ar izkliedēto rentgenstaru enerģijas analizatoru, jeb EDS (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*, no angļu val), ir iespējams identificēt ķīmisko elementu sastāvu jebkurai smalkajai cietajai daļiņai, kā arī visam redzeslaukam kopumā. Šī pieeja putekļu smalko cieto daļu analizēšanai strauji attīstās līdz ar tehnoloģiju attīstību, jo tikai pašas jaunākās tehnoloģijas ir spējīgas veikt šādu pētījumu, un ar to palīdzību pavisam svaigi, pēdējos gados un šogad ir izstrādāti daži pētījumi, kā piemēram, Mičeleti (Micheletti u.c., 2012), Varrikas (Varrica u.c., 2013), Lū (Lū u.c., 2012) Vanga (Wang u.c., 2013) un Čitras (Chithra u.c., 2013) aprakstītie pētījumi publikācijās, kuros analizēti gan apkārtējās vides, gan emisijas avotu, gan pilsētvides, gan iekštelņu smalko cieto daļiņu morfoloģija un ķīmiskais sastāvs, izmantojot skenējošās un caurejošās elektronmikroskopijas metodes ar vienlaicīgu izkliedēto rentgenstaru enerģijas analizatoru. Šīs metodes lielākais pluss ir tāds, ka pētīt var ne tikai visu ievāktu paraugu kopumā, bet ir iespējams arī veikt padziļinātu analīzi atlasītiem specifiskiem objektiem, kas sniedz daudz labāku priekšstatu par konkrētu daļiņu uzbūvi un sastāvu, kas attiecīgi ļauj daudz precīzāk noteikt iespējamo putekļu izcelsmes avotu.

3.2. ICP-MS

Induktīvi saistītas plazmas masspektrometrs (ICP-MS) ir masspektrometra veids, kas spēj noteikt metālus un dažus nemetālus ar koncentrāciju līdz pat vienai triljonajai daļai. Augstā precizitāte tiek sasniegta jonizējot paraugu ar induktīvi saistītu plazmu un tad, pielietojot masspektrometru, paraugu sadalot un saskaitot jonus. Pasaulē ICP-MS tiek plaši pielietots medicīnā, toksikoloģijā, uzturzinātnē, hidroliģijā un citur, tai skaitā arī gaisā esošo putekļu sastāvā esošo smago metālu koncentrācijas noteikšanā, kā to, piemēram, ir veikuši Vangs (Wang u.c., 2006) un Milfords (Milford, 2013). ICP-MS analīze smagajiem elementiem var norādīt uz iespējamo parauga izcelsmes avotu. Tā, piemēram, tādi elementi, kā Na, Al, K, Mg, Ca, Fe, Ti un Mn parasti norāda uz dabiskas izcelsmes avotu (elementi, kas pārstāvēti dabiskos minerālos un iežos), bet tādi elementi kā V, Cr, Cd, Ni, Cu, Pb, Zn, As, Sn un Se var norādīt gan uz dabiskas, gan antropogēnas izcelsmes avotu (Wang u.c., 2006), kur katram elementam ir savi potenciālie avoti – piemēram, svinam (Pb) izcelsmes avots var būt gan transporta līdzekļu bremžu un riepu nodilums, gan arī ielu putekļu resuspensija un vēja atpūsta augsne (Lough u.c., 2005).

ICP-MS analīze ļauj iegūt informāciju par smagajiem metāliem un dažiem nemetāliem kopējā paraugā, neizdalot atsevišķus objektus vai kādu konkrētu parauga daļu. Tādējādi tiek iegūtas elementu koncentrācijas, kuras attiecināmas uz visu paraugu, nezinot kuras putekļu cietās daļiņas ir tieši atbildīgas par konkrētā elementa pienesumu kopējai koncentrācijai. Šāda

pieeja ir laba, lai konstatētu kāda konkrēta elementa paaugstinātu koncentrāciju gaisa paraugā, kas attiecīgi ļauj spriest par gaisa vispārīgo sastāvu un tā potenciālo bīstamību cilvēka veselībai, bet šāda pieeja nerod tiešu atbildi par to, kas ir konkrētā elementa paaugstinātās koncentrācijas avots. Minētais ir attiecināms arī uz gaisa monitoringa staciju, kas atrodas pretī ēkai Brīvības ielai 73, kur uz putekļu filtriem tiek paraugotas PM₁₀ cietās daļiņas ar 24 stundu ekspozīciju, kuras tiek analizētas ar ICP-MS un AAS-ET (Atomabsorbcijas spektrometrija ar elektrotermisko atomizāciju) metodēm LVĢMC laboratorijā. Laboratorijā iegūtie rezultāti ļauj spriest par gaisā esošo kopējo smago metālu un poliaromātisko ogļūdeņražu kopējo koncentrāciju, neizdalot atsevišķu cieto daļiņu individuālo sastāvu, tādējādi tikai aptuveni nojaušot to iespējamus izcelsmes avotus.

Risinājums ir izmantot 3.1. apakšnodaļā aprakstīto SEM-EDS analīzi, kas pati par sevi spēj sniegt ļoti precīzu informāciju par konkrētu objektu iespējamo elementu sastāvu. Tā kā nav institūcijas, kas Latvijā patstāvīgi veiktu SEM-EDS analīzes gaisa putekļu paraugiem, tad vērtīgi būtu izmantot jau iepriekš uzkrāto informāciju par LVĢMC laboratorijā veiktajām ICP-MS un AAS-ET analīzēm.

Efektīvs un vērtīgu informāciju sniedzošs veids, kā izmantot jau esošos ICP-MS datus, ir tos apvienot ar citiem datiem (piemēram, meteoroloģiskos, transporta plūsmas, u.c.), lai tos visus kopēji kompleksi analizētu speciālās datu apstrādes un statistikas programmās, pielietojot dažādas komplicētas daudzdimensiju un daudzfaktoru analīzes statistiskās metodes, kuras aprakstītas sekojošajā 3.3. apakšnodaļā.

3.3. Matemātiski statistiskās metodes

Izmantojot tiešos gaisa kvalitātes (standarta vai paplašinātā monitoringa tīkla ietvaros) mērījumus un specializētas datu apstrādes un analīzes metodes iespējams gūt priekšstatu par emisiju gaisā saistību ar konkrētiem emisijas avotiem, avotu dominanci, sezonālām īpatnībām un diennakts variācijām, kā arī, salīdzināt dažādas monitoringa stacijas, salīdzināt dažādus novērojumu periodus un izvērtēt citus faktorus, kuri ietekmē piesārņojošo vielu variācijas. Populārākās metodes un to pielietojuma sfēras apkopotas 3.1. tabulā.

3.1. tabula

Nr	Programma/datu apstrādes metode	Pielietojums/raksturojums
1	SPSS	Statistiskās datu apstrādes programma, kurā ir plašs dažādu metožu un rezultātu vizualizācijas kopums
2	PC-ORD	Statistiskās datu apstrādes programma, specializācija – galveno komponentu analīze
3	PCA	Datu analīzes un apstrādes metode (galveno komponentu analīze), kuru izmanto dažādu parametru līdzības atrašanai, lai spriestu par to izcelsmes līdzību. Pamatojoties uz analīzi tiek identificētas galvenās komponentes, kuras savā starpā ir saistītas.
4	HCA	Datu analīzes metode (Hierarhiskā klāster analīze), kuru izmanto, lai variables pēc (jeb)kāda principa apvienotu. Šādi iespējams identificēt līdzīgus paraugus, vai arī sezonālā īpatnības.
5	Pīrsona korelācijas analīzes	Dispersijas analīzes metode, kuru izmanto 2 parametru savstarpējās ietekmes novērtēšanai; sakarības ciešumu starp parametriem novērtē izmantojot Pīrsona korelācijas koeficientu.

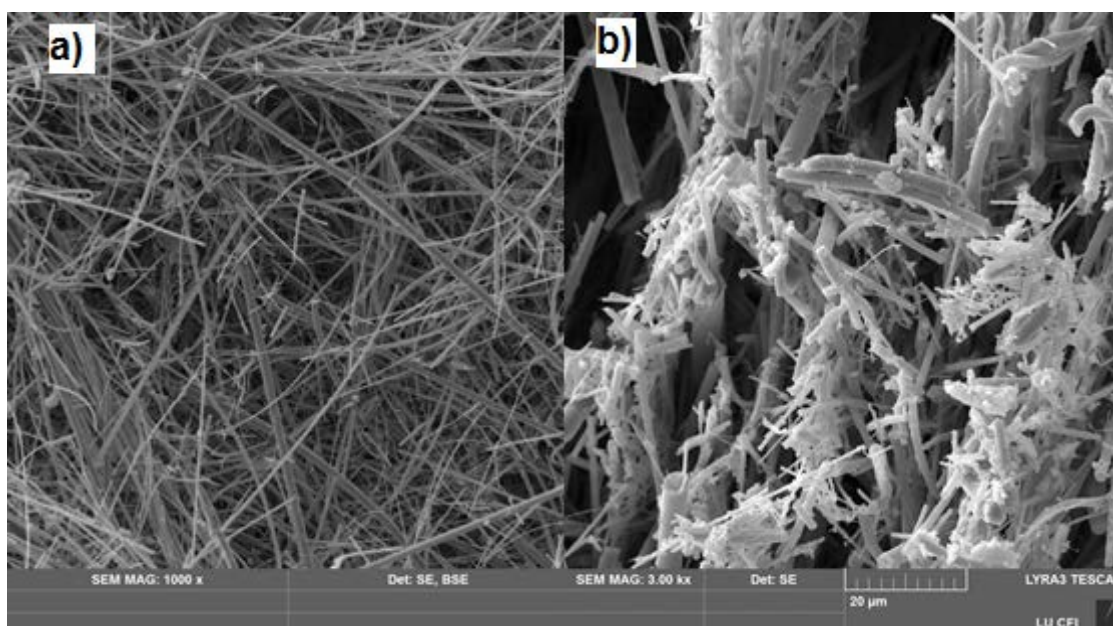
6	Dispersiju analīze	Statistiskā apstrādes metode, kura izmanto dažādus mainīgo izkliedes rādītājus, lai salīdzinātu un statistiski pamatotu paraugu līdzību/atšķirību.
7	PMF	Salīdzinoši jauna statistiskās analīzes metode, kura pamatojoties uz gaisa kvalitātes novērojumiem identificē/norāda uz kopējiem vai atšķirīgiem emisijas avotiem.

4. Izstrādātās metodes apraksts putekļu paraugu savākšanai Rīgas GMS un atklātā vidē

Pētījuma izpildes laikā tika izstrādāta metode putekļu savākšanai Rīgas gaisa monitoringa stacijās (GMS) Brīvības ielā 73 un Valdemāra ielā 18, kurās regulāri tiek konstatēts PM₁₀ 24 stundu pārsniegums (vairāk kā 50 µg/m³). Metode putekļu savākšanai tika izstrādāta tā, lai šim mērķim tiktu pielāgotas esošās putekļu koncentrācijas mērīšanas/savākšanas iekārtas monitoringa stacijās, tādējādi neaizņemot vietu monitoringa stacijās ar papildus aparāturu. Šāda pieeja arī ļauj izanalizēt tieši tos putekļus, kas ir atbildīgi par palielinātu piesārņojumu.

4.1. Putekļu paraugu ievākšana GMS Valdemāra ielā 18

Valdemāra ielas monitoringa stacijā (atrodas pie Valdemāra ielas 18 ēkas) tiek izmantota 2.3.1. apakšnodaļā aprakstītā iekārta Thermo ESM Andersen FH 62I-R, kura izmanto stikla šķiedras papīra filtru lenti, uz kuras uzkrājas PM₁₀ putekļu daļiņas. Uzstādīts stikla šķiedras papīra filtrs iekārtā apskatāms 2.1. attēlā, tas pats filtrs ar palielinājumu 1000 un 3000 reizes ir redzams 4.1.a un b. attēlos.

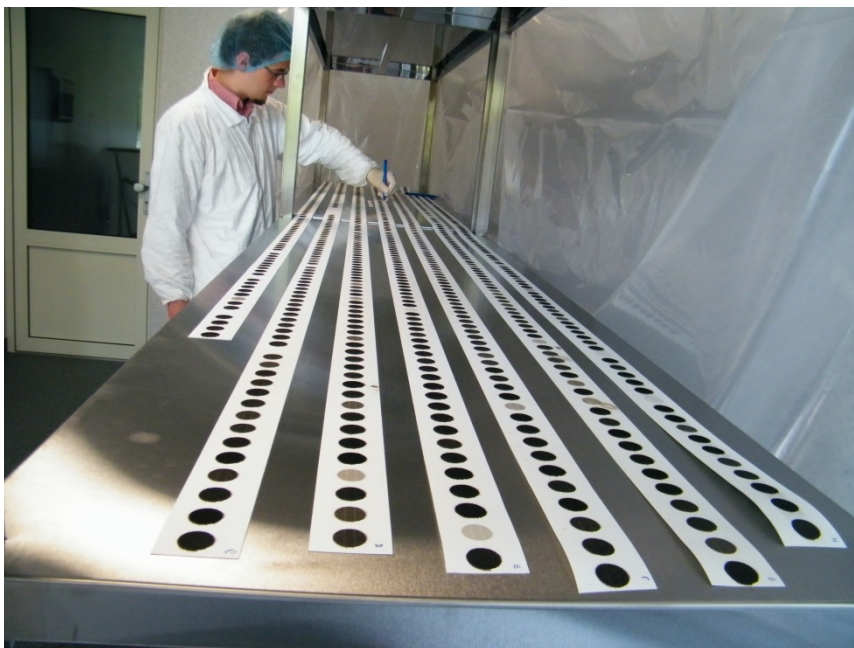


4.1. attēls. Stikla šķiedras papīra filtrs no Valdemāra ielas 18 monitoringa stācijas; a) filtra virsma 1000 x palielinājumā, b) filtra šķērsriezums 3000 x palielinājumā

Pēc SEM attēliem redzams, ka stikla šķiedras ir ar diametru no 0,6 µm līdz 4,6 µm, tās izvietotas 10 slāņos, starp kuriem ir neliela tukša telpa, kurā iekrītas putekļi, lentes biezums ir 380 µm. Paredzams, ka neliela daļa putekļu spēj iespiesties lentes dziļumā un var nebūt redzami, aplūkojot lenti no virspuses.

Iekārta FH 62I-R lenti pavirza uz priekšu ar noteiktu intervālu, tādējādi uz iekārtas labajā pusē esošā rullīša uzkrājas lente ar uzkrājušiem putekļiem. Lentes pārbīdes biežums nosaka konkrēta lentes punkta ekspozīcijas ilgumu ar putekļiem. No 2011. gada (lentes ielikšanas brīža) līdz pat 2013. gada 30. maijam ekspozīcijas ilgums vienam punktam bija

uzstādīts 24 stundu ilgumā. Šādā režīmā stiklašķiedras lentas konkrētu dienu ekspozīcijas punkti tiek bieži pāreksponēti un putekļi ir uzkrājušies ļoti lielā daudzumā (skatīt 4.2. att.)



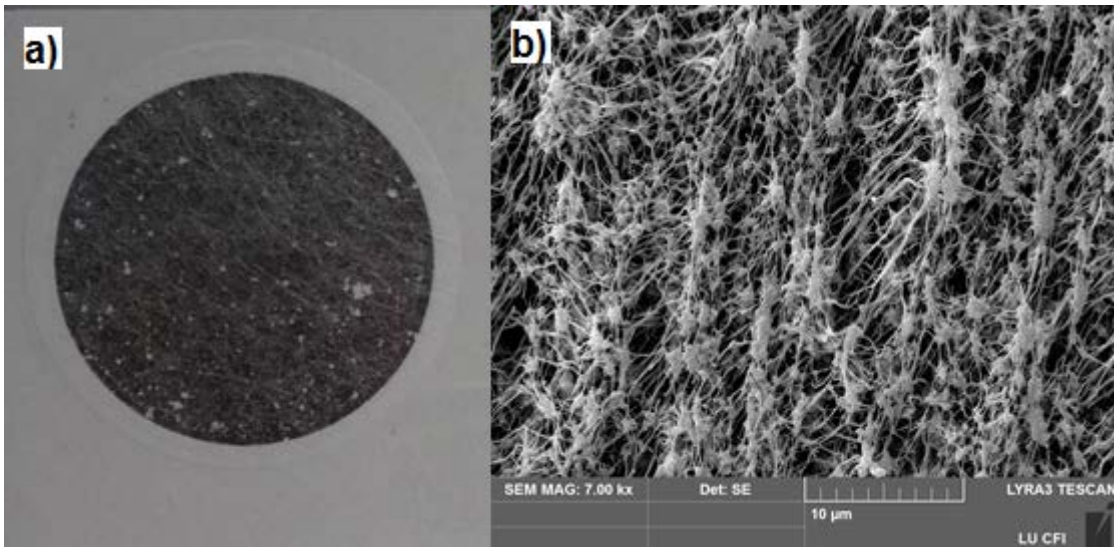
4.2. attēls. Stikla šķiedras lentu sadalīšana posmos Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta tīrtelpās

Pāreksponēšana izpaužas kā pilnīgi melni punkti, kas gan apgrūtina reprezentatīvu putekļu analīzi, gan arī apgrūtina katra punkta piesaisti pie konkrētas dienas, jo uz lentas nav atzīmēts laiks, kad katrs punkts iegūts un arī lineāra saistība starp punktiem un dienām nav, jo divu gadu laikā, kad tika iegūti visi putekļu punkti uz lentas, ir notikušas vairāki strāvas pārrāvumi un citas ar iekārtu saistītas problēmas, kas izmaina putekļu punktu secību.

Lai būtu iespējams pētīt nepāreksponētu lenti, tika pieņemts lēmums šī gada 30. maijā lentes pārbīdes intervālu uzstādīt uz 6 stundām, tādējādi vienas dienas laikā uz lentas tiek iegūti 4 putekļu punkti, kas katrs atbilst 6 stundu ekspozīcijai ar sekojošiem intervāliem: 00:00 – 06:00, 06:00 – 12:00, 12:00 – 18:00, 18:00 – 24:00. Šāda pieeja paver iespējas izpētīt piesārņojuma raksturu atsevišķi katram no minētajiem laika periodiem.

4.2. Putekļu paraugu ievākšana GMS Brīvības ielā 73

Brīvības ielas gaisa monitoringa stacijā (atrodas pretī ēkai Brīvības ielā 73) PM₁₀ putekļu smalkās daļiņas tiek uzkrātas 2.3.2. nodaļā aprakstītajā OPSIS SM200 iekārtā, kurā putekļi uzkrājas uz 47 mm membrānas papīra filtriem ar 24 stundu ekspozīcijas laiku. Iekārta filtrus uzglabā filtra kasetē (ietilpība ir 40 filtri) un tos nomaina pēc katra pilna mēneša. Ievāktos filtrus analizē LVĢMC laboratorijā iegūstot PAH un smago metālu saturu. PAH un smago metālu analīzes PM sastāvā tiek veiktas pamīšus, vienas nedēļas ekspozīcijas periodam tiek analizēts smago metālu sastāvs, nākošās nedēļas – PAH sastāvs, pēc tam atkal smagie metāli un vēl pēc nedēļas PAH. Pēc filtru analīzes LVĢMC paliek pāri eksponētie filtri, kuri līdz šī pētījuma izstrādei tika izmesti, bet šī pētījuma izstrādes gaitā tika saskaņots, ka šos filtrus nemetīs ārā, bet nodos pētīšanai šī pētījuma mērķim. Tādējādi ir iegūti visi jūnija mēneša filtri ar katrai pilnai dienai atbilstošu putekļu sastāvu.



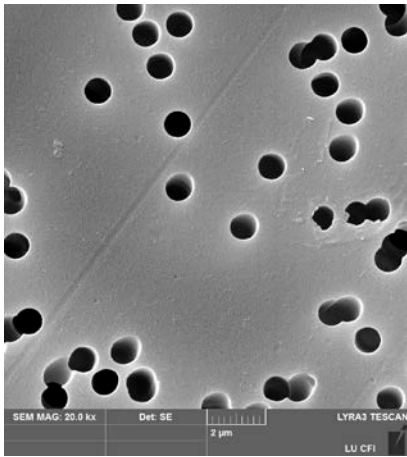
4.3. attēls. Brīvības ielas gaisa monitoringa stacijas filtrs a) pilnā izmērā (diametrs 47 mm), b) 7000 x kārtīgā palielinājumā.

Brīvības ielas monitoringa stacijas 47 mm filtri ir daudz smalkāki (skatīt 4.3. att.), nekā Valdemāra ielas stacijā izmantotie stikla šķiedras filtri – šiem filtriem pavedienu diametrs ir aptuveni 0,3 µm, bet pavedienu sakopojumu vietās 1 µm. Vidējais acu izmērs starp pavedieniem ir 1 µm, bet filtra biezums ir aptuveni 20 µm. Tā kā šie filtri ir daudz plānāki, nekā Valdemāra ielas stiklšķiedras filtri, tad šiem filtriem paredzams niecīgs putekļu daudzums, kas iespiestos filtra iekšpusē un lielāks skaits to putekļu, kas paliek virspusē. Tā kā filtra ekspozīcijas intervāls ir fiksēts uz 24 stundām, tad paredzams, ka uz šiem filtriem uzkrāsies salīdzinoši liela putekļu kārtā.

4.3. Putekļu paraugu ievākšana atklātā vidē

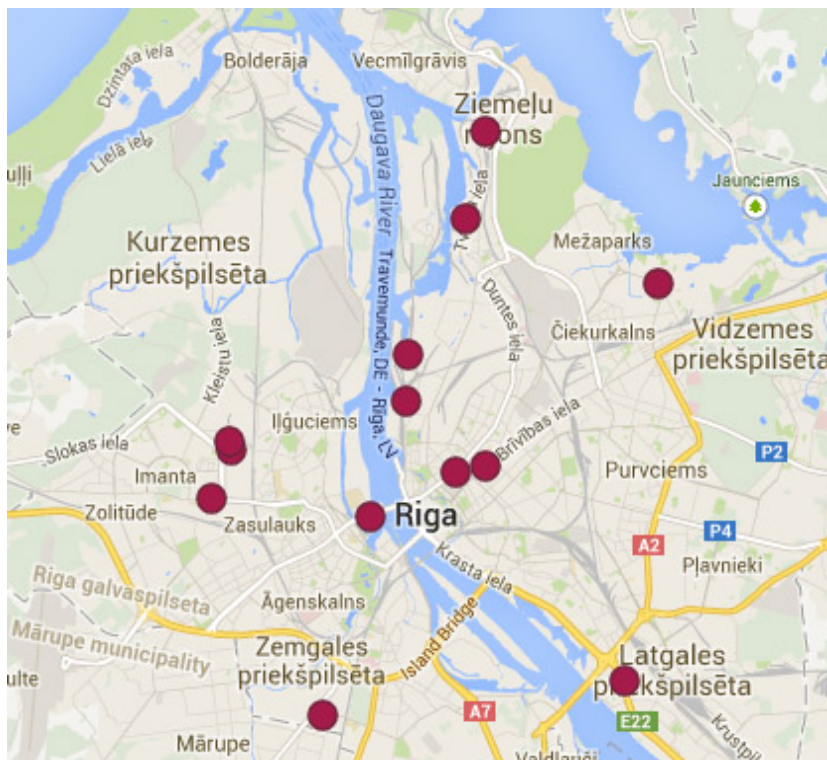
Atklātā vidē tika iegūti paraugi ar mērķi identificēt konkrētiem emisijas avotiem raksturīgos putekļus, kā arī iegūt putekļus citviet pilsētā, piemēram, iegūt neatkarīgu putekļu paraugu pie monitoringa būdiņām, dzīvojamos un privātmāju rajonos, kā arī ostas tuvumā. Putekļu paraugu ievākšanai atklātā vidē tika sagatavota iekārta, kas sastāv no vakuuma sūkņa Air Admiral (sūkņa sūkšanas temps 8.8 L/min), gumijas caurules un tās galā uzmontētu 25 mm filtra turētāju ar tajā ievietotu filtru. Tā kā sūknis darbojas ar 220 voltu spriegumu, tad tika izmantots strāvas pārveidotājs, kurš pieslēdzams pie automašīnas elektrības avota ar 12 voltiem un savienojams ar vakuuma sūkni. Šāda sistēma pilsētas vidē ir pietiekoši mobila un kompakta, lai būtu iespējams veikt putekļu izlases paraugu paņemšanu nepieciešamajās vietās. Sūkņa lielā jauda nodrošina ātru putekļu paraugu ievākšanu, kas var būt nozīmīgi.

Jaunākajos pētījumos pasaulē, kur tiek ievākti putekļu paraugi atklātā vidē ar mērķi tos analizēt izmantojot skenējošo elektronu mikroskopiju, kā piemēram, Lū (Lū u.c., 2012) un Genga (Genga u.c., 2012) pētījumos, putekļu paraugu ievākšanai tiek izmantoti polikarbonāta filtri, kuros ir vienāda izmēra acu caurumi gludā virsmā (skatīt 4.4. att.), tādējādi padarot parauga analīzi vieglāku un reprezentatīvāku. Šajā pētījumā tika izmantoti Whatman Nuclepore polikarbonāta filtri ar acu izmēriem 1 µm un 25 mm diametru.



4.4. attēls. Nucleopore polikarbonāta filtrs ar acu izmēru 1 µm 20 tūkstoš kārtīgā palielinājumā

Pētījuma izpildes gaitā pēc iepriekš aprakstītās metodes tika ievākti vairāki gaisā esošie putekļu paraugi, kā arī potenciālie putekļi no dažādām virsmām vairākās vietās Rīgas pilsētas teritorijā atklātā vidē. Kopā šādu vietu skaits ir 12, no kurām divās ir ievākti atkārtoti paraugi, tādējādi kopējais gaisa paraugu skaits ir 14 un tās apkopotas 4.5. attēlā.



4.5. attēls. Gaisa paraugu ņemšanas vietas atklātā vidē

Liela daļa paraugu ir ievākti 2013. gada 12. aprīlī laikā, kad sniega sega sāka aktīvi kust. Tādējādi paralēli gaisa paraugiem bija iespējams paraugot arī sniega segas virsējo daļu, tādējādi iegūstot konkrētās vietas vismaz vairāku dienu ekspozīciju. Paralēli tam tika ievākti arī potenciālo putekļu resuspensijas avotu – dubļu paraugi no ielas braucamās daļas, kas uzskatāms par galveno lielo putekļu koncentrācijas izraisītāju pavasara mēnešos, kad norisinās aktīva resuspensija. Atklātā vidē kopā paņemti 71 paraugs, kuru koordinātas parādītas 4.1. tabulā.

Atklātā vidē paņemto paraugu vietu apraksts

Paraugošanas vieta	Paraugu ņemšanas datums	Paraugu ņemšanas laiks	Ģeogrāfiskais platums	Ģeogrāfiskais garums	Paņemto paraugu skaits	Galvenie piesārņojuma avoti
Progresas iela, Imanta (Daudzdzīvokļu un privātmāju rajons)	2013.04.12	10:04	N 56° 57,177'	E 24° 01,893'	4	Transports/ lokālā apkure
Slokas iela – pie AS Rīgas Siltums siltumcentrāles „Imanta” (apkures un transportlīdzekļu izmeši)	2013.04.12	10:28	N 56° 57,698'	E 24° 02,244'	5	Apkure (dabas gāze)/transports
AS Rīgas Siltums siltumcentrāles „Imanta” tiešā tuvumā (apkures izmeši)	2013.04.12	10:48	N 56° 57,800'	E 24° 02,259'	4	Apkure (dabas gāze)/transports
Preses nams	2013.04.12	11:08	N 56° 56,934'	E 24° 05,138'	5	Transports
Brīvības iela 73 (monitoringa stacija)	2013.04.12	11:22	N 56° 57,527'	E 024° 07,562'	8	Transports
	2013.07.24	21:50	N 56° 57,527'	E 024° 07,562'	1	Transports
Kr.Valdemāra iela 18 (monitoringa stacija)	2013.04.12	11:38	N 56° 57,469'	E 024° 06,928	7	Transports
	2013.07.24	21:33	N 56° 57,469'	E 024° 06,928	1	Transports
Rīgas ostas tuvumā (daudzdzīvokļu mājas un osta)	2013.04.12	12:05	N 56° 58,248'	E 024° 05,895'	8	Ostas aktivitātes – dzelzceļš/transports
Kaķasēkļa dambis 29 (Tieši pie ostas teritorijas)	2013.04.12	12:26	N 56° 58,756'	E 024° 05,964'	8	Ostas aktivitātes – ogļu pārkraušana/smago automašīnu transports
Tvaika iela 42 (pie monitoringa stacijas – ostas tuvumā)	2013.04.12	12:45	N 57° 00,244'	E 024° 07,131'	7	Ostas aktivitātes (naftas produktu pārkraušana)/ transports
Lēdurgas iela (industrializētas ostas tuvums)	2013.04.12	13:06	N 57° 01,231'	E 024° 07,549'	4	Ostas aktivitātes (naftas produktu pārkraušana)/ transports
TEC 1 (daudzdzīvokļu mājas un koģenerācijas stacija)	2013.04.12	13:28	N 56° 059,541'	E 024° 11,150'	7	Apkure (pamata kurināmais: dabas gāze) / transports
Maskavas iela 279 (daudzdzīvokļu rajons)	2013.07.24	21:00	N 56,941978°	E 24,145889°	1	Transports, t.sk. vilcienu satiksme
Kabiles iela 16 (privātmāju rajons)	2013.07.24	22:56	N 56.911338°	E 24.07145°	1	Vietējā apkure

No ievāktajiem 71 paraugiem 15 ir gaisa putekļu paraugi, pārējie ir uz ielas braucamās daļas sastopamo putekļu paraugi, un no sniega virsmas paņemtie ilgās ekspozīcijas paraugi. Visi paraugi līdz analīžu veikšanai tika uzglabāti piemērotos apstākļos – pazeminātā temperatūrā, bet sniega paraugi – īpaši zemā temperatūrā.

5. Putekļu cieto daļiņu kompleksa statistiskā analīze

Lai novērtētu datu izkliedes mainību vai arī viendabību, PM koncentrāciju mērījumiem veikta normalitātes pārbaude (izvērtēta datu atbilstība noteiktam teorētiskam sadalījumam) izmantojot Fišera dispersijas indeksu. Konstatēts, ka visos gadījumos PM mērījumiem raksturīgs asimetrisks (pa kreisi nobīdīts) sadalījums, t.i. novērojams neliels zemo koncentrāciju īpatsvars, savukārt ekstrēmi augstās koncentrācijas novērojamas plašā diapazonā. Līdz ar to, datu tālākā analīze veikta izmantojot logaritmētās vērtības, šādi asimetrisku sadalījumu pārvēršot normālā.

Gan PM₁₀, gan M_{2.5} mērījumu rezultāti 2011.-2012.g. Brīvības ielā un Kronvalda bulvārī statistiski būtiski atšķiras ($p < 0.01$), savukārt statistiski būtiskas atšķirības starp PM₁₀ mērījumiem 2011. un 2012. gadā Brīvības ielā nav.

Mērījumu rezultātu mainības un līdzības raksturošanai veikta korelāciju analīze, galveno komponentu analīze un hierarhiskā klāsteranalīze.

Galveno komponentu (PCA) metodes mērķis ir noteikt galvenās komponentes, kurās apvienojas dažādi mērāmie parametri – gaisa kvalitātes mērījumi, meteoroloģiskie parametri, kuri savstarpēji ir visciešāk saistīti. Izmērītie parametri tiek izkārtoti 3- vai 2-dimensionālā telpā tādejādi ciešāk attēlojot parametrus, kuri ir ciešāk saistīti. Izmantojot šo analīzes metodi iespējams identificēt (vai nojaust) kopējus vai atšķirīgus emisiju avotus. Analīze veikta 2011.-2012.gada Brīvības ielas datu masīvam (diennakts vērtībām un nedēļas ekspozīcijas vērtībām), papildus izmantoti Rīgā, Raiņa bulvārī 19 iegūtie meteoroloģiskie rādītāji. Matemātiskā apstrāde un analīze veikta izmantojot specializētu programmas PC-ORD 5.10., SPSS 19.

Nereti monitoringa sistēma nesniedz pilnīgu 100%-tīgu datu pārklājumu, jo dažādu tehnisku kļūmju dēļ mērījumi netiek veikti, kā arī dažkārt mērījumu nav citu cilvēku ļaunprātīgas rīcības dēļ, kad iekārtas tiek sabojātas vai nozagtas. Tādēļ, izmantojot statistiskās analīzes metodes (šajā gadījumā Vienfaktora dispersijas analīze un Fišera indeksa metode) tika salīdzināti mērījumi Valdemāra ielā un Kronvalda bulvārī ar mērķi novērtēt, vai šie mērījumi būtu savstarpēji aizvietojami. Rezultātu analīze redzama zemāk.

Anova: Single Factor

SUMMARY

<i>Groups</i>	<i>Count</i>	<i>Sum</i>	<i>Average</i>	<i>Variance</i>
PM10_AVG_Br	81	125.3354	1.54735	0.015881
PM10_AVG_Kr	81	106.2664	1.311931	0.035275

ANOVA

<i>Source of Variation</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Between Groups	2.244598	1	2.244598	87.75572	6.72E-17	3.900226
Within Groups	4.092447	160	0.025578			
Total	6.337045	161				

SUMMARY

<i>Groups</i>	<i>Count</i>	<i>Sum</i>	<i>Average</i>	<i>Variance</i>
PM2.5_AVG_Br	33	45.15612	1.368367	0.013352

ANOVA

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	1.051504	1	1.051504	66.7928	1.6E-11	3.99092
Within Groups	1.007537	64	0.015743			
Total	2.059041	65				

Tā kā „P-value” < 0.05 abos gadījumos (gan PM₁₀, gan PM_{2,5}), 0-hipotēze tiek noraidīta, kas nozīmē, ka mērījumi K. Valdemāra un Brīvības ielā statistiski būtiski atšķiras, un tos nav korekti aizvietot datu iztrūkuma gadījumos. Analīze veikta, izmantojot 2011.-2012.gada novērojumu rezultātus.

5.1. PM atkarība no autotransporta un meteoroloģiskajiem apstākļiem

Kā zināms, meteoroloģiskie faktori būtiski var mainīt cieto daļiņu piesārņojumu, stiprs gāzienlietus efektīvi (atsevišķos gadījumos pat par 50%) samazina lielo cieto daļiņu koncentrāciju, savukārt, ilgstoša migla, bezvējš veicina piesārņojums uzkrāšanos. Meteoroloģisko parametru ietekme, tās ciešums vērtēts, izmantojot korelācijas analīzi. Rezultāti apkopoti 5.1. tabulā.

5.1. tabula

Pirsona korelācijas matrica (diennakts vērtības, monitoringa dati - Brīvības iela, meteoroloģiskie rādītāji – Raiņa bulvāris, N = 241)

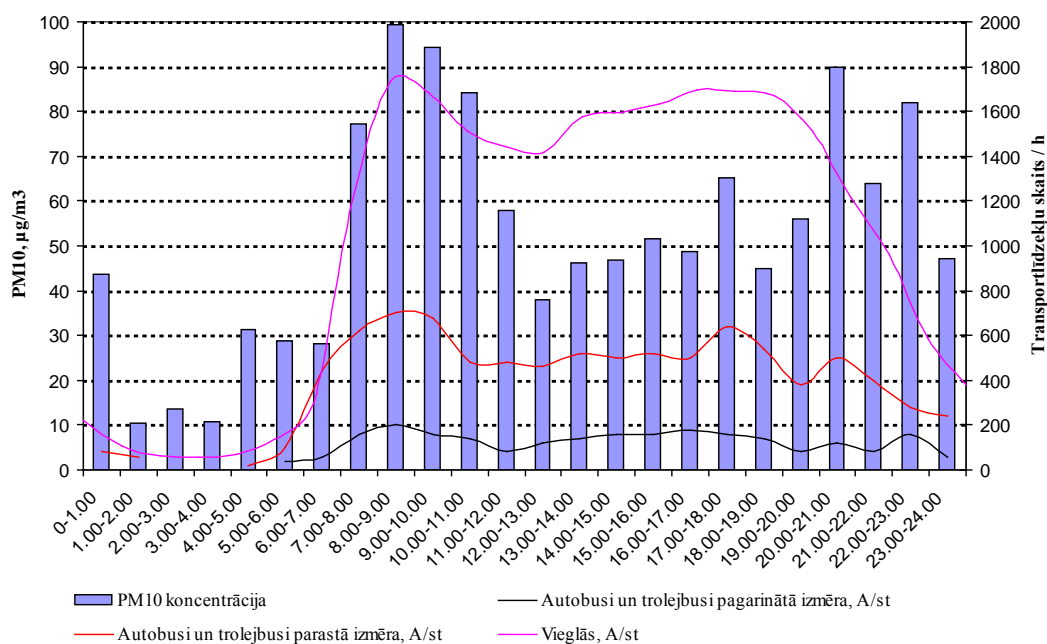
	PM ₁₀	PM _{2,5}	Zemie mākoņi	Nokrišņu daudzums	Atmosf. spiediens	Meteo redzamība	Rel. mitr.	Gaisa temp	Vēja virziens	Vēja ātrums
PM ₁₀	1									
PM _{2,5}	.945**	1								
Zemie mākoņi	-.270**	-.303**	1							
Nokrišņu daudzums	-.181**	-.184**	.245**	1						
Atmosf. spiediens	.388**	.355**	-.329**	-.265**	1					
Meteo redzamība	.094	.170**	-.625**	-.163*	.061	1				
Relatīvais mitr.	-.296**	-.392**	.695**	.252**	-.261**	-.813**	1			
Gaisa temp.	-.073	-.129*	-.225**	.173**	-.005	.384**	-.334**	1		
Vēja virziens	.220**	.191**	.008	-.030	.071	.043	.022	-.119	1	
Vēja Ātrums	-.296**	-.203**	.235**	-.003	-.476**	-.078	.087	-.385**	.087	1

* korelācija būtiska, ja p<0.05

** korelācija būtiska, ja p<0.01

Arī šajā gadījumā izmantoti aglomerētie diennakts rādītāji, jo validētas PM₁₀ un PM_{2,5} koncentrācijas bija pieejamas tikai šādam ekspozīcijas laikam. Arī šajā gadījumā, līdzīgi kā iepriekš, būtiskums novērtēts dažādiem ticamības līmeņiem. Konstatēts, ka cieto daļiņu (gan PM₁₀, gan PM_{2,5}) koncentrācijas statistiski būtiski un apgriezeniski korelē ar nokrišņu

daudzumu, zemo mākoņu daudzumu un vēja ātrumu, savukārt tieša sakarība ir ar atmosfēras spiedienu (tam paaugstinoties raksturīgi anticikloniski apstākļi un piesārņojuma uzkrāšanās), vēja virzienam ir sava būtiska ietekme.



5.1. attēls. Transporta plūsmas punktā „Z.A. Meirovica prospekts” (21.04.2010. – darba diena) un PM₁₀ koncentrācijas K. Valdemāra ielā (21.04.2010.)

Transporta ietekmes novērtējums uz PM koncentrācijām veikts izmantojot video skaitīšanas rezultātus novērojumu punktā „Z.A. Meirovica prospekts”, kurā tiek reģistrēti transporta līdzekļi, kuri brauc pa Valdemāra ielu virziena no/uz Vanšu tilta, kā arī nogriežas no/uz Z.A.Meirovica prospektu.. 5.1. attēlā vizualizētas dažādu transporta līdzekļu grupas plūsmas un PM₁₀ koncentrācijas. Lai izvērtētu sakarības ciešumu, izmantota korelācijas analīze (skat. 5.2. tab.)

5.2. tabula

Pirsona korelācijas matrica
(stundas vērtības, transporta plūsmas punktā „Z.A. Meirovica prospekts” (21.04.2010. – darba diena) un PM₁₀ koncentrācijas K. Valdemāra ielā (21.04.2010.))

	PM ₁₀	Vieglie TL	Autobusi/ Trolejbusi (īsie)	Autobusi/ Trolejbusi (garie)	Smagie TL	Smagie (garie) TL
PM ₁₀	1					
Vieglie TL	.635**	1				
Autobusi/Trolejbusi (īsie)	.732**	.904**	1			
Autobusi/Trolejbusi (garie)	.756**	.866**	.894**	1		
Smagie TL	.170	.703**	.633**	.575**	1	
Smagie (garie) TL	.116	.147	.231	-.047	.020	1

** korelācija būtiska, ja p<0.01

Lai arī redzams, ka pastāv cieša statistiski būtiska sakarība starp vieglajiem transporta līdzekļiem un PM₁₀ koncentrācijām, šķiet, ka smagie transporta līdzekļi pat vairāk nosaka šo piesārņojuma līmeni, kas saistīts resuspensijas procesiem, kurus iniciē tieši šie transporta līdzekļi.

Detalizētāka PM₁₀ un PM_{2,5} daļiņu statistiskā analīze apkopota 1. pielikumā pievienotajā zinātniskajā rakstā, kas tapis šī pētījuma ietvaros daļēji no iepriekš iegūtajiem rezultātiem, ar nosaukumu „Evaluation of Local Scale PM Pollution Levels in Typical Street Canyon in Riga”, un kas ir jau iesniegts un apstiprināts starptautiskajā zinātniskajā žurnālā „Journal of Environmental Protection” un tiks iekļauts šī žurnāla 2013. gada septembra izdevumā.

5.2. Kompleksa PM, smago metālu, PAH un gāzveida vielu statistiskā analīze

Lai izvērtētu atsevišķu piesārņojošo vielu sakarības ciešumu ar PM koncentrācijām, izmantojot diennakts rādītājus veikta korelāciju-regresijas analīze. Iegūtie rezultāti apkopoti matricā (tabula 5.3.). Metodes princips – sakarību pētīšana un atrašana starp 2 variantēm, papildus iespējams izvērtēt sakarību ciešumu, noskaidrot faktorus, kas to nosaka, kā arī veidot modeļus. Šajā gadījumā sakarības ciešuma pētīšanai izmantots pāra regresijas lineārais modelis, kurā sakarības ciešums tiek apzīmēts ar Pīrsona korelācijas koeficientu. Aprēķini veikti 241 piesārņojošo vielu koncentrācijas pārim, no analīzes izslēgti daļēji nepilnīgie novērojumi, būtiskums novērtēts 2 līmeņos (p<0.05 un p<0.01).

5.3. tabula

Pīrsona korelācijas matrica (diennakts vērtības, Brīvības iela, N= 241, 2011.-2012.gads)

	PM ₁₀	PM _{2,5}	SO ₂	NO ₂	Benzols	Toluols	p-Ksilols	O ₃
PM ₁₀	1							
PM _{2,5}	.945**	1						
SO ₂	-.084	-.183**	1					
NO ₂	.595**	.529**	-.053	1				
Benzols	.281**	.341**	-.425**	.252**	1			
Toluols	.516**	.568**	-.407**	.405**	.301**	1		
p-Ksilols	-.129*	-.223**	.448**	-.047	-.462**	-.448**	1	
O ₃	.174**	.293**	-.518**	.039	.390**	.467**	-.651**	1

* korelācija būtiska, ja p<0.05

** korelācija būtiska, ja p<0.01

Saskaņā ar diennakts koncentrāciju analīzi, statistiski būtiskas ir gandrīz visas sakarības starp monitorējamām piesārņojošām vielām un PM, augstākā sakarība novērota šādiem pāriem: PM₁₀-PM_{2,5}; PM₁₀-NO₂, PM_{2,5}-NO₂, kas norāda uz augsto tieši sīko daļiņu īpatsvaru troposfēras piezemes slānī, kā arī atkārtoti tiek identificēts, ka cietām daļiņām un slāpekļa oksīdiem ir kopējs emisijas avots.

Nedaudz atšķirīgi rezultāti tika iegūti analizējot stundas vērtības, konstatēts, ka pastāv augsta korelācija starp stundas PM₁₀ vērtībām Kr. Valdemāra ielā un citām gāzveida vielām Brīvības ielā, - tika iegūta salīdzinoši augsta korelācija starp SO₂ un PM vērtībām, kas sākotnēji varētu šķist kā norāde uz augstu automašīnu ar dīzeļdzinējiem īpatsvaru, diemžēl izmantojot aglomerētus diennakts rādītājus šo sakarību nebija iespējams konstatēt. Analizējot

SO₂ mērījumus citās monitoringa stacijās (Raiņa bulvārī 19 un Maskavas ielā 165), iegūts, ka, piemēram, 2011. gadā nav statistiski būtiskas atšķirības starp SO₂ mērījumiem visās 3 monitoringa stacijās (Brīvības ielā, Raiņa bulvārī un Maskavas ielā), visos gadījumos ANOVA analīzē iegūtās statistiskā būtiskuma vērtības bija mazākas par 0.05, kas izvirzīto hipotēzi par mainības līdzību apstiprina. Līdz ar to, pamatojoties uz iepriekšminētās statistiskās analīzes rezultātiem un zinot faktu, ka monitoringa stacijas Raiņa bulvārī un Maskavas ielā kvalificējas kā pilsētas fona stacijas, visticamāk nomērītais SO₂ piesārņojuma līmenis ataino fona piesārņojumu arī Brīvības ielā (transporta piesārņojuma novērtējuma stacija) un tam nav sakara ar dīzeļautomašīnu radīto gaisa piesārņojumu. Pastāv iespēja, ka šo SO₂ piesārņojuma līmeni rada kuģu satiekme ostā, bet tā kā šie emisijas avoti nav iekļauti nacionālajā emisijas avotu datu bāzē 2-Gaiss, tad apstiprināt šo avotu ietekmes lielumu nav iespējams.

Smago metālu un policiklisko aromātisko savienojumu daudzuma ķīmiskās analīzes PM₁₀ sastāvā tiek veiktas katru otro nedēļu (eksponēcijas laiks – 1 nedēļa). Diemžēl mērījumi nepārklājas (tie periodiski tiek mainīti – 1 nedēļu analīzē smagos metālus, nākamajā – PAH), līdz ar to pilnvērtīga statistiskā analīze nav iespējama. Ciešākā sakarība konstatēta pārim – PM₁₀-Pb, kas norāda uz autotransporta ietekmi. Apgalvojums, ka mūsdienās tiek izmantota bezsvina degviela, ir mānīgs, un tas nenozīmē, ka svina degvielā nav, ir tikai mazāks tā saturs. Latvijā noteiktais normatīvs (MK noteikumi Nr 332-26.09.2000. „Noteikumi par benzīna un dīzeļdegvielas atbilstības novērtēšanu”) ir 0.005 g/l, un tas ir pietiekams, lai Pb parādītos emisijās. Diemžēl gaisa paraugiem mērījumi netiek veikti cinkam, līdz ar to nav iespējams novērtēt abraziņas procesus. Identificēta arī statistiski būtiska sakarība starp Cd, Ni un PM₁₀ koncentrācijām, arī šie metāli tiek uzskatīti par tipiskiem transporta radītā piesārņojuma identifikatoriem:

- Cd rodas izplūdes gāzēs sadegot degvielai (līdztekus Pb);
- Ni rodas bremžu nodiluma procesos (rezultātus skat. 5.4. tabulā).

PAH monitoringa rezultāti pēc to mainības līdzības uzrādīja salīdzinoši vāju sakarību starp PM diennakts vērtībām un to koncentrācijām.

5.4. tabula

Pirsona korelācijas matrica
(diennakts vērtības, monitoringa dati - Brīvības iela, N = 51, 2011.-2012.gads)

	Cd	Ni	As	Pb	PM ₁₀
Cd	1				
Ni	.404*	1			
As	.343	-.007	1		
Pb	.488*	.055	.858**	1	
PM ₁₀	.407*	.442*	.186	.514**	1

* korelācija būtiska, ja p<0.05

** korelācija būtiska, ja p<0.01

Pilnīgākā mērījumu kampaņa, novērtējot plašāko elementu sastāvu putekļu paraugos, tika veikta 2007. gadā Rīgā, Viestura prospektā 24, kur monitoringa vietai raksturīga gan transporta ietekme, gan tuvumā notiekošās ostas aktivitāšu ietekme. Šajā kampaņā tika veikti PM_{2,5} sastāva analīžu rezultāti, novērtējot dažādu katjonu un anjonu klātbūtni, tomēr, diemžēl arī šajā gadījumā ne visi mērījumi tika veikti vienlaikus, lai gan iegūtie rezultāti ir gana

interesanti (skat. 5.5. tabulu), jo konstatēts, ka PM_{2,5} sastāvā būtiska sastāvdaļa ir dabiskas izcelsmes cietajām daļiņām, - ļoti augsta korelācija starp pāriem Ca-PM_{2,5}, Mg-PM_{2,5}, SO₄-PM_{2,5}.

5.5. tabula

**Pirsona korelācijas matrica
(nedēļas vērtības, monitoringa dati – Viestura pr. 24 , 28.04.2007.-31.12.2007.)**

	As	Ca ²⁺	Cd	Cl ⁻	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Ni	NO ₃ ⁻	Pb	SO ₄ ²⁻	PM _{2,5}	O ₃	SO ₂	NO ₂
As	1														
Ca ²⁺	. ^a	1													
Cd	-.080	. ^a	1												
Cl ⁻	. ^a	. ^a	. ^a	1											
K ⁺	. ^a	.084	. ^a	. ^a	1										
Mg ²⁺	. ^a	.897**	. ^a	. ^a	-.133	1									
Na ⁺	. ^a	-.524	. ^a	. ^a	.421	-.358	1								
Ni	-.039	. ^a	.520*	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	1							
NO ₃ ⁻	. ^a	. ^a	. ^a	.149	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	1						
Pb	.511*	. ^a	.420	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	.393	. ^a	1					
SO ₄ ²⁻	. ^a	. ^a	. ^a	-.336	. ^a	. ^a	. ^a	. ^a	.797*	. ^a	1				
PM _{2,5}	-.121	.895**	-.154	-.514	.391	.814**	-.250	.123	.452	-.105	.811**	1			
O ₃	-.372	.603	.242	-.395	-.665*	.736*	-.505	.336	-.821**	-.057	-.436	.277	1		
SO ₂	.670**	-.537	.057	.541	.055	-.465	.181	.175	-.029	.001	-.144	-.078	-.215	1	
NO ₂	.455	-.441	.307	.471	.328	-.191	.768**	.346	.515	.343	.229	-.203	-.354*	.459**	1

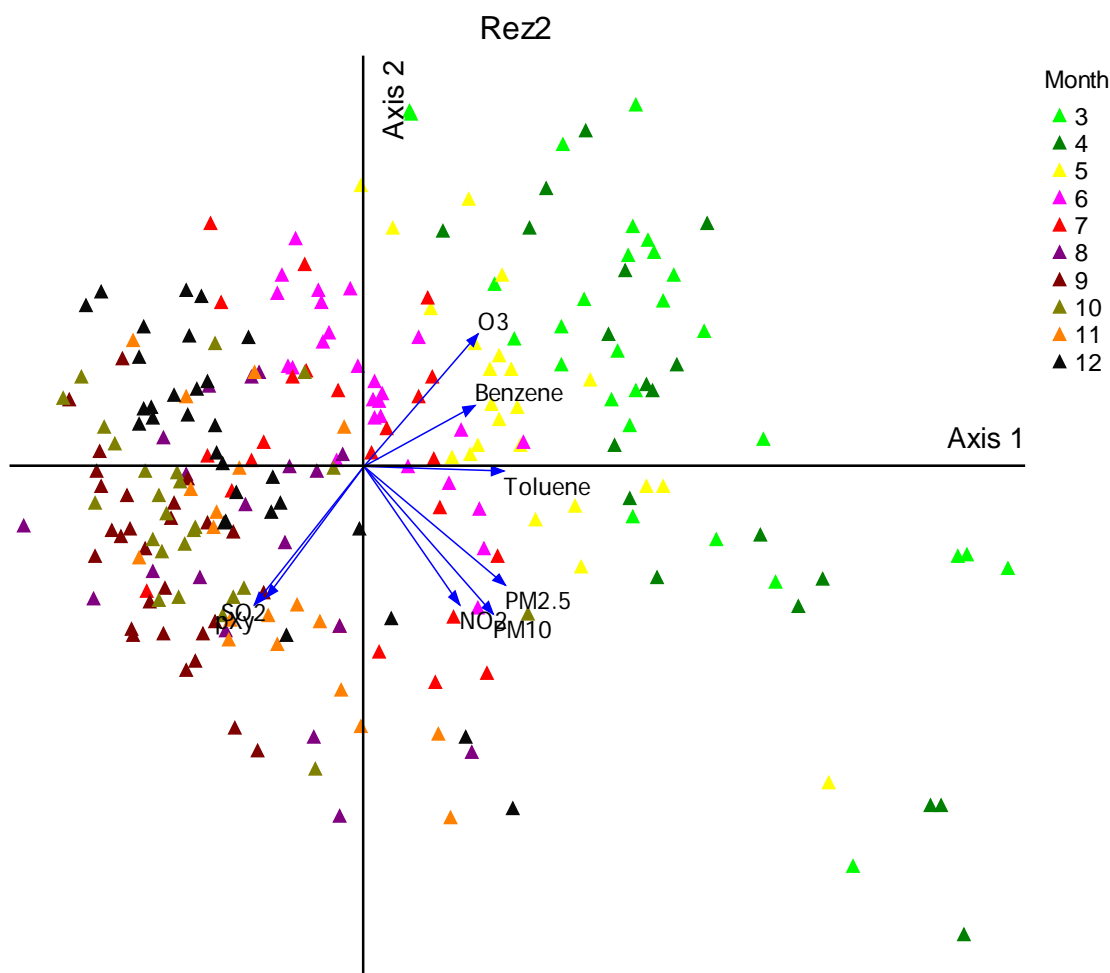
a. korelācijas faktors nav izrēķināts datu trūkuma dēļ

* korelācija būtiska, ja p<0.05

** korelācija būtiska, ja p<0.01

PCA analīzes skaidrojums Brīvības ielas monitoringa stacijai (2011.-2012.gads)

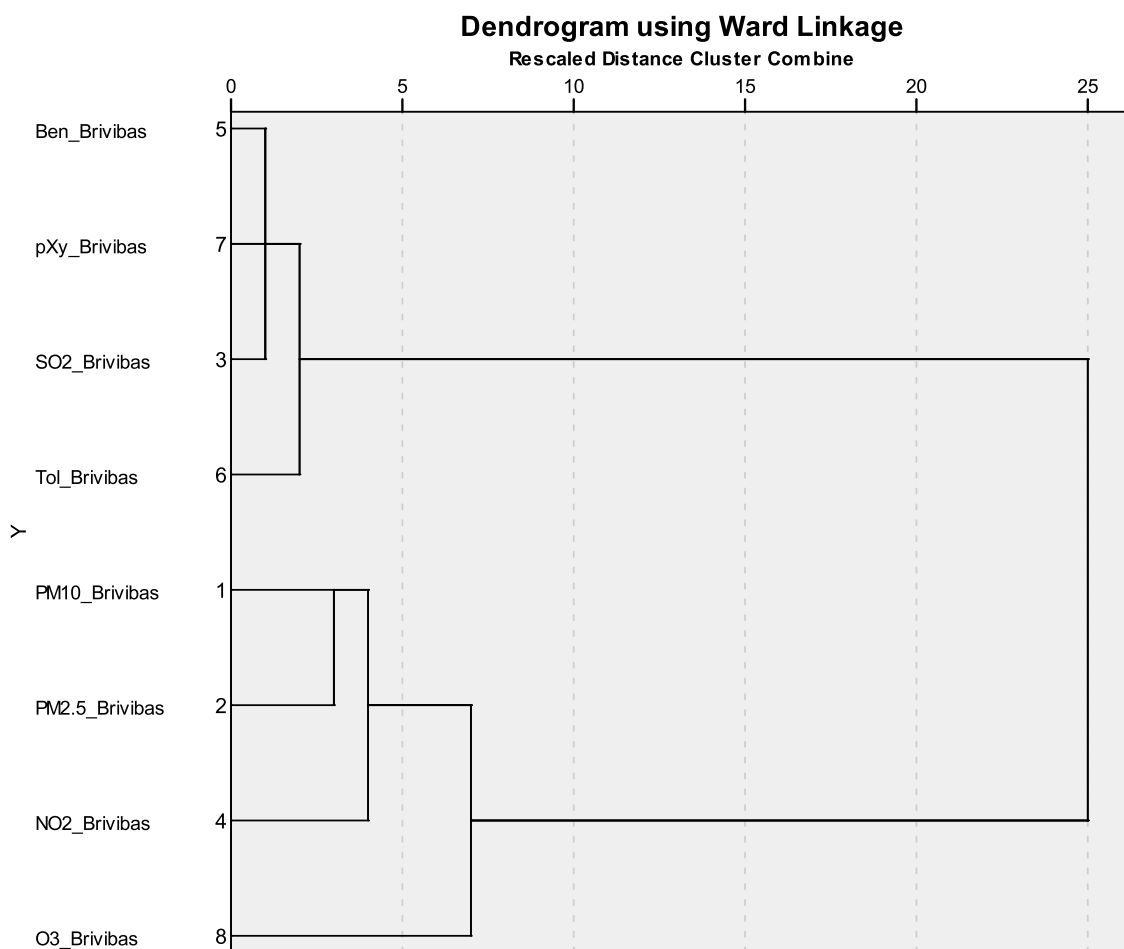
Saskaņā ar PCA konstatēts, ka diennakts ekspozīcijā, būtiskas ir tikai 2 assis (1.ass izskaidro 45 % varianšu, 2.ass izskaidro papildus 23 % varianšu (Eigena vektoru vērtības > 1, būtiskuma līmenis p<0.01), redzams, ka PM koncentrāciju izmaiņu profils ir līdzīgs NO₂ profilam, kas faktiski norāda uz kopēju piesārņojuma avotu, - saistība ir ļoti cieša un koncentrāciju izmaiņas analogiskas. Izvērtējot monitoringa vietu ir zināms, ka Rīgas vēsturiskajā centrā dominē viens piesārņojuma avots un tas ir autotransports (saskaņā ar Rīgas Domes saistošajiem noteikumiem, šajā teritorijā atteikties no centralizētās siltumapgādes nav atļauts, lai nerastos papildus NO_x piesārņojuma avoti). Bez tam, redzama arī izteikta sezonālitate, - pavasarī raksturīga liela koncentrāciju variācija, savukārt mazākais variācijas intervāls novērojams vasaras sezonā. PCA diennakts vērtību analīžu rezultāti doti 5.2. attēlā.



5.2. attēls. PCA analīzes rezultāti pamatojoties uz diennakts mērījumiem Brīvības ielā 2011.-2012. gadā

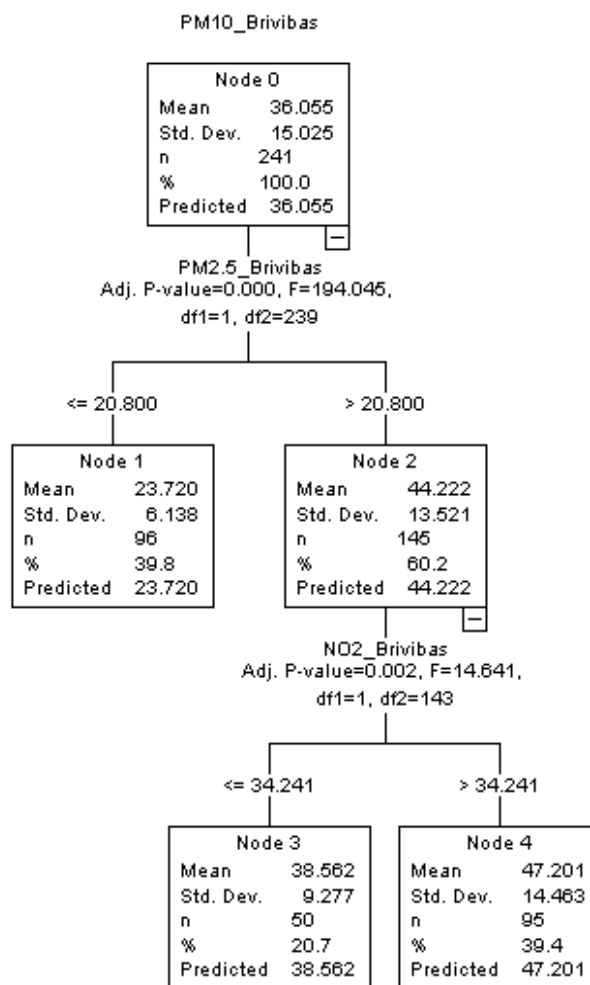
Klāsteru analīzes mērķis ir novērojumu apvienošana/grupēšana, pamatojoties uz kādu līdzības principu (kuru nosaka metodes lietotājs). Šī darba ietvaros izmantojot monitoringa diennakts mērījumu rezultātus pielietota hierarhiskā Klāsteru analīzes metode (HCA), rezultāti attēloti dendrogrammā (skat. 5.3. attēlu), lai uzskatāmāk redzētu dažādu klāsteru veidošanos. Sagatavojot dendrogrammu, izmantots Warda līdzības princips un kvadrātiskā Eiklīda attāluma metode.

Saskaņā ar HCA rezultātiem, BTX (benzols, toluols, ksilols) un sēra dioksīds veido kopēju klāsteri, gaistošo organisko frakciju kopējā mainība skaidrojama ar t.s. “non-exhaust” (*angļu valodā*) transporta emisijām, kuras atmosfērā nonāk degvielas iztvaikošanas procesos. Otru lielu klāsteri veido PM, slāpekļa oksīdi un ozona koncentrācijas. Arī izmantojot šo analīzes metodi, redzams, ka PM un slāpekļa oksīdu gadījumā ir kopējs emisijas avots, savukārt ozona klātbūtne šajā klāsterī skaidrojama ar apgriezenisko ciešo sakarību starp NO_x un O_3 koncentrācijām, kura ir labi zināma.



5.3. attēls. Diennakts koncentrāciju dendrogramma, analizē izmantoti 2011.-2012. gada Brīvības ielas monitoringa rezultāti

Pamatojoties uz iepriekš iegūtajiem rezultātiem un vairākkārtējām liecībām par NO₂ ciešo sakarību ar cietajām daļiņām, izmantojot t.s. CHAID metodi, sagatavots ietekmējošo faktoru klasifikācijas koks (skat. 5.4. attēlu). Kā atkarīgais mainīgais izvēlēts PM₁₀, savukārt kā neatkarīgie mainīgie – pārējās vielas, kuras tiek monitorētas (SO₂, NO₂, Benzols, Toluols, p-Ksilols, O₃, PM_{2,5}). Analīzes rezultātā konstatēts, ka NO₂ koncentrācijas ir cieši saistītas ar PM_{2,5} koncentrācijām un gadījumos, kad NO₂ diennakts vērtība pārsniedz 34 μg/m³, sagaidāmas arī augstas (> 20 μg/m³) PM_{2,5} vērtības un līdz ar to arī augstas PM₁₀ koncentrācijas.



5.4. attēls. PM_{10} koncentrāciju koks un saistība ar ietekmējošiem faktoriem (citām piesārņojošām vielām)

5.3. Putekļu cieto daļiņu SEM-EDS spektru statistikā apstrāde

Statistiskā analīze veikta arī SEM-EDX apstrādātajiem paraugiem, sākotnēji izvērtēts, cik cieši korelē dažādi spektri, kuri iegūti no dažādiem jūnija sākumā ievāktiem paraugiem GMS Brīvības ielā ar mērķi izvērtēt dažādu statistisko analīžu metožu pielietojšanas iespēju SEM-EDX analīžu rezultātiem. Analizēti 15 dažādi spektri un konstatēts, ka liela daļa pēc sava sastāva no šiem spektriem ir līdzīgi (cieši korelē), kas tomēr norāda uz kopēju izcelsmi, rezultāti doti 5.6. tabulā.

Pirsona korelācijas matrica
(monitoringa dati – Brīvības iela 73, 2013. jūnija sākuma filtru paraugi)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	13	14	15	16
1	1														
2	.323	1													
3	.175	.846**	1												
4	.092	.826**	.782**	1											
5	.494*	.771**	.660**	.812**	1										
6	.470*	.652**	.575**	.652**	.870**	1									
7	.373	.834**	.922**	.838**	.718**	.611**	1								
8	.428*	.883**	.882**	.794**	.722**	.687**	.963**	1							
9	.156	.875**	.968**	.910**	.766**	.656**	.939**	.894**	1						
10	.436*	.917**	.796**	.921**	.877**	.723**	.904**	.909**	.885**	1					
12	.121	.871**	.944**	.939**	.766**	.656**	.933**	.890**	.996**	.895**	1				
13	.307	.486*	.395	.436*	.677**	.729**	.413*	.537*	.442*	.523*	.438*	1			
14	.711**	.688**	.379	.281	.500*	.452*	.451*	.596**	.346	.600**	.322	.441*	1		
15	.415*	.802**	.925**	.768**	.677**	.583**	.992**	.953**	.914**	.859**	.897**	.398	.464*	1	
16	.513*	.611**	.811**	.444*	.434*	.424*	.856**	.840**	.709**	.621**	.667**	.289	.481*	.910**	1

* korelācija būtiska, ja $p < 0.05$ ** korelācija būtiska, ja $p < 0.01$

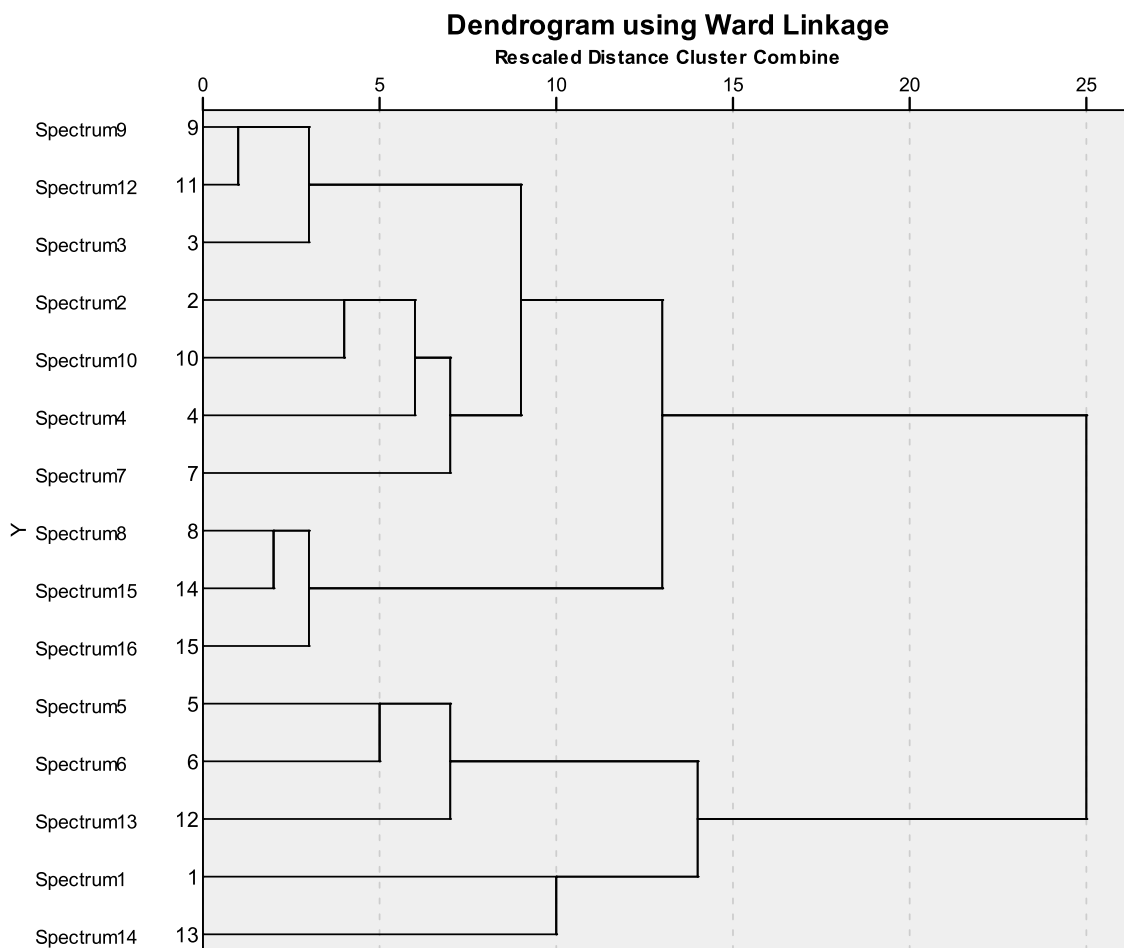
Papildus analizēta arī korelācija starp dažādiem elementiem, kuri noteikti izmantojot SEM-EDX metodi, rezultāti doti 5.7. tabulā, tie liecina par augstu dabiskas izcelsmes piesārņojuma klātbūtni. Tomēr, pamatojoties uz 16 spektrāliem mērījumiem viennozīmīgus secinājumus izdarīt nav iespējams.

Pirsona korelācijas matrica
(monitoringa dati – Brīvības iela 73, 2013. jūnija sākuma filtru paraugi)

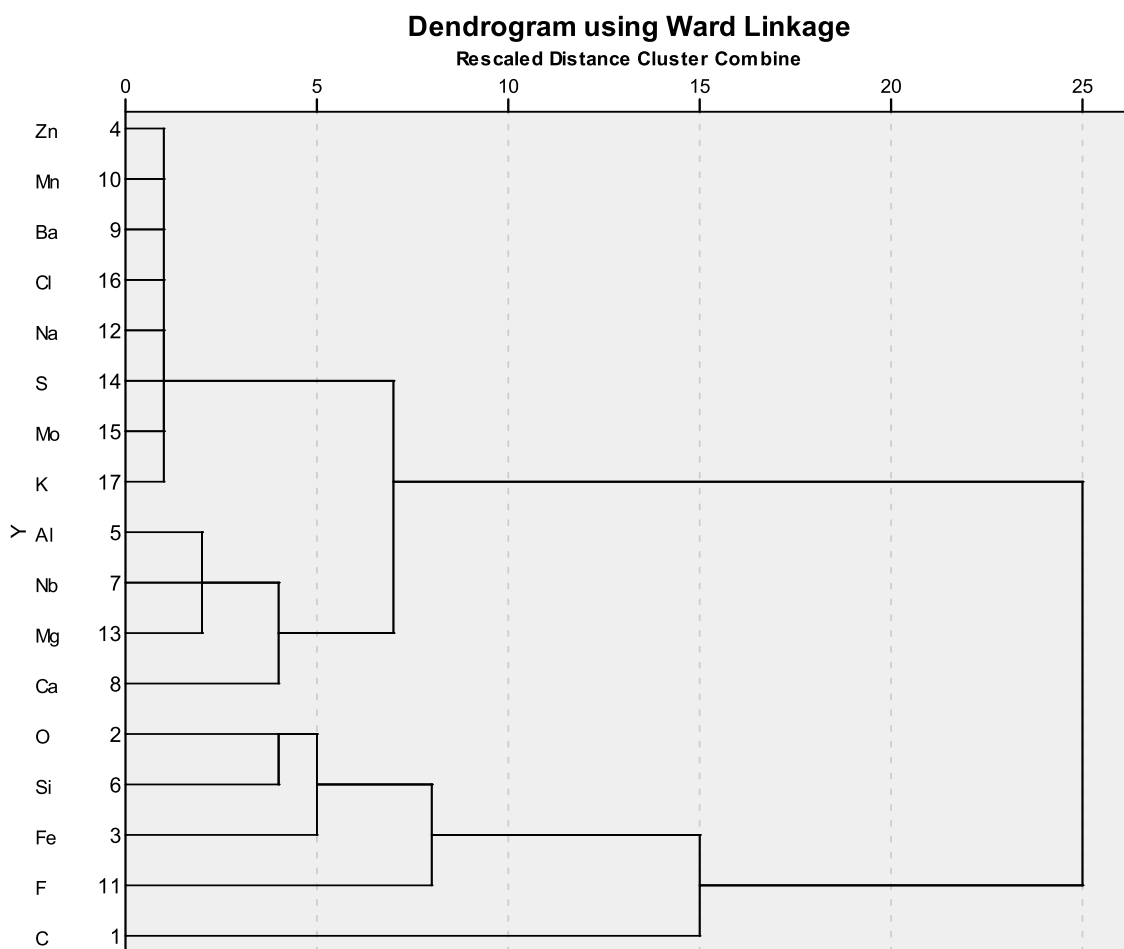
	C	O	Fe	Zn	Al	Si	Nb	Ca	F	Na	Mg	S	Mo	Cl	K
C	1														
O	-.267	1													
Fe	-.512	.408	1												
Zn	-.506	.349	.523*	1											
Al	-.308	.604*	.292	-.074	1										
Si	-.248	.625*	.349	.023	.792**	1									
Nb	.034	.086	-.020	-.226	.566*	.145	1								
Ca	-.216	.442	-.070	-.029	.371	.010	.292	1							
F	-.041	-.382	.151	-.291	-.123	.017	-.082	-.518*	1						
Na	.064	.481	.137	-.150	.545*	.559*	-.144	.366	-.201	1					
Mg	-.147	.353	-.079	-.138	.581*	.129	.831**	.688**	-.420	-.021	1				
S	.512	-.204	-.191	-.109	-.080	-.098	-.014	-.198	-.354	.272	-.108	1			
Mo	-.106	.170	.047	-.307	.434	.097	.497	.532*	-.096	.072	.562*	-.467	1		
Cl	-.164	-.078	.180	-.161	-.094	-.070	-.377	.237	-.074	.297	-.104	.100	-.115	1	
K	-.267	.462	.371	-.094	.744**	.828**	.046	-.107	.258	.561*	-.036	-.122	.217	-.089	1

* korelācija būtiska, ja $p < 0.05$ ** korelācija būtiska, ja $p < 0.01$

Spektru klāsteranalīze (Warda metode, Eiklīda attāluma princips) faktiski parāda Pīrsona korelāciju analīzei līdzīgus rezultātus, vienotos klāsteros tiek apvienoti tie spektri/elementi, kuriem ir augstākās statistiski būtiskākās Pīrsona korelācijas koeficientu vērtības (rezultāti doti 5.5.-5.6. attēlā). Analīze veikta Brīvības ielas 2013. gada jūnija sākuma filtru paraugiem.



5.5. attēls. SEM-EDX rezultātu klāsteranalīze filtru paraugiem Brīvības ielā (2013.g. jūnija sākums).



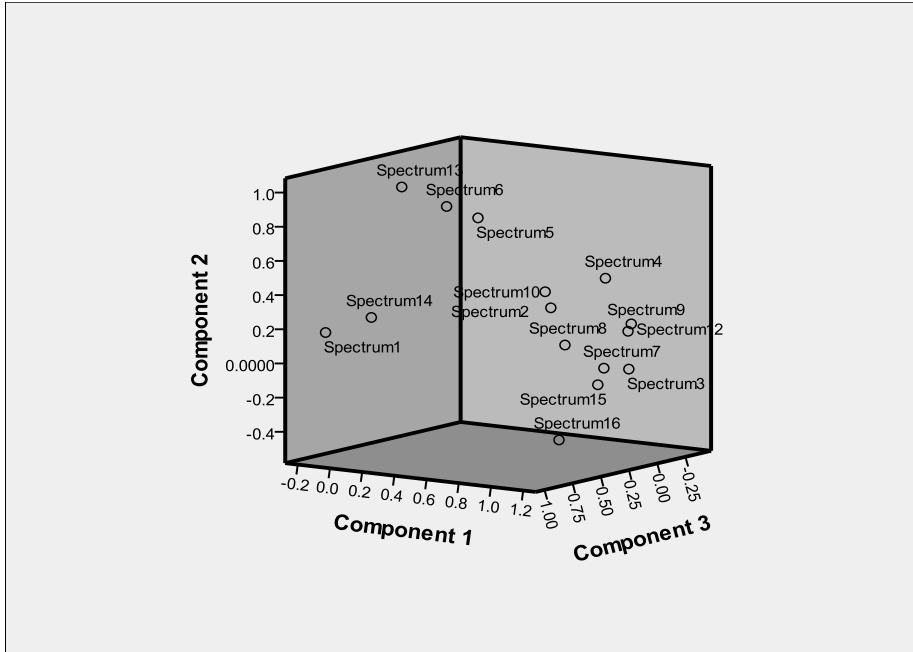
5.6. attēls. SEM-EDX rezultātu klāsteranalīze filtru paraugiem Brīvības ielā (2013.g. jūnija sākums).

SEM-EDX rezultātu faktoranalīze veikta izmantojot Kaiser-Meyer-Olkin koeficientu paraugošanas adekvātumam (0.442) un Bārtleta sfēriskuma testa būtiskuma līmeni <0.0001 , pielietota VARIMAX rotācija. Izveidoti 3 galvenie komponenti:

1. Eigena vērtība = 10.630, dispersijas % = 70.866 %
2. Eigena vērtība = 1.722, dispersijas % = 11.482 %
3. Eigena vērtība = 1.257, dispersijas % = 8.383 %.

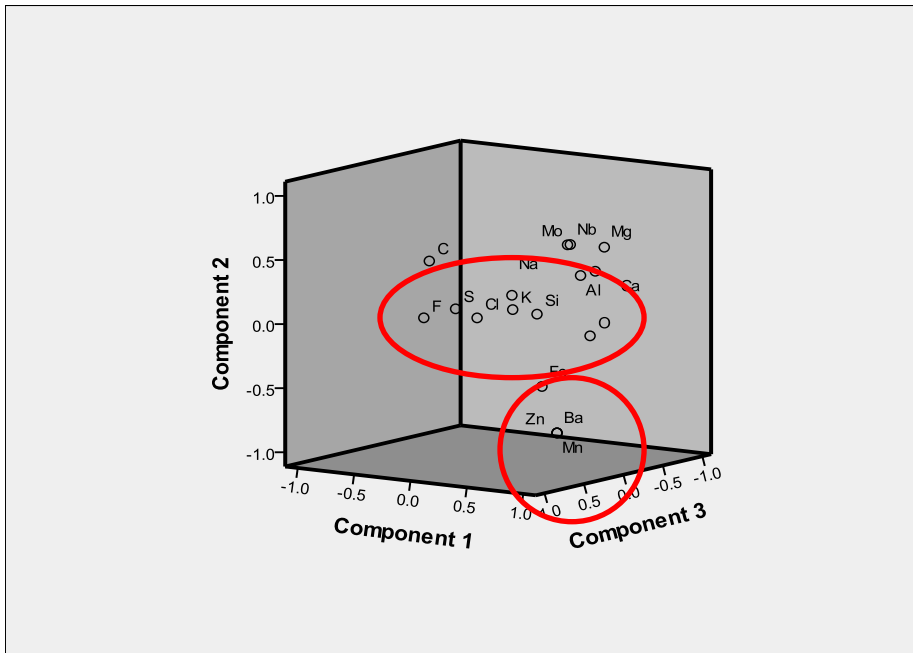
Kopējā kumulatīvā dispersija = 90.731 %. Rezultāti attēloti 5.7.-5.9. attēlā.

Component Plot in Rotated Space

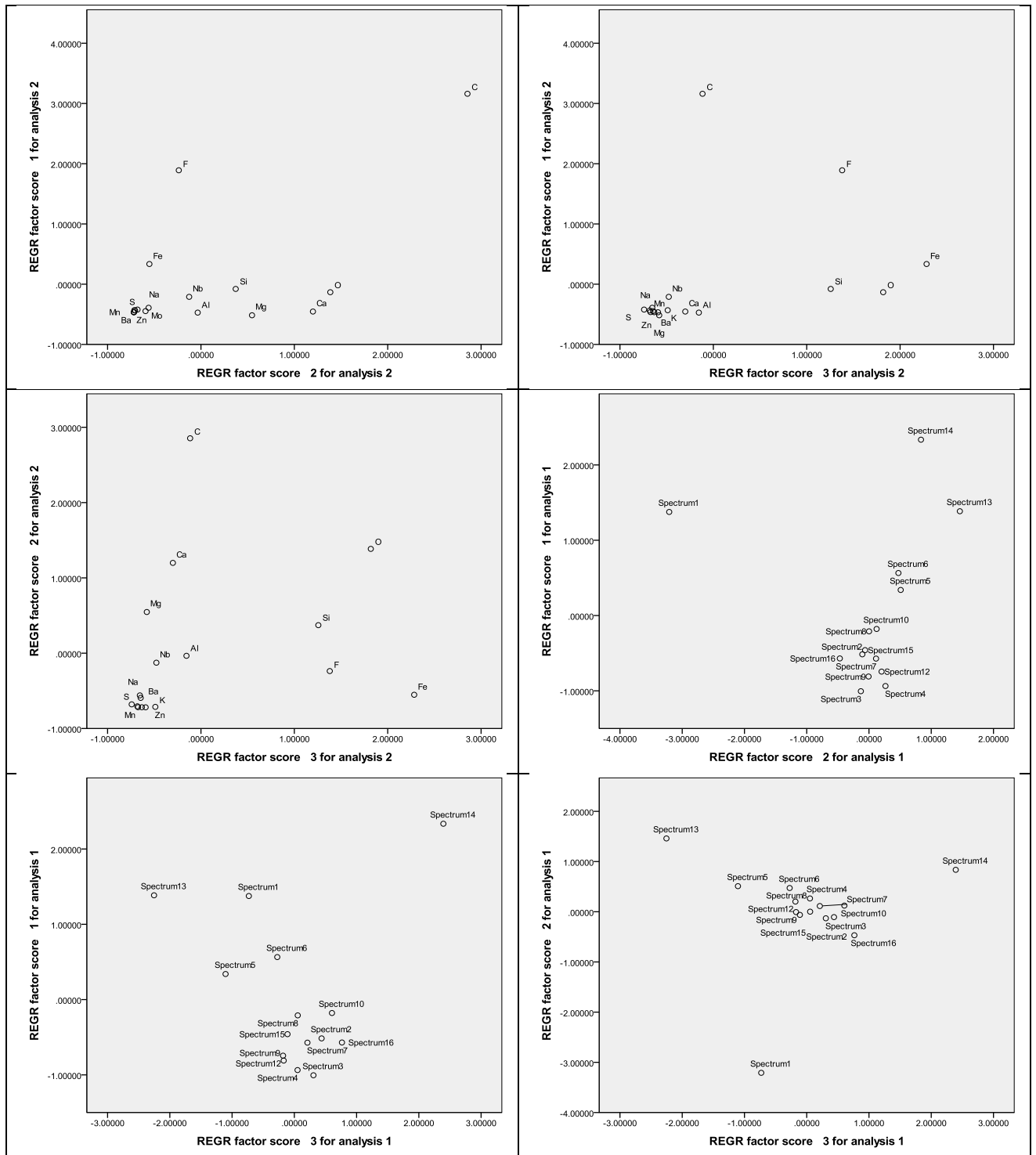


5.7. attēls. SEM-EDX rezultātu PCA filtru paraugiem Brīvības ielā (2013.g. jūnija sākums).

Component Plot



5.8. attēls. SEM-EDX rezultātu PCA filtru paraugiem Brīvības ielā (2013.g. jūnija sākums).



5.9. attēls. SEM-EDX rezultātu PCA filtru paraugiem Brīvības ielā (2013.g. jūnija sākums).

Pētījuma ietvaros veiktā SEM-EDX spektru sīkāka analīze apkopota zinātniskajā rakstā ar nosaukumu „Source Apportionment Analysis in PM samples by Using SEM-EDX, PCA and Hierarchical Cluster Analysis Approach”, kas ir sagatavots iesniegšanai starptautiskajā zinātniskajā žurnālā Journal of Environmental Protection. Šis raksts pieejams šī pētījuma 2. pielikumā.

6. Putekļu cieto daļiņu sastāva un morfoloģijas analīze ar SEM-EDS

Šī pētījuma izpildes gaitā ar SEM-EDS tika analizēti putekļu cieto daļiņu paraugi, kuri ievākti pēc 4. nodaļā aprakstītajām metodēm. Pētījuma laikā noslēgtais sadarbības līgums ar Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtu ļāva putekļu paraugus analizēt ar tai piederošo fokusēto jonu staru skenējošo elektronu mikroskopu LYRA3 XMU, kuru ražo firma Tescan, kas aprīkota ar izkliedēto rentgenstaru enerģijas analizatoru X-Max 50 mm², kas papildus aprīkots ar datorprogrammu AzTec.

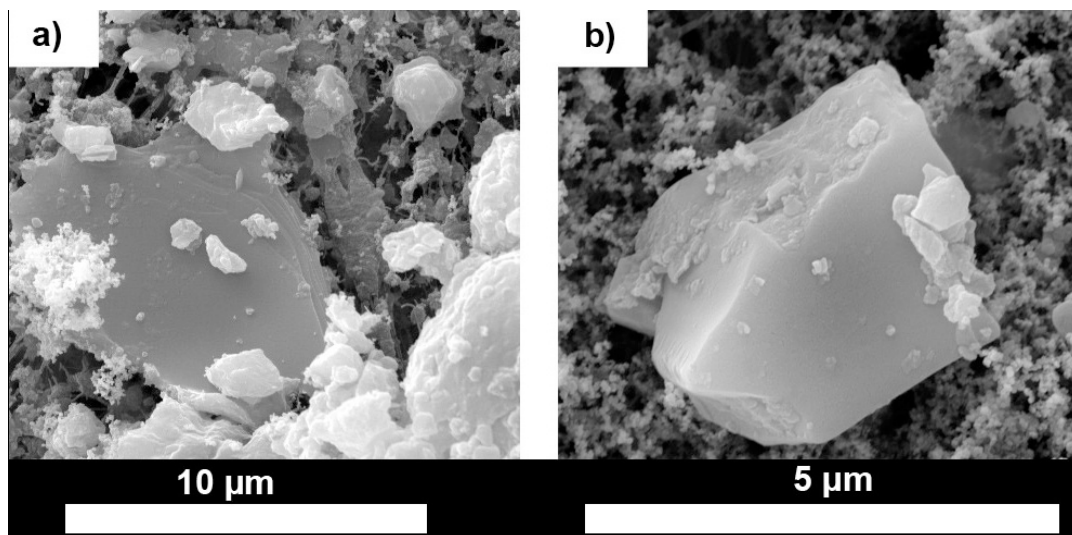
Pētījuma izpildes gaitā tika veikta individuālu putekļu cieto daļiņu analīze un papildus literatūras studijas, lai, balstoties uz uzkrāto informāciju, iegūtajiem morfoloģiskajiem un ķīmiskajiem parametriem būtu iespējams identificēt katra veida daļiņas iespējamo izcelsmes avotu. Dažām daļiņām, piemēram, kvēpiem, izcelsmes avots ir viennozīmīgs, toties aluminosilikātu daļiņām var būt vairāk veidi, kā tie var nokļūt gaisa sastāvā. Tāpēc pat pēc detalizētas izpētes nevar gūt pilnīgi skaidru priekšstatu par putekļu cieto daļiņu vainīgo emisijas avotu. Jāņem vērā, ka tikai, pētot individuālas daļiņas, var atļauties katrai no tām veikt rūpīgu ķīmiskā spektra analīzi, bet šāda pieeja ir pārāk dārga un laikietilpīga, lai pētītu daudzus putekļu paraugus, kur katrs var sastāvēt no tūkstošiem cieto daļiņu. Tāpēc lielāku paraugu analīze pārsvarā balstās uz morfoloģiskajām īpašībām, ko tikai reizēm papildina ķīmiskā spektra dati. Šāda pieeja ļauj precīzi identificēt daļu objektu, piemēram, kvēpus, sāls daļiņas un organiskas izcelsmes atliekas, bet daļa objektus pēc šādas pieejas ir grūtāk atšķirt, piemēram, aluminosilikātu daļiņas no karbonātu minerālu un metāliskajām daļiņām. Daļa no visām cietajām daļiņām ir neidentificējamās pat pēc rūpīgas morfoloģiskās un ķīmiskā spektra analīzes.

6.1. Tipisko putekļu daļiņu sastāva un morfoloģiskā analīze

Ir svarīgi noskaidrot morfoloģiskās un ķīmiskā sastāva raksturīgās pazīmes katra veida putekļu cietajām daļiņām, lai būtu iespējams tās identificēt, veicot pilnīgu SEM-EDS analīzi ievāktajiem gaisa paraugiem. Viens no darba uzdevumiem šī pētījuma izpildes laikā bija klasificēt putekļu cietās daļiņas pēc to izcelsmes avota un raksturot tipiskās putekļu cietās daļiņas, kuru emisijas avotu ir iespējams interpretēt. Tipiskās daļiņas tika analizētas gan no atklātā vidē ievāktajiem putekļu paraugiem, gan no gaisa monitoringa stacijās uz filtriem uzkrātajiem paraugiem. Tipiskās cietās daļiņas putekļu paraugos ir pārstāvētas dažādos apjomos.

6.1.1. Aluminosilikātu daļiņas

Šajā grupā iekļautas daļiņas, kuras sastāv pārsvarā no silīcija (Si), alumīnija (Al) un skābekļa (O), kurus mēdz papildināt tādi elementi kā kālijs (K) un kalcijs (Ca), bet mazākā apmērā var saturēt nātriju (Na), magniju (Mg), titānu (Ti), mangānu (Mn), niķeli (Ni) un cinku (Zn). Šīs daļiņas ir sākotnēji dabīgas izcelsmes minerāli, piemēram, laukšpati (plagioklāza, ortoklāza), amfiboli (ragmānis), vizlas (biotīts, muskovīts) (skatīt 6.1.a.att.), mālu minerāli (illīts, kaolinīts) un citi iespējamie alumīniju un silīciju saturošie minerāli. Šajā grupā tiek iekļauts arī kvarcs (SiO₂), jo tam ir tāda pati izcelsme, kā aluminosilikātu minerāliem (skatīt 6.1.b.att.).



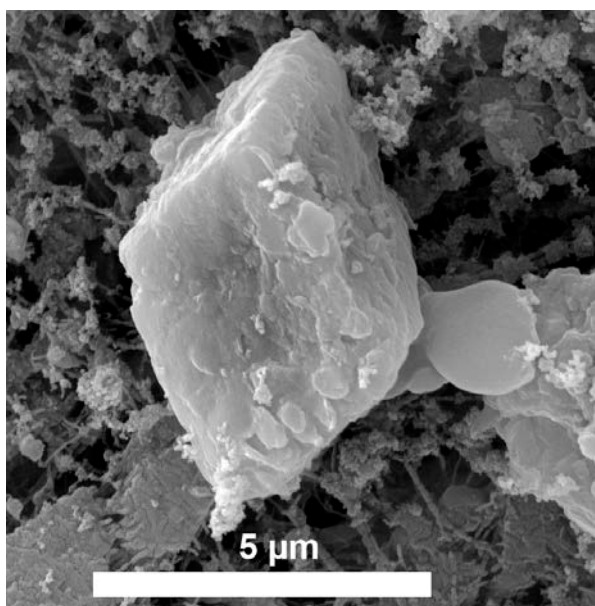
6.1. attēls. Aluminosilikātu minerāli a) vizla (ar apli apvilkta daļiņa) ar citām aluminosilikātu minerālu atlūzām un kvēpa konglomerātu (kreisajā pusē); b) kvarca minerāls.

Aluminosilikātu minerālu daļiņas parasti raksturojas ar šķautnainām, stūrainām, reizēm pat asām malām, to forma var būt dažāda – gan kompakas formas (6.1.b. att.), gan plakanas formas (6.1.a.att), gan arī iegareni. Tās mēdz aplipt ar citām sīkākām daļiņām un kvēpiem. Aluminosilikātu izmēri var būt ļoti dažādi – no sīkām atlūzām (mikronu diametrā) līdz pat lielākiem minerālu graudiem (pat pārsniegt 10 μm diametru). Aluminosilikāti mēdz pārstāvēt lielāko daļu no putekļu filtros sastopamajām lielajām daļiņām.

Visu šo daļiņu sākotnējā izcelsme ir dabīga – tie ir radušies zemes dzīlēs vai zemes virspusē (mālu minerāli), kuri ģeoloģisko procesu rezultātā ģeoloģiskajā laikā ir pārformēti citās struktūrās. Mūsdienās šo daļiņu avots ir augsne (tās erozija vēja un ūdens ietekmē), iežu atsegumi (smilšakmens, morēnas un mālu atsegumu erozija vēja un ūdens iedarbībā), bezveģitācijas teritorijas ar atsegtiem cilmiežiem (jūras, upju un ezeru krasti, kāpas, būvbedres, derīgo izrakteņu karjeri), kā arī šo daļiņu avots var būt akmens ēku un pieminekļu erozija, ziemā kaisīta smilts, un arī ielu putekļi, kas var būt gan paliekas no ziemā kaisītās smilts, gan no automašīnām nobirušie putekļi, kas uzkrāti citviet (uz grants seguma). Aluminosilikātu daļiņas lielākoties ir izturīgas pret ķīmisko dēdēšanu (it sevišķi kvarcs), tādējādi tās šķīst minimāli un sekundāro aerosolu veidošanas procesā parasti neiesaistās, ja vien tie nenonāk tādu sēņu kā *Penicillium expansum*, *Aspergillus nige*, *Penicillium simplicissimum* vai *Scopulariopsis brevicaulis* iedarbībā, kuras spēj degradēt aluminosilikātus (Gadd, 2007).

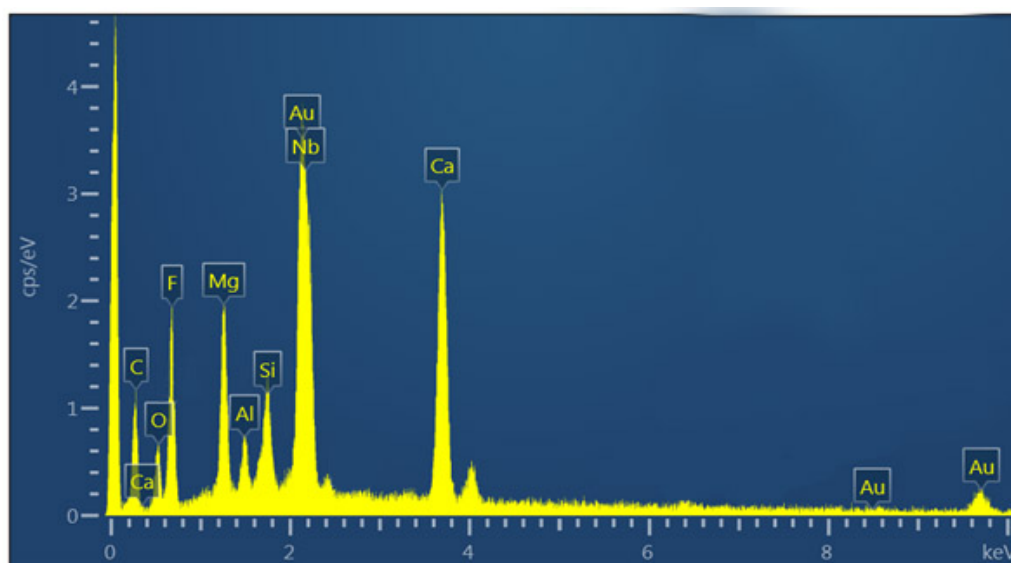
6.1.2. Karbonātu minerālu daļiņas

Pie karbonātu minerālu daļiņām pieder daļiņas, kuras sastāv no dolomīta ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) un kalcīta (CaCO_3) minerāliem. Arī šīs daļiņas, līdzīgi kā aluminosilikātu daļiņas, var būt dažāda izmēra. Karbonātu minerālu daļiņu forma var būt gan nedaudz šķautnaina, gan arī noapaļotāka, kam par iemeslu ir karbonātu minerālu mazāka cietība, salīdzinot ar aluminosilikātiem. Karbonātu minerālu daļiņas reizēm ir sastopamas ar to kristāliem raksturīgajām formām, kas gan dolomīta, gan kalcīta kristāliem raksturojas ar trigonālo romboedrisko singoniju, kā redzams 6.2.attēlā.



6.2. attēls. Dolomīta minerāls ar tam raksturīgo romboedrisko kristāla uzbūvi.

Ievāktajos putekļu paraugos ideālas formas dolomīta un kalcīta kristāli nav bieži sastopami, tāpēc ar morfoloģiskām īpašībām ne vienmēr pietiek, lai tos identificētu. EDS analīzes karbonātu minerālu daļiņām uzrāda kalcija un magnija (dolomītam) vai tikai kalcija (kalcītam) pārstāvēšanu kopā ar oglekli un skābekli. Dolomīta gadījumā kalcija un magnija pīķi EDS spektrā ir spilgti izteikti (skatīt 6.3.att.).



6.3. attēls. Dolomīta daļiņas (skatīt 6.2.att.) EDS ķīmiskais spektrs.

6.3. attēlā redzamais spektrs ir veikts 6.2. attēlā redzamajam dolomīta kristālam. Spektrā redzams, ka ir spilgti izteikti pīķi gan kalcijam, gan magnijam, un mazākā mērā ogleklim un skābeklim, kas norāda uz iespējamu šo elementu paaugstinātu koncentrāciju paraugā. Spilgti izteiktais zelta spektrs rodas no parauga apzeltīšanas, bet fluora spektru dod zem minerāla grauda esošā filtra ķīmiskais sastāvs. Silīcija un alumīnija spektri parādās tāpēc, ka virs dolomīta daļiņas ir atlūzas, visdrīzāk no aluminosilikātu minerālu daļiņām.

Dolomīta minerāli gaisa sastāvā var nokļūt gan dabisku procesu rezultātā, gan cilvēku darbības ietekmē. Dolomīta minerāli tiek pārstāvēti dolomītiežos, kuri ir plaši pārstāvēti

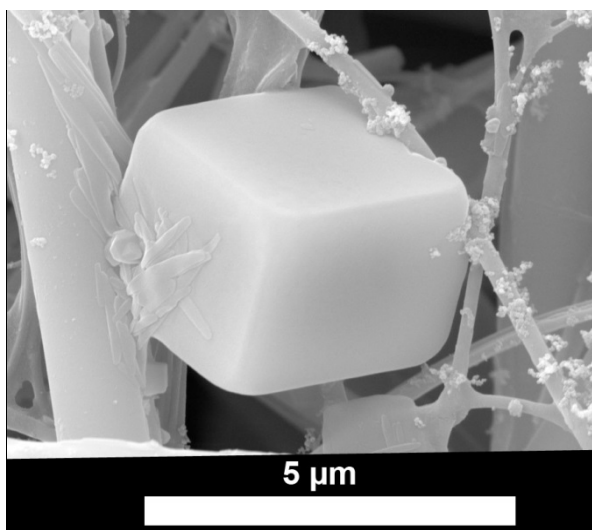
Latvijas teritorijas centrālajā un austrumu daļā, kur tie nereti veido atsegumus. Šo atsegumu erozija un attiecīgi pienesums gaisa sastāvam ir, bet tas noteikti nav galvenais dolomīta graudu avots Rīgā. Dolomīts tiek plaši pielietots būvdarbos – gan ielu būvniecībā, gan ēku būvniecībā (tai skaitā fasāžu apdarē). Dolomīts nelielos daudzumos var būt arī smilts-grants sastāvā, kas tiek ziemā kaisīta uz ielām. Tādējādi dolomīta avoti var būt gan būvdarbi, gan ēku erozija, gan arī smilts kaisīšanas darbu rezultāts.

Kalcīta minerāli gaisa sastāvā var nokļūt līdzīgos veidos, kā dolomīta minerāli, bet jāņem vērā, ka kaļķakmens (kas sastāv no kalcīta minerāla) Latvijas teritorijā plaši izplatīts ir tikai Dienvidrietumkurzemē. Kalcīta minerāli ir sastopami arī dolomītos, kur tas var veidot dažādus veidojumus un dolomītu, kā jau iepriekš minēts, plaši pielieto būvniecībā. Kalcīts var veidoties arī pilsētvidē – zem tiltiem un uz ēku sienām no ūdens šķīdumiem, kas piesātināti ar kalcītu un hidroģēnkarbonātiem, tādējādi vēja erozijas ietekmē kalcīta daļiņas var rasties arī no tiem. Arī kalcīta minerāla graudi var būt smilts sastāvā, bet to īpatsvars ir ļoti mazs.

6.1.3. Nātrija hlorīda sāļi

Nātrija hlorīda jeb sāls (NaCl) cietās daļiņas var konstatēt gaisa sastāvā visās sezonās, bet dažādos apmēros. To raksturīgākā īpašība ir ķīmiskais sastāvs, kurš pamatā sastāv no tikai diviem elementiem – nātrija un hlora, kuri ir vienādās molārajās attiecībās. Rīgas pilsētā nātrija hlorīdam ir divi galvenie to rašanās avoti – jūras sāls un ziemā uz ielām kaisīta sāls.

Jūras sāls veidojas virs jūras ūdens virsmas tad, kad plīst gaisa burbuļi, kuri radušies vēja spēka ietekmē. Burbuļu plīšanas rezultātā gaisā tiek izmestas ūdens šķakatas un rodas sīkas sāls daļiņas. Katrs burbulis var radīt līdz pat 10 sāls daļiņas ar izmēriem 1-2 μm , lai gan sāls daļiņas var sasniegt izmērus lielākus par 10 μm (O'Dowd, 1997). Jūras sāls veido ideālas formas kristālus, kas raksturojas ar kubisko singoniju (skatīt 6.4.att.).



6.4. attēls. Jūras sāls kristāls ar izteiktu kubisko singoniju.

Ziemas sezonā Rīgā uz ielām tiek kaisīta vārāmā sāls ar mērķi mazināt apledojumu uz ielām un tādējādi uzlabot satiksmes drošību. Šādas sāls ķīmiskā formula ir tāda pati, kā jūras aerosolu sāļij – NaCl, bet tās pienesums ir krietni lielāks ziemas un pavasara sezonās, kad kaisīta sāls gaisā var nokļūt divējādi – gan no peļķēm ar braucošu transportlīdzekļu izšķākstīto un gaisā izžuvušo pilienu veidā (tādējādi gaisā paliek cietas sāls daļiņas), gan no izžuvušām

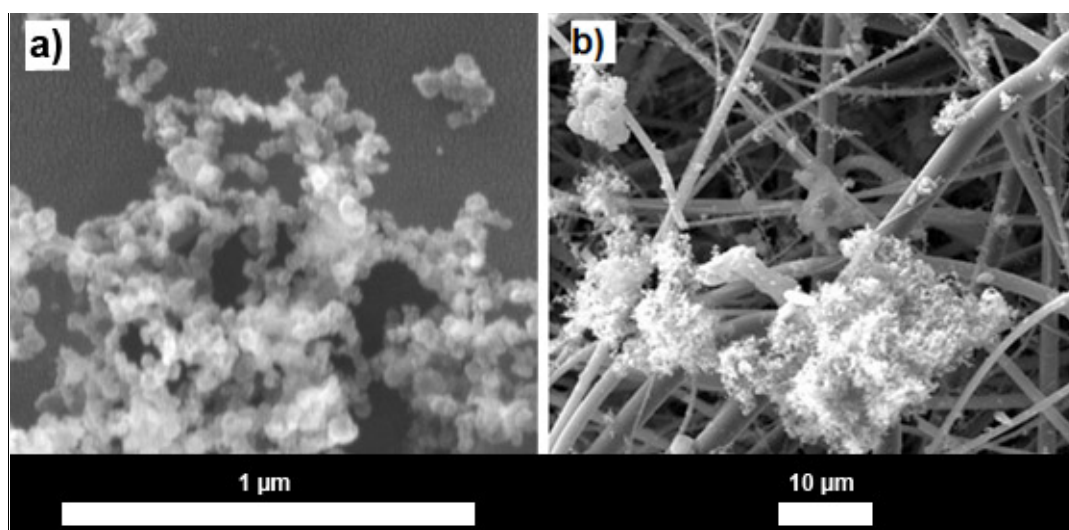
peļķēm, kur koncentrējušies sāls saaugumi, ja tos samaļ un paceļ gaisā braucošs autotransports.

6.1.4. Kvēpi

Kvēpi ir oglekļa daļiņu aglomerāti, kuri veidojas organiskās vielas nepilnīgas sadegšanas rezultātā. Kvēpi lielākoties satur oglekli (80 – 96%), to ķīmiskais sastāvs ir ļoti atkarīgs no kvēpu avota veida. Kvēpi rodas tādu vielu degšanas rezultātā, kā eļļas, benzīns, dīzeļdegviela, degvieleļļas, parafīnu un butāna, līdz ar to tie ir nozīmīgi transportlīdzekļu satiksmes indikatori.

Atsevišķu kvēpu daļiņu izmēri ir ļoti mazi – aptuveni 0,04 μm, jeb 40 nm diametrā, bet tie parasti veido ķēdītes vai citas kompleksas formas. Kvēpi uzbūve ir atkarīga no to vecuma: jaunākie kvēpi ir plāni un veido lineāras virknītes vai mazus sakopojumus (skatīt 6.5.a.att.), bet, pieaugot kvēpu uzturēšanās ilgumam gaisā, tie sāk veidot zarainu konglomerātu veida uzbūvi (skatīt 6.5.b.att.).

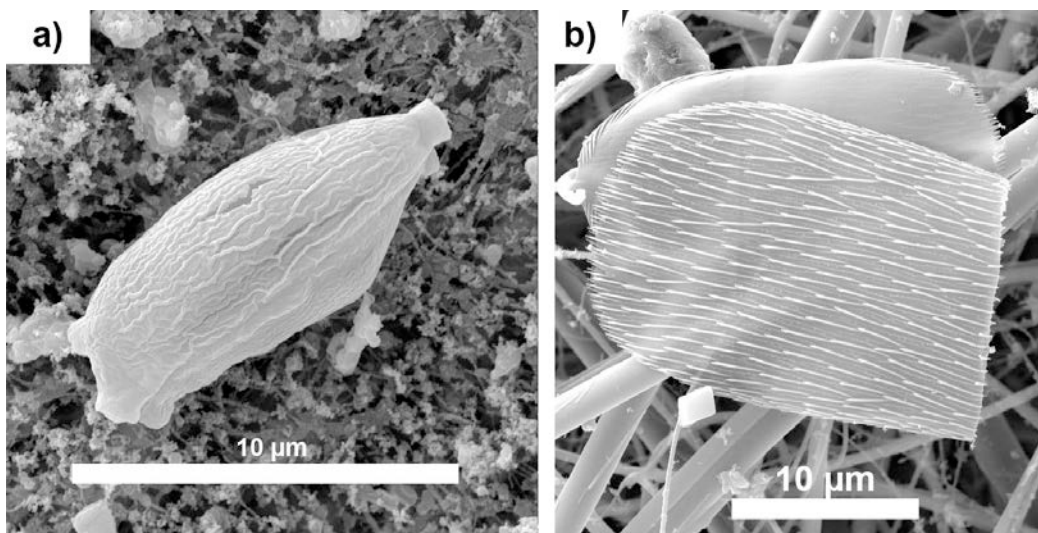
Kvēpu ietekme uz cilvēka veselību ir ļoti negatīva, jo, pirmkārt, to izmēri ir ļoti mazi un, otrkārt, tie satur poliaromātiskos ogļūdeņražus jeb PAH (*Polycyclic aromatic hydrocarbon* – no angļu val.) (Richter, 2005).



6.5. attēls. a) svaigi kvēpi, b) kvēpu konglomerāti.

6.1.5. Bioloģiskas izcelsmes daļiņas

Bioloģiskas izcelsmes daļiņas pārsvarā sastāv no oglekļa un skābekļa, bet tās var saturēt arī nelielu nātrija, magnija, fosfora, kālija un kalcija klātbūtni. Šīs daļiņas parasti ir putekšņi (6.6.a.att.), sporas un augu atlieku daļiņas (6.6.b.att.).

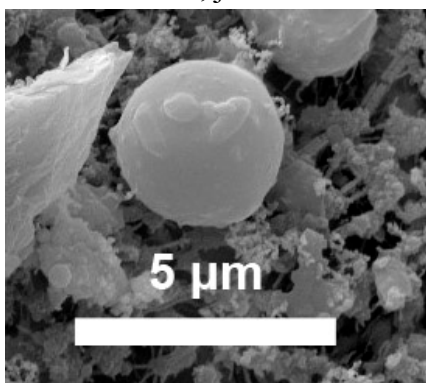


6.6. attēls. Bioloģiskas izcelsmes daļiņas. a) puteksnis, b) augu atlieka.

Bioloģiskas izcelsmes daļiņas parasti ir ar mazāku blīvumu, nekā citas cietās daļiņas, tāpēc tās gaisa monitoringa stacijās mēdz iekļūt arī ar izmēriem, kas pārsniedz 10 µm (6.6.b.att.).

6.1.6. Sfēriskās daļiņas

Šīs daļiņas pamatā sastāv no oglekļa un mazākā mērā no sēra, bet var saturēt daudzus citus elementus, kā piemēram, vanādiju, niķeli, dzelzi, titānu u.c. Šīs daļiņas veidojas no nepilnīgas dīzeļdegvielas vai jebkura cita kurināmā sadedzināšanas. To izmēri parasti nav pārāk lieli – vidēji no 1 līdz 6 µm (skatīt 6.7.att.). Dažkārt, atkarībā no degšanas temperatūras, daļiņas var būt dobas, jeb ar tukšu vidu, pateicoties intensīvai dūmgāzu plūsmai.



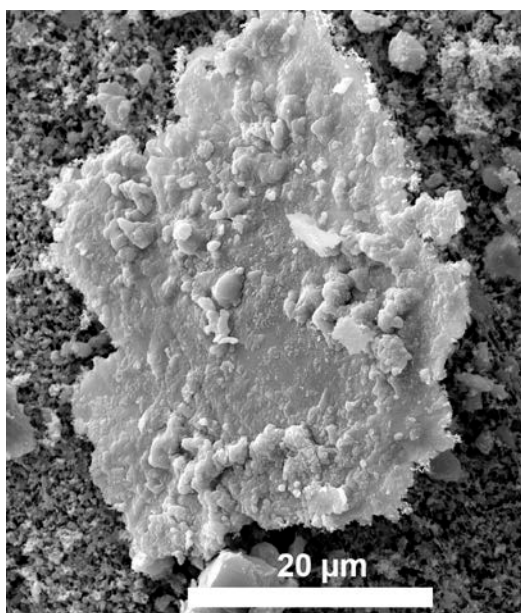
6.7. attēls. Oglekli, sēru, skābekli, kāliju un kalciju saturoša sfēriska daļiņa.

Sfēriskās daļiņas gaisā vidē spēj nolidot lielus attālumus gan to mazo izmēru dēļ, gan tāpēc, ka tās parasti tiek izmestas vidē augstu gaisā – no skursteņiem, tāpēc šo daļiņu emisijas avotu identificēšana nav tik vienkārša, jo parasti tie nav lokāli avoti.

6.1.7. Metāliskas daļiņas

Metāliskās daļiņas, ir daļiņas, kurām ir augsts metālu saturs, piemēram, dzelzs, cinks, alumīnijs, titāns, varš, mangāns un hroms. Šīs daļiņas var nākt no dažādiem avotiem, kas arī nosaka konkrētā metāla saturu daļiņā. Piemēram, daļiņas, kuras galvenokārt satur dzelzi, var būt gan dabiskas izcelsmes (augšņu erozija), gan arī tās var rasties cilvēku darbības rezultātā

– no industriālajiem procesiem, metālisku materiālu abrāzijas un no autotransporta nolietojumā.



6.8. attēls. Tikai dzelzi saturoša metāliska daļiņa.

Metāliskās daļiņas parasti nemēdz būt lielas, jo tām ir liels blīvums, bet izņēmums ir metāliskas plāksnes, kā piemēram, 6.8. attēlā redzamā dzelzs daļiņa, kas visticamāk ir atlūza no rūsas skartas automašīnas.

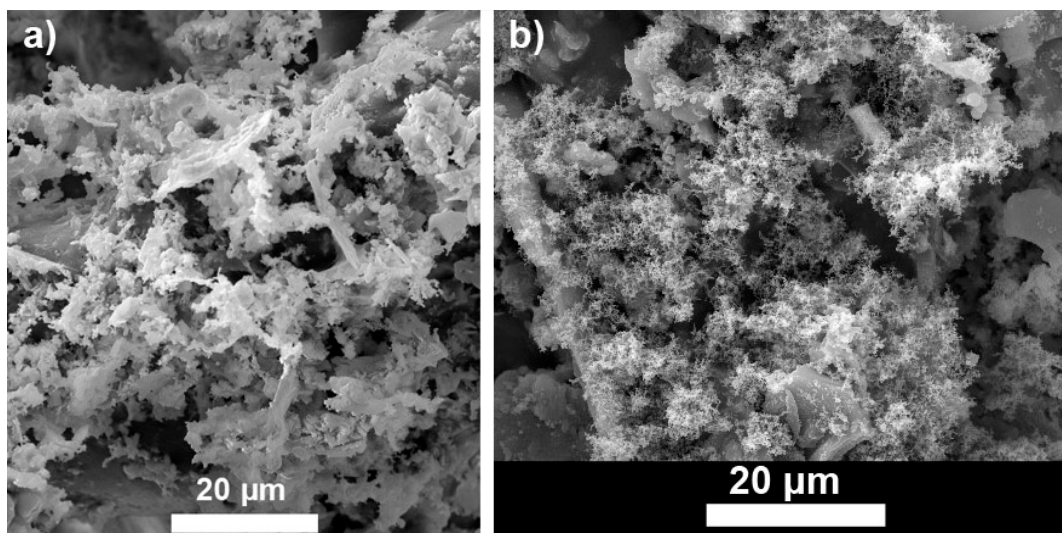
6.1.8. Dažādas nezināmas izcelsmes daļiņas

Pētījuma izpildes laikā tika konstatētas arī vairākas tādas daļiņas, par kuru izcelsmi drošu liecību nav. Šīs daļiņas parasti ir mazas izmēros (iekļaujas $PM_{2,5}$ izmēros) un tām iespējamas dažādas formas un ļoti dažāds ķīmiskais sastāvs. Šādu daļiņu īpatsvars pētījumā iegūtajos paraugos nav liels.

6.1.9. Apkurei raksturīgas daļiņas

Tā kā šī pētījuma norises laiks neietver aktīvu apkures sezonu, kura savukārt, iespējams, ir atbildīga par piesārņojuma līmeņu pārsniegšanu ziemas un pavasara sezonā, tad tika veikts eksperiments, imitējot apkures sezonu ar mērķi iegūt tai raksturīgos izmešus un tos aprakstīt. Eksperimentā tika darbināta malkas apkure un apkure, kurā tiek dedzinātas akmeņogles. Eksperimenta gaitā ievāktie paraugi tika analizēti ar skenējošo elektronu mikroskopu (skatīt 6.9. att.).

Pēc iegūtajiem attēliem redzams, ka malkas apkures rezultātā radušās cietās daļiņas ir pelnu pārslas, kuras ir izmēros ir salīdzinoši lielas, ļoti bieži pārsniedzot 10 μm izmēru, toties to biezums ir tikai daži μm, lai gan to formas variē samērā plašā diapazonā, un viennozīmīgu morfoloģisku raksturojumu tām nevar piešķirt (6.9.a.att.). Eksperimenta rezultātā radušies un ievāktie akmeņogļu dedzināšanas cietie izmeši ir ievērojami atšķirīgi no malkas izdedžiem – tie ir kvēpi, kuru raksturīgākā īpašība ir sīkas kvēpu „bumbiņas”, ar izmēriem aptuveni 0,04 μm, kuras tiecas veidot ķēdītes (6.9.b.att.).



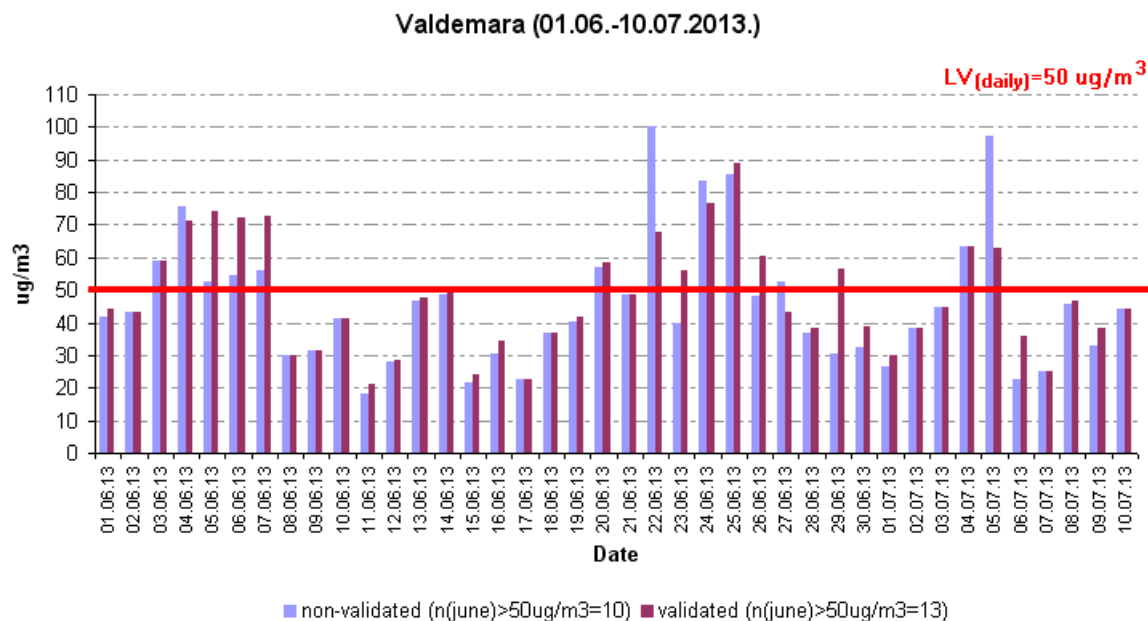
6.9. attēls. Eksperimenta rezultātā iegūtie a) malkas un b) akmeņogļu degšanas laikā radušies putekļi.

Nav zināms, kā izskatās malkas apkures radītās pelnu pārslas pēc ilgākas uzturēšanās gaisa vidē, jo, iespējams, ka tās sadalās sīkākos gabalos un/vai salīp kopā mitruma ietekmē, un to vēlākā identificēšana varētu būt problemātiska. Līdz šim gaisa monitoringa stacijās Valdemāra un Brīvības ielā šādas pelnu pārslas nav konstatētas. Akmeņogļu radītie kvēpi ir ļoti līdzīgi autotransporta radītajiem kvēpiem (skatīt 6.5.att.), un apkures sezonas laikā tos atšķirt būtu sarežģīti. Tā kā vasaras periodā ievāktu putekļu paraugos autotransporta radītie kvēpi ir sastopami ļoti lielos apmēros, tad apkures sezonas laikā to absolūtā daudzuma palielināšanās novērtēšana varētu būt apgrūtināša. Kā netiešs risinājums šo abu veidu kvēpu pienesuma novērtēšanai var būt atsevišķu PM_{10} un $PM_{2,5}$ koncentrāciju mērītājs, bet vēl labāku priekšstatu varētu iegūt, ja pielietotu vairāku atsevišķu frakciju lielumu putekļu koncentrācijas skaitītāju, kas daudz precīzāk spētu norādīt kvēpu apjoma izmaiņas dažādos laikos.

6.2. Putekļu cieto daļiņu SEM attēlu analīze izlases paraugiem

6.2.1. Cieto daļiņu analīze Rīgas centra ielu gaisa paraugiem

Viens no šī pētījuma galvenajiem uzdevumiem ir noskaidrot galvenos procesus, kas nosaka lielu gaisa piesārņojumu ar PM_{10} cietajām daļiņām un attiecīgi regulāru robežlielumu ($R=50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 24 stundu intervālā) pārsniegumu, tāpēc padziļināta analīze ir nepieciešama putekļainākajām dienām centra ielām, kurās šis robežlielums tiek regulāri pārsniegts. Pētījuma gaitā tika pielāgota gaisa monitoringa stacija, kas atrodas Valdemāra ielā 18, lai uz tās lentes uzkrātos putekļu cietās daļiņas ar intervālu 6 stundas, tādējādi iegūstot labāku priekšstatu par konkrētu putekļu sadalījumu dažādās diennakts stundās. Brīvības ielā 73 GMS nebija iespējams izmainīt putekļu uzkrāšanās ekspozīcijas ilgumu un tā intervāls ir palicis nemainīgs – 24 stundas. Ar PM_{10} piesārņotākās dienas var konstatēt pēc 6.10. attēla, kur attēlotas PM_{10} koncentrācijas pa dienām GMS, kas atrodas Valdemāra ielā 18.



6.10. attēls. PM₁₀ validētās un nevalidētās koncentrācijas GMS Valdemāra ielā 18, periodam 01.06.2013 – 10.07.2013.

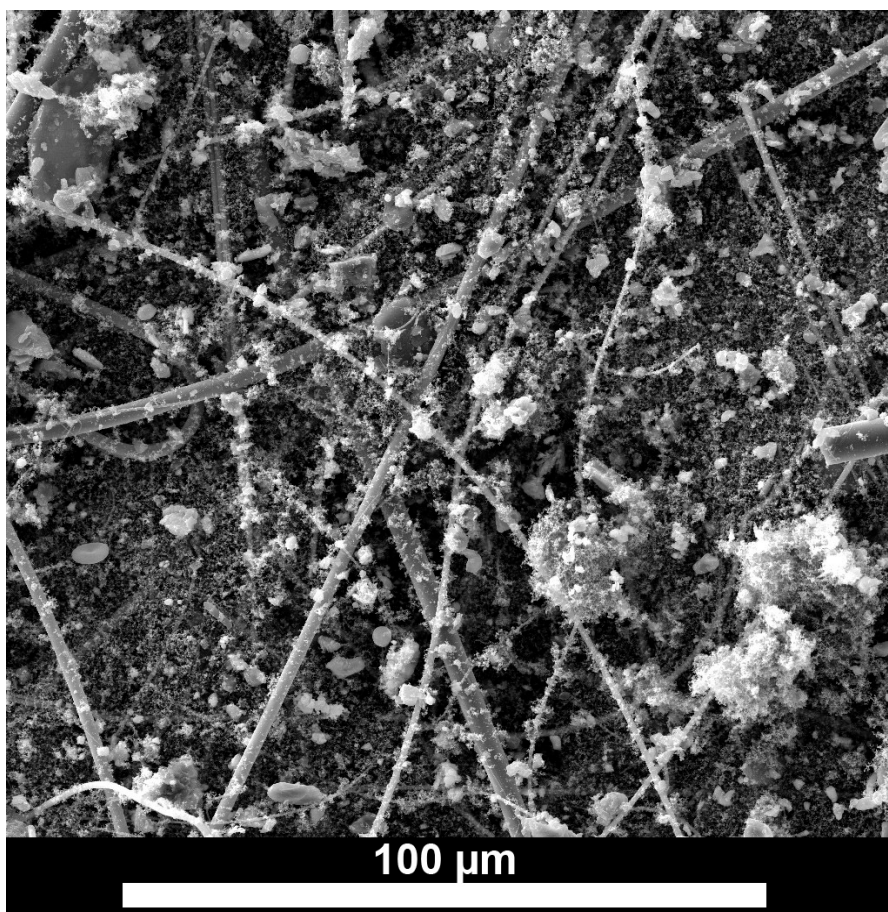
6.10. attēlā redzamā validācija veikta t.s. „raw” 3 minūšu mērījumiem, pamatojoties uz standarta datu kvalitātes kontroles algoritmiem, t.i. no mērījumiem izslēdzot vērtības, kuras ir ārpus $\bar{x} \pm 4 \times STDEV$ intervāla, ja vien šīs vērtības nav izskaidrojamas ar kādiem citiem faktoriem (piem., meteo apstākļiem).

Pēc 6.10. attēla var spriest, ka ar PM₁₀ cietajām daļiņām vispiesārņotākās dienas ir bijušas jūnija sākumā un ap Līgo svētkiem 20 – 25. jūnijā, toties vistīrākais gaiss bijis jūnija vidū, it sevišķi 11. jūnijā.

Pētījuma ietvaros tika izanalizēti gan tādi paraugi, kas raksturo ar PM₁₀ piesārņotas dienas, gan salīdzinoši tīras dienas, kā arī paraugi, kuri raksturo vidēju piesārņojumu. Analīzes ietvaros tika uzņemtas ievērojams skaits SEM attēlu, kuri ir apkopoti 4. pielikumā (kompaktdiskā).

Izteiktā piesārņojuma dienās, kurās PM₁₀ koncentrācija pārsniedz 50 µg/m³, ir acīmredzamas likumsakarības – ļoti liels kvēpu un lielu iežu atlūzu īpatsvars. Spilgts piemērs ir redzams 6.11 attēlā, kas uzņemts paraugam, kas ievākts gaisa monitoringa stacijā Valdemāra ielā 18, 2013. gada 20. jūnijā laikā no 18:00 līdz 24:00. Šajā dienā PM₁₀ koncentrācija dotajā monitoringa stacijā tika konstatēta 58.4 µg/m³ (validētais rādījums, vidējā vērtība no 30 minūšu vērtībām). Attēls uzņemts ar 2000x palielinājumu, līdz ar to var skaidri saskatīt tās daļiņas, kuras atbildīgas par lielo gaisa piesārņojumu. Filtra matricu aizpilda svaigi radušies kvēpi, kuri vienmērīgi noklājuši visu paraugu, bet vietām daudz mazākā apmērā novērojami kvēpu konglomerāti, kuri pat pārsniedz 10 µm izmēru, un kas radušies, kvēpiem gaisa vidē uzturoties ilgāku laika posmu. Otrs liels cieto daļiņu devums ir no iežu atlūzām, kas ietver gan aluminosilikātus, gan karbonātiskas daļiņas, kuras raksturojas kā blīvas daļiņas ar neregulārām malām. Šādu daļiņu lielumu īpatsvars ir mazāks kā kvēpiem, bet to pienesums kopējai koncentrācijai var būt nozīmīgs, jo to izmērs mēdz sasniegt pat 10µm diametrā. Cietās iežu atlūzu daļiņas gaisa vidē visticamāk nonākušas autotransporta radīto gaisa uzvirmojumu rezultātā, kas pēc būtības ir resuspensija, jo tik lielas un blīvas (dažiem aluminosilikātiem blīvums var sasniegt pat 3,4 g/cm³) cietās daļiņas nespēj ilgi

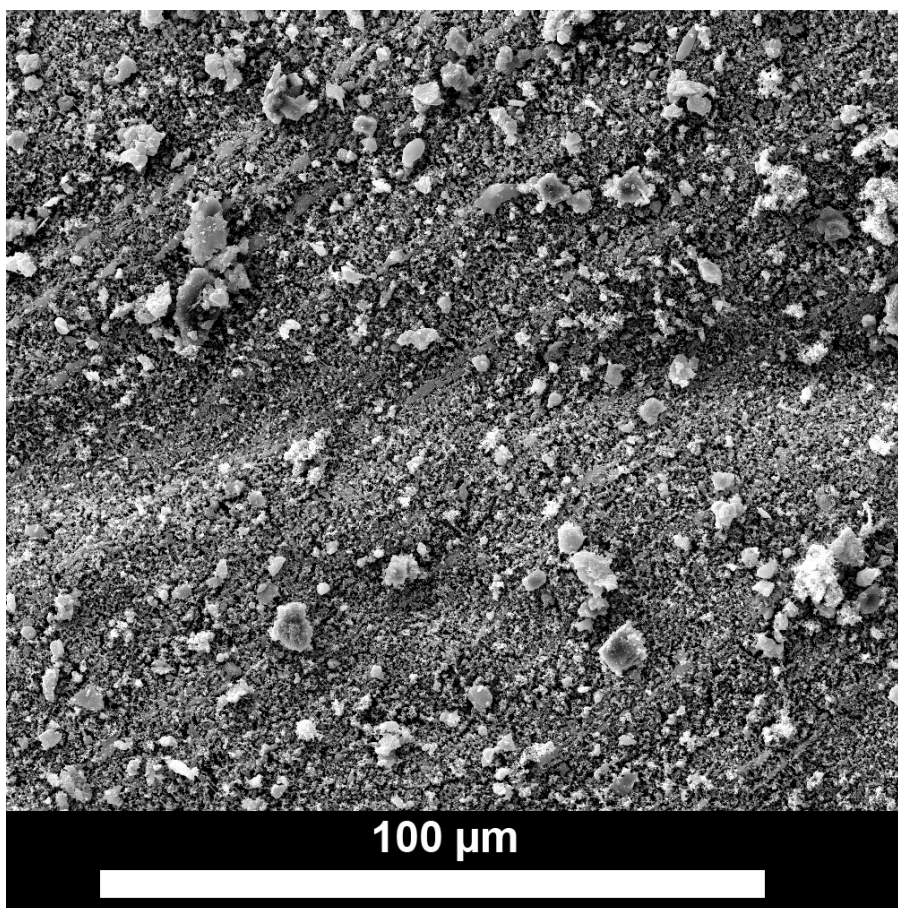
uzturēties gaisa vidē un ātri nosēžas. Šo apgalvojumu apstiprina arī 5.1. nodaļā veiktā analīze, kura apstiprina PM_{10} korelāciju ar autotransportu, it sevišķi ar autobusiem/trolejbusiem, kuri putekļus no ielas virskārtas spēj efektīvāk pacelt gaisa vidē, tādējādi veicinot resuspensiju no jau esošajām daļiņām, kuras uzkrājušās uz braucamās daļas.



6.11. attēls. 2013. gada 20. jūnija vakarā (18:00 – 24:00) uzkrājušās PM_{10} daļiņas Valdemāra GMS.

To, ka lielajai PM_{10} koncentrācijai cēlonis ir autotransports, apstiprina arī ievērojamais kvēpu daudzums. Ievērojami mazākā īpatsvarā ir novērojamas bioloģiskas izcelsmes daļiņas (putekšņi), kuras, lai gan ir retas, tomēr ir salīdzinoši lielas. Iepriekš minēto apliecina, piemēram, 6.6.a. attēls, kas arī uzņemts 20. jūnijam atbilstošajam filtram Brīvības ielā. Metāliskas daļiņas sastopamas ļoti reti un pārsvarā tās ir ļoti mazas, jo tām piemīt liels blīvums, bet ir arī izņēmumi. Piemēram, 6.8. attēlā redzama dzelzs daļiņa, kura pēc izmēriem ir ļoti liela – 30 μm plata un 40 μm gara, bet plāna, kura konstatēta Brīvības ielas 73 gaisa monitoringa stacijā 22. jūnijā, kad konstatēta augsta PM_{10} koncentrācija (skatīt 6.11.att.).

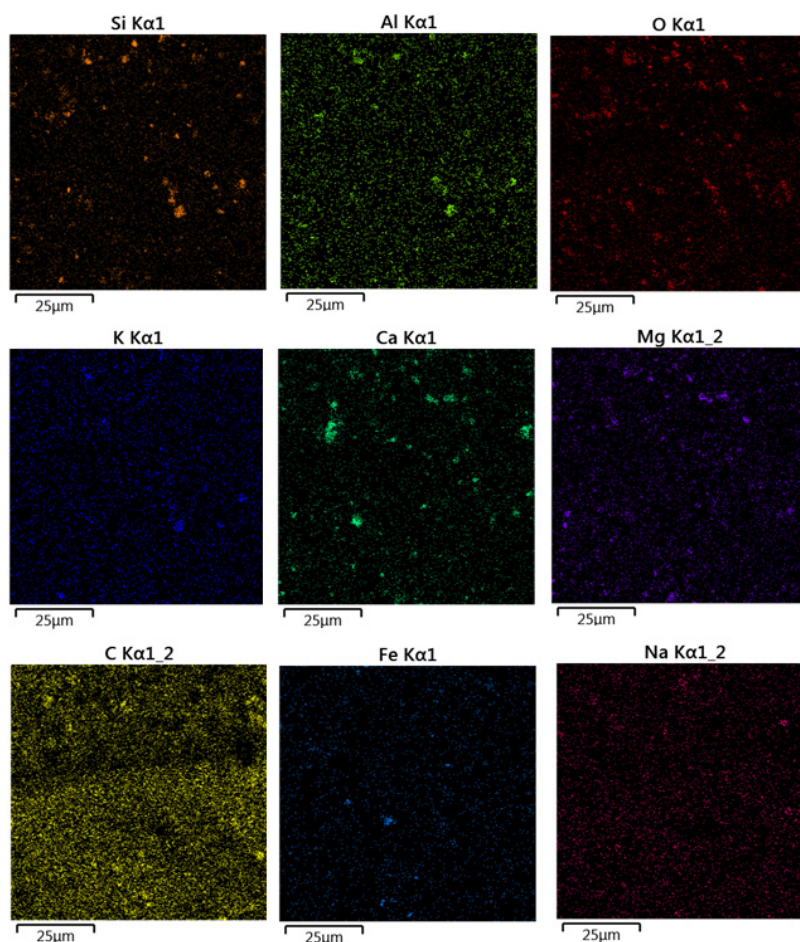
Brīvības ielā 73 esošajā gaisa monitoringa stacijā uzkrātie filtri parāda līdzīgu ainu kā Valdemāra ielā – tā, piemēram, 20. jūnija filtram 6.12. attēlā arī redzams, ka filtra matricu aizpilda kvēpi (to labāk var redzēt attēlā 6.6.a. un 6.2., kuros ir lielāks palielinājums un kuri uzņemti šim pašam filtram).



6.12. attēls. 2013. gada 20. jūnijā uzkrātās cietās daļiņas GSM Brīvības ielā 73.

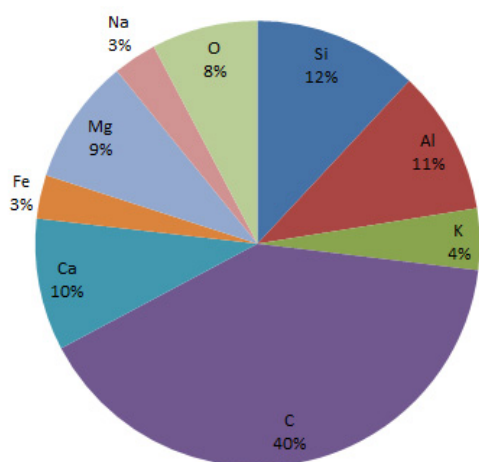
Arī Brīvības ielā 20. jūnijā ir novērojams ievērojams daudzums iežu atlūzu. Lai gan abi filtri – gan Valdemāra ielā, gan Brīvības ielā - uzrāda kvēpu un iežu (aluminosilikātu un karbonātisko daļiņu) atlūzu dominanci piesārņotākajās dienās, tomēr abi attēli izskatās atšķirīgi. Tam par iemeslu galvenokārt ir dažādi filtri, kas izmantoti putekļu uzkrāšanai (skatīt 4. nodaļu), kā arī tas, ka Valdemāra ielā tika uzstādīts 6 stundu putekļu uzkrāšanās režīms, turpretī Brīvības ielā ekspozīcijas laiks palicis nemainīgs – 24 stundas.

Lai pārliecinātos par attēlu interpretācijas ticamību, tika veiktas EDS analīzes vairākiem paraugiem, kuru rezultātā tiek iegūta informācija par putekļu cieto daļiņu ķīmisko sastāvu gan spektra veidā (kā tas redzams 6.3. attēlā), gan arī spektru karšu veidā, kurā katra karte attēlo konkrēta ķīmiskā elementa klātbūtni paraugā (skatīt 6.13. att.). Šajā piemērā attēlots 9 sastopamāko ķīmisko elementu spektru sastopamības biežums: silīcija, alumīnija, skābekļa, kālija, kalcija, magnija, oglekļa, dzelzs un nātrijs. Pēc ķīmiskā spektra kartēm var interpretēt, ka konkrētajā paraugā ir ļoti daudz oglekļa sastāva daļiņas, kas lielākoties ir kvēpi, bet sastopamas arī nelielas augu atliekas (spilgti izteiktie laukumi oglekļa kartē). Ļoti izteikti ir redzamas aluminosilikātu daļiņas, kuras sastāv no silīcija un alumīnija, un reizēm arī no citiem elementiem. Konkrētajā paraugā sastopamas arī vairākas dolomīta atlūzas, bet ir arī kalcīta sastāva atlūzas.



6.13. attēls. 9 elementu (Si, Al, O, K, Ca, Mg, C, Fe, Na) ķīmisko spektru karte 24.06.2013. Brīvības ielas GMS paraugam.

Ķīmisko spektru karšu atsevišķa interpretācija spēj sniegt ļoti vērtīgu informāciju par konkrēto daļiņu, kas ļauj spriest par tās izcelsmi. Lai būtu iespējams kvantitatīvi novērtēt katra elementa sastopamības biežumu, ir veikta to padziļināta analīze, izmantojot ķīmisko spektru karšu apstrādes programmu. Rezultātā tapis 6.14. attēls, kurā attēlota katra elementa (minēto 9 elementu ietvaros) relatīvais sastopamības biežums.

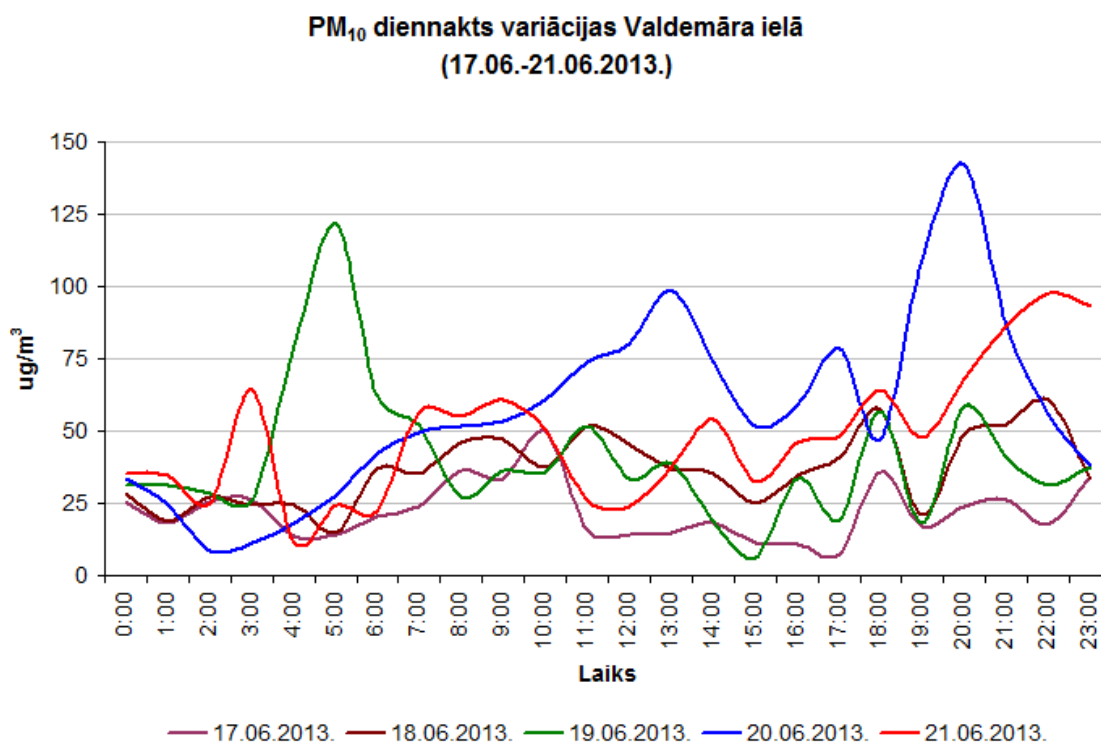


6.14. attēls. Ķīmisko elementu relatīvais sastopamības biežums paraugam no Brīvības ielas GMS 24.06.2013.

Pēc 6.14. attēlā redzamās diagrammas var uzskatāmi redzēt, ka vislielāko daļu no visiem elementiem aizņem ogleklis, kas lielākoties attiecināms uz kvēpiem, bet otru lielāko daļu aizņem alumīnijs ar silīciju un kalcijs ar magniju, kas norāda uz iežu atlūzām jeb resuspensijas radīto putekļu piesārņojumu, ko izraisījis autotransports. Veicot papildus datu analīzi, redzams, ka transporta tiešās emisijas un transporta radītās resuspensijas attiecība vienam pret otru ir aptuveni 1,5:1 līdz 1:1, kas nozīmē, ka 60% (50%) tiešā emisija radītu 40% (50%) resuspendētas putekļu cietās daļiņas.

Analizējot arī citas dienas, kurās konstatēti PM_{10} koncentrācijas pārsniegumi (skatīt 6.10.att.), var novērot līdzīgas sakarības, kuras liecina par autotransporta lielo ietekmi uz gaisa putekļu piesārņojumu. Visas pētījuma gaitā uzņemtās un analizētās bildes apskatāmas 4. pielikumā.

Kā jau minēts iepriekš, GMS Valdemāra ielā 18 tika ievākti paraugi ar 6 stundu ekspozīcijas laiku, kas sniedz labāku priekšstatu par gaisā esošajiem putekļiem dažādos laika periodos. Sīkāka analīze tika veikta paraugiem, kas ievākti 2013. gada 17. - 21. jūnijā, kas tādējādi raksturo vienas darba nedēļas darbu dienu putekļu sadalījumu pēc norādītā laika iedalījuma. SEM attēli, kas uzņemti attiecīgajam laika periodam, apkopoti 3. pielikumā, kur tie ir uzskatāmi sakārtoti, parādot katru 6 stundu periodu Valdemāra ielā un atbilstošās dienas ekspozīcijas filtra attēlu no Brīvības ielas monitoringa stacijas. PM_{10} koncentrācijas atlasītajam periodam attēlotas 6.15. attēlā.



6.15. attēls. PM_{10} koncentrācijas atlasītajam laika periodam (17.06. – 21.06.2013) Valdemāra ielas GMS.

Laikam no 00:00 līdz 06:00 pārsvarā raksturīga zema PM_{10} koncentrācija (vidēji $29,97 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Arī uz filtra nav redzams liels putekļu daudzums, parasti tie ir reti kvēpu konglomerāti, ir dažas bioloģiskas izcelsmes daļiņas, jūras sāls kristāli un ļoti minimāli svaigi radītie kvēpi (skatīt 3. pielikumu). Tā kā nakts laikā transporta satiksme ir ievērojami mazāka, tad nakts ekspozīcijas attēli lielā mērā ataino putekļu fona saturu, kura koncentrācija Rucavas

GMS pēdējos gados ir vidēji 15 – 16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Izņēmums ir nakts uz 21. jūniju, kad, acīmredzot tuvojošos svētku un brīvdienu ietekmē satiksmes intensitāte nakts laikā no 00:00 līdz 06:00 ir bijusi augstāka nekā parasti, un attiecīgi uz filtra ir uzkrājies vairāk kvēpu.

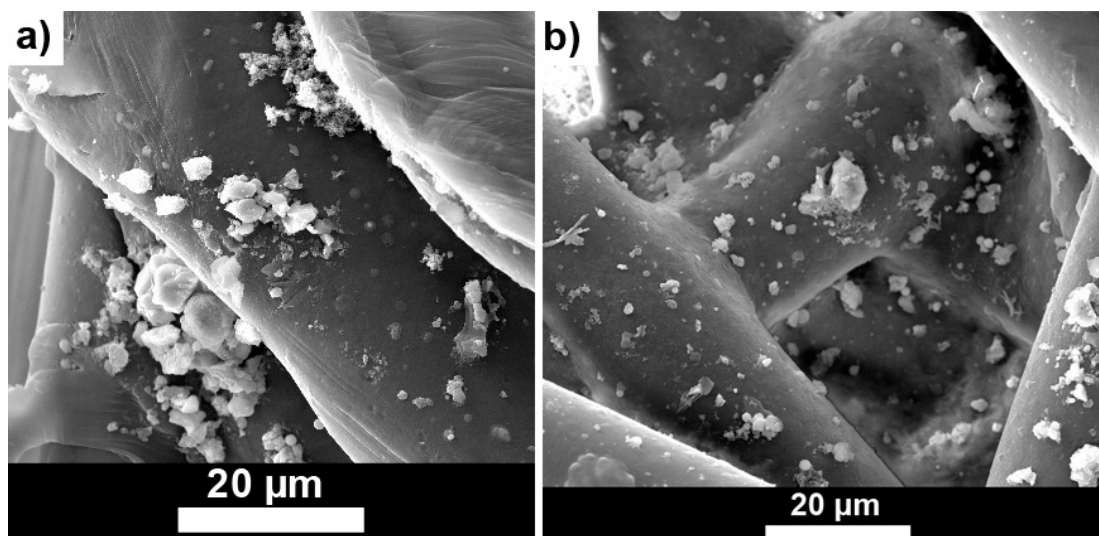
Darba dienu aktīvais laiks ir visputekļainākais laiks (skatīt 6.15. att.). Laika periodos 06:00 – 12:00 un 12:00 – 18:00 sastopams biezs uzkrājušos putekļu slānis. Kā jau iepriekš minēts, tie pārsvarā ir svaigi radušies kvēpi un resuspensēts materiāls – cieta iežu atlūzas -, kas ir aluminosilikātu un karbonātu minerālu daļiņas, un kuru izmēri reizēm pārsniedz 10 μm izmēru.

Laika posms no 18:00 līdz 24:00 ir atšķirīgs dažādām dienām. Ir dienas (piemēram, 17.06.2013.), kad šajā laikā uzkrājies mazs putekļu daudzums, un filtra izskats ir līdzīgs kā nakts ekspozīcijai, toties citās dienās (piemēram, 20.06.2013.) sastopams biezs kvēpu slānis ar resuspensētām daļiņām (skatīt 3. pielikumu).

6.2.2. Cieto daļiņu analīze paraugiem no apkārtējās vides Rīgā

Pētījuma ietvaros veiktajā apkārtējās vides paraugošanas laikā tika ievākti vairāki paraugi, kuri raksturo gaisa cieta daļiņu sastāvu gan ostas tiešā tuvumā, gan pie daudzdzīvokļu mājām nedaudz ārpus ostas teritorijas (skatīt 4.5.att.), gan arī tādos dzīvojamajos rajonos, kuri atrodas transporta kustību tiešā tuvumā.

Analizētie gaisa paraugi ostas tuvumā uzrādīja, ka tajos nav sastopamas kādas īpašas tieši ostai raksturīgas daļiņas. Starp sastopamajām daļiņām galvenokārt sastopami kvēpi, jūras sāls kristāli (kas mitruma ietekmē vietām uz filtra ir šķīduši), kā arī sfēriskās izdedžu „bumbiņas” un reti – arī sīkas iežu atlūzu daļiņas (skatīt 6.16. att.).



6.16. attēls. a) Kaķasēkļa dambī ievāktais gaisa paraugs, b) Tvaika ielā 42 ievāktais gaisa paraugs.

Lai gan ostas tiešā tuvumā uz zemes ir konstatēti akmeņogļu atlūzu fragmenti, kas radušies, ostā pārkraujot kravas, tomēr šāda veida daļiņas paņemtajos gaisa paraugos netika konstatētas.

Daudzdzīvokļu rajonos paņemtajos paraugos, piemēram, paraugam no Maskavas ielas 279, raksturīgs mazs kvēpu īpatsvars, bet lielāks bioloģiskas izcelsmes (putekšņu) un vēja erozijas atnesto (cieta iežu atlūzu) daļiņu īpatsvars. Pētījumā pēc ievākto PM paraugu analīzes

katrai raksturīgākajai videi pilsētā ir orientējoši novērtēti tās gaisā sastopamie putekļi pēc to izcelsmes veida (6.1. tabula).

6.1. tabula

Pilsētas gaisā esošo putekļu izcelsmes procentuālais (%) sadalījums raksturīgākajās teritorijās

<i>Putekļu izcelsme</i>	<i>Teritorijas veids</i>				
	<i>Privātmājas</i>	<i>Guļamrajoni</i>	<i>Ostai piegulošā</i>	<i>Transporta ietekmes (ielas)</i>	<i>Jaukta tipa</i>
Transporta tiešās emisijas	18-23	22-25	20-22	42-50	25-31
Augsnes, ielu seguma materiāli (iežu atlūzas)	18-34	23-29	18-27	30-40	31-38
Apkures izmeši	20-25	12-23	14-44	2-5	8-12
Rūpniecības procesos radītie putekļi	4-7	6-9	12-16	2-4	8-15
Bioloģiskas izcelsmes daļiņas	8-17	16-19	3-13	3-9	4-13
Jūras sāls	6-12	5-9	3-8	3-10	8-9

6.1. tabula atspoguļo putekļu izcelsmes veidu procentuālo sadalījumu dažādiem teritorijas veidiem Rīgas pilsētā. Šī informācija ir orientējoša, jo daļiņu sastāvs putekļu paraugos konkrētā vietā mainās atkarībā no dažādiem faktoriem, piemēram, meteoroloģiskiem apstākļiem, transporta satiksmes intensitātes, diennakts stundas, un sevišķi sezonas. Pētījumā iegūtie rezultāti atbilst vēla pavasara – vasaras sezonai. Šī pētījuma ietvaros analizēto paraugu rezultāti tabulā 6.1. salīdzināti ar citos pētījumos iegūtiem rezultātiem (Gupta u.c., 2012; Keuken u.c., 2013; Pachauri u.c., 2013, Karanasiou u.c., 2009; Gugamsetty u.c., 2012; Shahid u.c., 2013; Kushwaha u.c., 2013; Morata u.c., 2008; Li u.c., 2010; Labrada-Delgado u.c., 2012), kuri apstiprina šādu raksturīgo PM emisijas avotu sadalījumu intervālus dažādas nozīmes un lietojuma lielo pilsētu teritorijās. Tomēr šajā pētījumā iegūtos rezultātus (apkopojums tabulā 6.1) nevar interpretēt kā vidējos rādītājus, un to vispārināšanai nepieciešama plašāka sezonālā analīze.

Secinājumi un ierosinājumi

Secinājumi:

1. Pētījuma veikšanai ir izstrādāta metode operatīvai un reprezentatīvai putekļu paraugu savākšanai Rīgas gaisa monitoringa stacijās un atklātā vidē morfoloģijas un sastāva analīzēm. Metode pārbaudīta, veicot reprezentatīvu putekļu paraugu savākšanu pilsētas centrā 2013. gada aprīlī un maijā. Konstatēts, ka putekļu morfoloģijas un sastāva analīze ievāktajiem paraugiem no pilsētai raksturīgām vietām (industriālie rajoni, daudzdzīvokļu māju rajoni jeb guļamrajoni, pilsētas centrs un transporta noslogotas ielas) ļauj identificēt cieto daļiņu piesārņojuma emisijas avotus.

2. Gaisa monitoringa staciju vairāku gadu laikā savāktu piesārņotājvielu koncentrācijas datu statistiskā analīze pierāda, ka PM koncentrāciju mērījumu datiem raksturīgs asimetrisks sadalījums, t.i. novērojams neliels zemo koncentrāciju īpatsvars. Ekstrēmi augstās koncentrācijas novērojamas plašā diapazonā, tādēļ analīzēm jāizmanto logaritmētās vērtības, kas asimetrisku sadalījumu pārvērš normālā. Galveno komponentu analīzes (PCA) rezultāti ļauj secināt, ka diennakts ekspozīcijā PM koncentrāciju izmaiņu profils ir līdzīgs NO₂ profilam, kas norāda uz kopēju piesārņojuma avotu, saistība ir ļoti cieša, un koncentrāciju izmaiņas ir analogiskas. Bez tam, redzama arī izteikta sezonālitate - pavasarī raksturīga liela koncentrāciju variācija, savukārt mazākais variācijas intervāls novērojams vasaras sezonā.

3. Ar korelāciju-regresijas analīzes metodi izvērtēts atsevišķu piesārņojošo vielu sakarības ciešums ar PM koncentrācijām, izmantojot diennakts rādītājus. Rezultāti ļauj secināt, ka augstākā sakarība novērota šādiem piesārņotājvielu pāriem: PM₁₀-PM_{2,5}; PM₁₀-NO₂, PM_{2,5}-NO₂. Tas norāda uz augsto tieši sīko daļiņu īpatsvaru troposfēras piezemes slānī, kā arī pierāda, ka cietām daļiņām un slāpekļa oksīdiem ir kopējs emisijas avots.

4. Ar klasteru analīzes metodi sagatavots ietekmējošo faktoru klasifikācijas koks, kā atkarīgo mainīgo izvēloties PM₁₀, savukārt kā neatkarīgos mainīgos – pārējās vielas, kuras tiek monitorētas (SO₂, NO₂, Benzols, Toluols, p-Ksilols, O₃, PM_{2,5}). Analīzes rezultātā konstatēts, ka NO₂ koncentrācijas ir cieši saistītas ar PM_{2,5} koncentrācijām, un gadījumos, kad NO₂ diennakts vērtība pārsniedz 34 μg/m³, sagaidāmas arī augstas (> 20 μg/m³) PM_{2,5} vērtības un līdz ar to arī augstas PM₁₀ koncentrācijas.

5. Pēc padziļinātas attēlu un tiem atbilstošo spektru analīzes Rīgas centra ielu GMS secināts, ka vasaras mēnešos galvenais cieto daļiņu rašanās cēlonis ir autotransporta radītā tiešā emisija (kvēpi) un ar vēja/automašīnu riepu uzvirmojumiem gaisā paceltās iežu atlūzas. Zinātniskajā literatūrā pierādīts, ka, kvēpi ļoti nelabvēlīgi ietekmē veselību – tie izraisa priekšlaicīgu nāvi, paaugstina sirdsdarbības traucējumu risku, t.sk. sirdstrieku, akūto bronhītu un var saasināt astmas simptomus bērniem, pastiprināt alerģijas, kā arī var veicināt vēža attīstību un reproduktīvās sistēmas bojājumus (Manosh, 2012).

Klāsteru analīzes rezultāti nepārprotami norāda uz 2 veida PM piesārņojuma avotiem: nepilnīgi sadegušas degvielas/iztvaikošanas emisijas un resuspensijas/abrāzijas emisijas. Hīkvadrāta analīzes metodes rezultātā iegūtais PM piesārņojuma līmeņa klasifikācijas koks daļēji sniedz atbildes saistībā ar sagaidāmo piesārņojuma līmeni atkarībā no NO₂ piesārņojuma, - ja NO₂ diennakts koncentrācijas pārsniedz 34 μg/m³, sagaidāmi augsti PM_{2,5} un PM₁₀ piesārņojuma līmeņi. Resuspensija ir atbildīga par lielu daļu cieto putekļu daļiņu

gaisā, jo transporta radītās tiešās emisijas un tās izraisītās resuspensijas attiecība Rīgas centra ielās ir aptuveni 1,5:1 līdz 1:1.

6. PM_{10} statistiski ciešākā korelācija (saistībā ar smagajiem metāliem) novērojama ar svinu ($P < 0.01$), kas norāda uz autotransporta lielo ietekmi, tomēr, kas interesanti, salīdzinoši augsta korelācija novērojama arī starp PM_{10} un Ni koncentrācijām, kas norāda uz nevienmērīgo transporta plūsmas ātrumu (bieža bremzēšana), un tieši Ni emisijas tiek asociētas ar bremžu disku nodilumu.

7. Analizējot ievākto PM paraugus ar elektronu mikroskopu, parādīts, ka pēc putekļu smalko daļiņu morfoloģijas (izmēriem, formas, laukuma, izstiepuma) un elementu sastāva iespējams noteikto to izcelsmes avotus: autotransporta tiešo emisiju putekļi ir kvēpi, kuri ir ļoti sīkas ($\sim 0,04 \mu m$) lodveidīgas pārsvarā oglekli saturošas daļiņas un veido ķēdītes vai konglomerātus, bet pie transporta tiešās emisijas putekļiem pieskaitāmi arī dzelzs un citu metālu daļiņas, kas rodas no bremžu, riepu radžu u.c. detaļu dilšanas; autotransporta resuspendēto emisiju putekļi raksturojas ar dažādu iežu veidojošo minerālu sastāva atlūzām, dažādos izmēros (līdz pat $10 \mu m$), ar šķautnainām, asām malām līdz noapaļotām malām; industriālā piesārņojuma izcelsmes putekļi raksturojas ar lodveidīgu, apaļas bumbiņas veida uzbūvi, kuru centrs var būt tukšs; apkures avotu emisiju putekļi malkas apkurei raksturojas ar pārsveidīgu oglekli saturošiem izmešiem, bet akmeņogļu apkurei ar kvēpiem, kuri pēc raksturīpašībām ir līdzīgi autotransporta radītajiem kvēpiem; dabiskas izcelsmes putekļi iekļauj sevī kubiskas formas jūras sāls kristālus, oglekli saturošus putekšņus, kuri parasti ir apaļi ar skaidri izteiktu formu un struktūru, kā arī citas oglekli saturošas augu atliekas, kuras var būt ļoti dažādas formas. Liela daļa no šīm daļiņām ir ļoti bīstamas cilvēku veselībai.

8. Uz GMS filtriem nokļūst arī daļiņas, kuru izmēri pārsniedz $10 \mu m$ diametru, acīmredzot, to aerodinamiskie izmēri iekļaujas PM_{10} izmēros. Lielu daļiņu nokļūšana uz filtra norāda uz autotransporta ietekmi, jo, lai nokļūtu putekļu uztvērēja mastā, kas atrodas 3 metru augstumā virs zemes, vajadzīgs stiprs vējš vai autotransporta (it sevišķi – vieglo automašīnu un nepagarinātu autobusu un trolejbusu uzvirpuļojumi, transportam pārvietojoties ar lielu ātrumu. Pamatojoties uz autotransporta video-skaitīšanas un gaisa monitoringa datu savstarpējo analīzi, pierādīts, ka augstākā korelācija novērojama starp pagarinātiem trolejbusiem/autobusiem un PM_{10} , kas ļoti tieši norāda uz resuspensijas un arī emisijas procesu īpatsvaru.

9. Lai arī PM monitoringa stacijas Brīvības ielā un Kronvalda bulvārī atrodas salīdzinoši netālu un emisijas avotu struktūra varētu būt līdzīga, tomēr, pamatojoties uz statistisko analīzi 2011. un 2012. gadam, konstatēts, ka iegūtie rezultāti ir statistiski būtiski atšķirīgi un datu iztrūkuma gadījumos tie nav aizvietojami.

10. Atkarībā no paraugu ievākšanas vietas Rīgā atrasts konkrētajai vietai raksturīgo putekļu piesārņojuma izcelsmes avota veidu sadalījums:

- autotransporta noslogotām ielām (transporta tiešās emisijas – 42-50%, iežu atlūzas – 30-40%, industriālā piesārņojuma pienesums – 2-4%, apkures pienesums – 2-5%, bioloģiskās izcelsmes daļiņas – 3-9%, jūras sāls – 3-10%);
- ostai piegulošajai teritorijai (transporta tiešās emisijas – 20-22%, iežu atlūzas – 18-27%, industriālā piesārņojuma pienesums – 12-16%, apkures pienesums – 14-44%, bioloģiskās izcelsmes daļiņas – 3-13%, jūras sāls – 3-8%);

- privātmāju rajoniem (transporta tiešās emisijas – 18-23%, iežu atlūzas – 18-34%, industriālā piesārņojuma pienesums – 4-7%, apkures pienesums – 20-25%, bioloģiskās izcelsmes daļiņas – 8-17%, jūras sāls – 6-12%);
- daudzdzīvokļu māju rajoniem jeb guļamrajoniem (transporta tiešās emisijas – 22-25%, iežu atlūzas – 23-29%, industriālā piesārņojuma pienesums – 6-9%, apkures pienesums – 12-23%, bioloģiskās izcelsmes daļiņas – 16-19%, jūras sāls – 5-9%);
- jaukta tipa vidēm (transporta tiešās emisijas – 25-31%, iežu atlūzas – 31-38%, industriālā piesārņojuma pienesums – 8-15%, apkures pienesums – 8-12%, bioloģiskās izcelsmes daļiņas – 4-13%, jūras sāls – 8-9%).

Ierosinājumi:

1) Pašreizējā PM monitoringa sistēma Rīgā neļauj pietiekami kvalitatīvi analizēt iegūtos rezultātus, jo:

- a) Ekspozīcijas laiki nepārklājas (pamīšus tiek mērīti smagie metāli un PAH);
- b) Monitorēto smago metālu spektrs ir pārāk šaurs, 2011.g. Brīvības ielā no smagajiem metāliem tiek mērīts tikai Cd, bet Ni mērījumi uzskatāmi par „aizdomīgiem”, jo visa gada griezumā vērtība nemainās
- c) Ekspozīcijas laiks ir pārāk liels, - 24 stundu ekspozīcijas laiks Brīvības ielā PM gadījumā neuzrāda variācijas diennakts laikā; savukārt PAH un smago metālu gadījumā mērījumi tiek veikti 1 nedēļas ekspozīcijai.

Tāpēc pašreizējā monitoringa sistēmā būtu jāveic sekojošas darbības:

- a) vienlaikus jāveic pēc iespējas plašāks piesārņojošo vielu monitoringa, - lai novērojumi netiktu veikti pamīšus;
- b) novērojumu programma jāpaplašina ar neorganisko katjonu/anjonu mērījumiem un kvēpu mērījumiem;
- c) ekspozīcijas laiks 1 h apmērā būtu optimālais sastāva analīzēm, savukārt precīzai resuspensijas novērtēšanai nepieciešami kaut vai dažī indikatīvi iksekunžu mērījumi.

2) Tā kā šajā projektā veiktais pētījums aptvēra pavasara – vasaras sezonu, neietverot ziemas laiku, kad paredzami visaktīvākie apkures izmeši, tad būtu ieteicams līdzīgu pētījumu atkārtot ziemas sezonā, vai vēl labāk – izvērst putekļu cieto daļiņu apkārtējās vides monitoringu visa gada garumā, jo tā būtu iespējams daudz precīzāk „pieķert” vainīgo gaisa piesārņotāju ne tikai centra rajonā, bet arī citviet, kur gaisa paraugi netiek uzglabāti patstāvīgi. Lai gan no Kr.Valdemāra ielas GMS ir iegūta putekļu paraugi no pat 2011. gada, tomēr šiem paraugiem nav atšifrējama piesaiste pie reāliem datumiem un attiecīgi pie konkrētām PM₁₀ koncentrācijām un meteoroloģiskajiem apstākļiem (paraugi līdz šim nav tikuši krāti ar mērķi tos vēlāk analizēt);

3) Šobrīd vairākas Rīgas GMS analizē tikai PM₁₀ koncentrāciju, bet vērtīgi būtu iegūt šos datus līdzās ar PM_{2,5} koncentrāciju datiem konkrētajā GMS, jo, piemēram, attiecināt Kronvalda Bulvāra PM_{2,5} koncentrāciju datus uz Valdemāra ielas GMS nav korekti pat ņemot vērā nelielo attālumu starp tām (0,7 km), jo Valdemāra ielas kanjona tipa uzbūve un tiešā

transporta ietekme noteikti rada citādu $PM_{2,5}/PM_{10}$ sadalījumu, kuru sīkāk izanalizējot varētu daudz precīzāk raksturot sāls/smiltis kaisīšanas ietekmi un citu emisijas avotu (it sevišķi autotransporta) ietekmi uz PM koncentrācijām. Vēl detalizētāku priekšstatu par daļiņu izmēru sadalījumu spētu sniegt daudzkanālu daļiņu skaitītājs, kurš spētu atšķirt un vismaz 3 dažādos izmēru intervālos (minimums: PM_{10} , $PM_{2,5}$ un PM_1), ar kuru būtu iespējams nomērīt putekļu cieto daļiņu koncentrāciju sadalījumu gan jebkurā vietā atklātā vidē, gan gaisa monitoringa stacijās.

4) Tā kā šī pētījuma izstrādes laikā tika konstatēts, ka lielās PM_{10} koncentrācijas un attiecīgi PM_{10} robežlielumu pārsniegumus rada autotransporta radītā emisija un tās ietekmē radusies resuspensija, tad ieteicams veikt ielu intensīvu laistīšanu periodos, kad nav novērojami nokrišņi, lai izvairītos no remisijas radītajām putekļu cietajām daļiņām. Var pielietot arī ķīmiskos aģentus, kas notur ielas segumu mitru, tādējādi neļaujot gaisā pacelties putekļiem. Kā papildus risinājums iespējams arī transporta satiksmes plūsmas ātruma samazināšanas pasākumi, kuru gan pirms tam būtu rūpīgi jāizvērtē, jo samazinot braukšanas ātrumu var samazināt resuspensijas radītās cietās daļiņas, bet var arī palielināt transporta tiešās emisijas (kvēpi, NO_2) apjomu, kas ir atkarīgs gan no transporta plūsmas blīvuma, gan no citiem faktoriem (WHO, 2005b).

Izmantotās literatūras saraksts

Anguelova M.D. White caps, sea salt aerosols, and climate. Faculty of the University of Delaware, PhD thesis, 2002;

Agreement on Workers Health Protection through the Good Handling and Use of Crystalline Silica and Products containing it (2006/C279/02), <http://eur-lex.europa.eu>, 08.08.2013;

Chithra, V. S. & Shiva Nagendra, S. M. Chemical and morphological characteristics of indoor and outdoor particulate matter in an urban environment. *Atmospheric Environment* 77, 579–587 (2013);

Clarke, S. W. and Yeates, D. (1994) In Textbook of Respiratory Medicine (Eds, Murray, J. F. and Nadel, J. A.) Saunders, Philadelphia, pp. 345-69;

Dhand, R. (2000) *Curr Opin Pulm Med*, 6, 59-70;

Dockery DW, Ware JH, Ferris BG, Speizer FE, Cook NR, Herman SM. 1982. Changes in pulmonary function associated with air pollution episodes. *J Air Pollut Control Assoc* 32:937–942;

Dockery DW, Speizer FE, Stram DO, Ware JH, Spengler JD, Ferris BG Jr. 1989. Effects of inhalable particles on respiratory health of children. *Am Rev Respir Dis* 139:587–594;

Dockery DW, Pope CA III, Xu X, Spengler JD, Ware JH, Fay ME, Ferris BG Jr, Speizer FE. 1993. An association between air pollution and mortality in six US cities. *N Engl J Med* 329:1753–1759;

Gadd, G. M. Geomycology: biogeochemical transformations of rocks, minerals, metals and radionuclides by fungi, bioweathering and bioremediation. *Mycological research* 111, 3–49 (2007);

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

Gugamsetty B., Wei H., Liu C.N., Awasthi A., Hsu S.C., Tsai C.J., Roam G.D., Wu Y.C., Chen C.F. Source Characterization and Apportionment of PM10, PM2.5 and PM0.1 by Using Positive Matrix Factorization. *Aerosol and Air Quality Research*, 12, 2012, 476–491;

Gupta I., SalunkheA., Kumar R. Source Apportionment of PM10 by Positive Matrix Factorization in Urban Area of Mumbai, India. *The ScientificWorld Journal*, 2012, 1-13;

Hocking, B.Martin. Handbook of Chemical Technology and Pollution Control. 3rd ed. (2005);

Jankovska, S. 2008. Aerosolu koncentrāciju variāciju analīze Rīgā. Maģistra darbs, LU GZF, Rīga, 2008;

Karanasiou A.A., Siskos P.A., Eleftheriadis K. Assessment of Source Apportionment by Positive Matrix Factorization Analysis on Fine and Coarse Urban Aerosol Size Fractions. *Atmos. Environ.* 43, 2009, 3385–3395;

Kļaviņš, M. 2000. Atmosfēras ķīmija un gaisa piesārņojums, LU:Rīga, 2000, 168 lpp.

Keuken M.P., Moerman M., Voogt M., Blom M., Weijers E.P., Röckmann T., Dusek U. Source contributions to PM_{2.5} and PM₁₀ at an urban background and a street location. *Atmospheric Environment*, 71, 2013, 26-35;

Kushwaha R., Hazarika N., Srivastava A. SEM-EDX analysis of size segregated particulate matter in Allahabad located in north India. *International Journal of Advanced Research*, 2013, 1(5), 248-255;

Labrada-Delgado D., Aragon-Pina A., Campos-Ramos a., Castro-Romero T., Amador-Munoz O., Villalobos-Pietrini R. Chemical and morphological characterization of PM_{2.5} collected during MILAGRO campaign using scanning electron microscopy. *Atmospheric Pollution Research*, 2012, 3, 289-300;

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

Linak WP, Wendt JOL. 1994. Trace metal transformation mechanisms during coal combustion. *Fuel Processing Technology* 39:173–198;

Literature Review and Report on Potential Health Impacts of Exposure to Crustal Material in Port Hedland, 2007. Department of Health, Western Australia;

Lough, G., Schauer, J., Park, J., Shafer, M., Deminter, J., Weinstein J. Emissions of metals associated with motor vehicle roadways. *Environ Sci Technol* 39:826–836 (2005);

Lü, S. *et al.* 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 (2012);

Manosh C. P., *Soot: Sources, Formation and Health Effects*. ISBN: 978-1-61942-941-3, 2012;

Micheletti, M. I. *et al.* Elemental analysis of aerosols collected at the Pierre Auger Cosmic Ray Observatory with PIXE technique complemented with SEM/EDX. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 288, 10–17 (2012);

Milford, C. *et al.* Measurements and simulation of speciated PM_{2.5} in south-west Europe. *Atmospheric Environment* 77, 36–50 (2013);

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

OP SIS SM 200, Operating instructions: <http://www.et.co.uk/products/air-quality-monitoring/particulate-monitoring/pm10/opsis-sm200-beta-attenuation-particulate-monitor-gravimetric-sampler/>, (skatīts 11.06.2013)

Atsauce tekstā: „OP SIS SM 200 instructions”;

Osīte, A. 2003. Kvēpu un smago metālu noteikšana gaisa aerosolos. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga;

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;

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

Pope CA III. 1989. Respiratory disease associated with community air pollution and a steel mill, Utah Valley. *Am J Public Health* 79:623–628;

Pope CA III. 1991. Respiratory hospital admissions associated with PM₁₀ pollution in Utah, Salt Lake, and Cache Valleys. *Arch Environ Health* 46:90–97;

Pope CA III, Dockery DW. 1992. Acute health effects of PM₁₀ pollution on symptomatic and asymptomatic children. *Am Rev Respir Dis* 145:1123–1128;

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

Rīgas Brīvostas Vides pārskati 2007-2012. gadiem,
Atsauce tekstā: „Rīgas Brīvostas Vides pārskati”;

Rīgas domes Vides departamenta (kopš 2009.g. oktobra – Mājokļu un vides departamenta) Gaisa aizsardzības nodaļas gatavotie gada pārskati par gaisa kvalitāti Rīgā 2003.-2012. gados (pieejams: www.riga.lv un Rīgā, Meierovica bulvārī 1).

Atsauce tekstā: „RD Vides dep.”;

Rīgas Vides Aizsardzības Fonda projekta „Gaisa piesārņojuma ar cietajām daļiņām PM2.5 ķīmiskā sastāva noteikšana” atskaite, 2008, Rīga;

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

Second Position Paper on Particulate Matter. CAFE Working Group on Particulate Matter, 2004,

Atsauce tekstā: „Second Position, 2004”;

Schwartz J. 1994a. PM10, ozone, and hospital admissions for the elderly in Minneapolis-St Paul, Minnesota. *Arch Environ Health* 49:366–374;

Schwartz J. 1994b. Air pollution and daily mortality: A review and meta analysis. *Environ Res* 64:36–52;

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

Schwartz J, Morris R. 1995. Air pollution and hospital admissions for cardiovascular disease in Detroit, Michigan. *Am J Epidemiol* 142:23–35;

Schwartz J, Dockery DW, Neas LM. 1996. Is daily mortality associated specifically with fine particles? *J Air Waste Manag Assoc* 46:927–939;

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

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

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

Thermo ESM Andersen FH 62I-R, Operating instructions: <http://www.thermoscientific.com/wps/portal/ts/> , (skatīts 10.06.2013),

Atsauce tekstā: „Thermo FH 62-1”;

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

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

VSIA LVĢMC gada pārskati par gaisa kvalitāti Latvijā (www.meteo.lv),
Atsauce tekstā: „LVĢMC gada pārskati”;

VSIA LVĢMC Novērtējums par sāls/smilts kaisīšanas un dabisko avotu radīto ietekmi uz daļiņu PM10 koncentrāciju zonā LV0001 „Rīga 2012. gadā (www.meteo.lv),
Atsauce tekstā: „LVĢMC novērtējums, 2012”;

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

Wang, X., Bi, X., Sheng, G. & Fu, J. Chemical composition and sources of PM10 and PM2.5 aerosols in Guangzhou, China. *Environmental monitoring and assessment* 119, 425–39 (2006);

West, J. B. (2005) *Respiratory Physiology: The Essentials*, Lippincott Williams and Wilkins, Philadelphia;

World Health Organization – Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Summary of risks assessment. Global update, 2005;
Atsauce tekstā „WHO, 2005a”;

World Health Organization – Health effects of transport-related air pollution: summary for policy makers. 2005;
Atsauce tekstā: „WHO, 2005b”;

Zereini, F., Wiseman, C.L.S. 2010. *Urban Airborne Particulate Matter*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg;

Pielikumi

Pielikumu saraksts

1. Izstrādātais zinātniskais raksts „Evaluation of Local Scale PM Pollution Levels in Typical Street Canyon in Riga”, iesniegts starptautiskajā zinātniskajā žurnālā Journal of Environmental Protection, tiks publicēts 2013. septembra speciālizlaidumā.. 67
2. Izstrādātais zinātniskais raksts „Source Apportionment Analysis in PM samples by Using SEM-EDX, PCA and Hierarchical Cluster Analysis Approach”, sagatavots iesniegšanai starptautiskā zinātniskā žurnālā..... 74
3. SEM attēlu kolāža laika periodam 2013.06.17 – 2013.06.21. Brīvības un Valdemāra ielas GMS..... 83
4. Kompaktdisks, kas satur projekta izpildes gaitā iegūtos un analizētos SEM attēlus.....89 (vāks)

Evaluation of Local Scale PM Pollution Levels in Typical Street Canyon in Riga

Iveta Steinberga^{1*}, Janis Jr Bikshe¹, Karlis Kundzins², Janis Kleperis³, Janis Bikshe⁴

¹University of Latvia, Faculty of Geography and Earth Sciences, 10 Alberta Street, Riga, LV-1011, Latvia; ²Institute of Solid State Physics, University of Latvia, 8 Kengaraga Street, Riga, LV-1063, Latvia; ³Housing and Environment Department, Riga City Council, 49/53 Brivibas Street, Riga, LV-1010; ⁴Vidzeme University of Applied Sciences, Faculty of Engineering, Cesu street 4, Valmiera, Latvia, LV4201

Email: * iveta.steinberga@lu.lv

ABSTRACT

The present study describes long term PM₁₀ and PM_{2.5} changes in typical street canyon with particular emphasis on seasonal, diurnal variations in context with meteorological data. In order to understand PM₁₀ pollution sources during 28.04.2007.-31.12.2007. Chemical composition measurements were done with particular emphasis on heavy metals (As, Cd, Ni, and Pb), crustal material (Ca, Mg, Na, and K) and anions (sulphates, nitrates, chlorides). Meteorological data used for this evolutionary analysis were measured close to traffic related stations and several meteorological parameters are analyzed in relation to particulate measurements. Keeping in mind that atmospheric aerosols are generally hygroscopic, relative humidity plays very important role rain/snow and humidity impact were analyzed.

Keywords: *Air pollution, PM, Riga, Street canyon, Source-apportionment*

1. Introduction

Urban air pollution is essential public, governmental, self governmental and European concern as well. Such well known air pollution problems, as high PM₁₀ pollution episodes (e.g. London smog) and long-term steady NO₂ pollution levels in connection with meteorological data, human health and economic impact are significant [1]. Monitoring atmospheric particulate matter is a challenge faced by the European Union. Specific rules on this subject are being developed (Directive 2004/107/EC, Directive 2008/50/EC) in order to reduce the potential adverse effects on human health caused by air pollution. The atmospheric aerosols are produced by variety of natural (soil dust erosion, sea salt, volcanism, natural forest fires) and anthropogenic (industries, transport, biomass burning, combustion of fossil fuels) activities and are very much important to characterize various lower tropospheric phenomenon. Atmospheric particles with an aerodynamic diameter smaller than 10 μm (PM₁₀) have been put under scrutiny in the past, being easily inhaled and deposited within the respiratory system [2]. Studies show that PM₁₀ play a role in the incidence and severity of respiratory diseases [3, 4] and have significant associations with decline in lung function and cardio-vascular pathologies. A lot of epidemiological studies on the health effects of air pollution were concerned with

measuring the link between daily deaths and the kind of severe pollution episodes that occurred in London, England in 1952, Donora, Pennsylvania in 1948, and the Meuse Valley, Belgium in 1930. Using simple methods, these studies established a link between cardiopulmonary mortality and extreme levels of sulfur oxide and particulate matter [5].

In addition, particles in suspension in the atmosphere can play a role in the radiative balance of the earth since they permit the absorption or the reflection of solar radiation, allowing them to alter global climate. Usually in different countries, while a monitoring of the PM measurements is routinely performed at different scales (regional, national scale, site specific), almost nothing is done to finely identify their chemical composition and source origin. Scientific studies have rather privileged sampling strategies based on a limited number of sites associated with a source-receptor modelling [6].

Life time of coarse particles are relatively short, they are effectively impacted by gravitational settling and wind turbulence. According to fractional analysis it could be assumed that PM_{2.5} life time could range from several days till several weeks what lead it to long range transport [7].

2. Methodology

2.1. Sampling site description

All the measurements given here were obtained in different sampling sites in Riga (North-East part of Europe). Two sampling sites (*Street Canyon (1)* and *Street Canyon (2)*) were located in city center, in typical street canyon; another two sites were in mixed industrial-heavy traffic impacted areas. Major pollution sources in the study area are traffic with average daily flow intensity 25000 vehicles per day in street canyons located in city center. Both streets are 15 m wide and are flanked on both sides with about 22-30 m high buildings, geographical orientation - 223 degrees (NE-SW direction). Typical traffic flow regime during working days is given in **Figure 1**. Another two sampling sites (*Urban/Traffic Site (1)* and *Urban/traffic Site (2)*) are located close to Riga Free Port activities, such as oil terminals, grain and coal processing, rail activities. Location of air quality monitoring stations and meteorological station are presented in **Figure 2**.

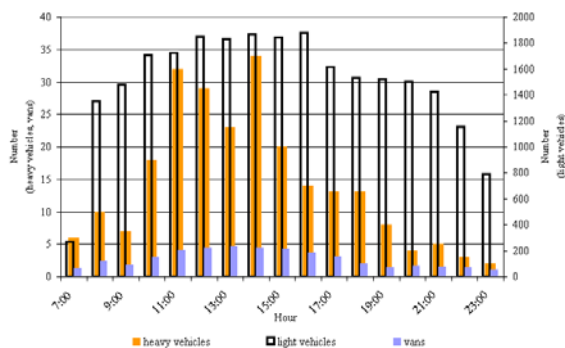


Figure 1. Typical traffic flow regime during working days (traffic flow video counting)

The meteorological data site (56°57'2.16" N and 24°06'57.86" E, height 6 m above sea level for temperature measurements and 26 m above ground level for wind measurements) used was from Riga-University monitoring site located at central part of Riga. Monitoring program covers widest spectra of measurements – standard meteorology (wind speed and direction, air temperature, solar radiation, precipitation et al.) and some specific measurements – ice condition, snow cover and condition. The climate is maritime and temperate, due to northern location winter temperature extremes could reach -30 oC for short periods, especially during January and February, average winter temperature is -4°C, continuous snow cover lasts eighty-two days. Due to the proximity of the ocean autumn rains and fogs are

frequent. Average summer temperature is 17°C, with extreme values for 30°C.

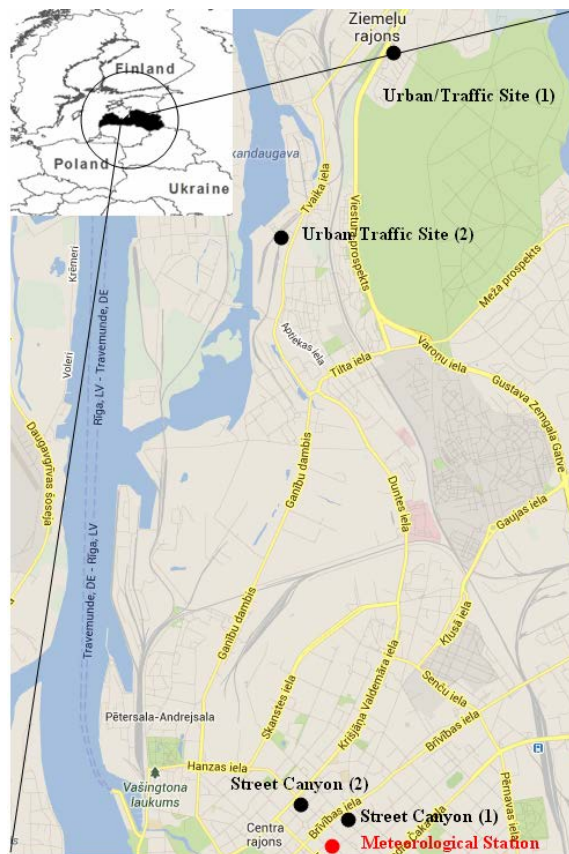


Figure 2. Location of air quality monitoring stations in Riga (Latvia)

2.2. Sampling method

PM sampling were done by OPSIS instrument SM200 Beta attenuation particulate monitor (gravimetric sampler), which is an automatic method. Instrument is equipped with PM₁₀/PM_{2.5} head, inlet intensity 2.3 m³/h, and mass measurement range 0-1000 µg/m³. Overview of used monitoring standards is given in **Table 1**.

Table 1. Monitoring methods, resolution time and accuracy

Parameter	Time resolution and methods		
	Resolution	Method	Accuracy
PM ₁₀ /PM _{2.5}	1 hour	CEN 1234-1	0.5 µg/m ³ (24 h average)
	24 hours	Equivalent	
Sulphates			3.2 %
Nitrates		ISO10304-1:2004	2.7 %
Chlorides	1 week		5 %
Ca		ISO	2 %

Parameter	Time resolution and methods		
	Resolution	Method	Accuracy
Mg	17294-2:2005		3 %
Na			4 %
K			3 %
As			6 %
Cd			5 %
Ni			4 %
Pb			3 %

3. Results and discussion

Only data sets with at least 75 % completeness of data were used for analysis. For long-term analysis data set of 10 year period (2003-2012) for PM₁₀ and 4 year period (2008-2011) for PM_{2.5} were used. For source-apportionment analysis results of field survey for eight months period (28.04.2007.-31.12.2007.) was analyzed.

3.1. Long-term changes

Figure 3 shows long-term changes of PM₁₀ and PM_{2.5} concentrations on typical street canyons. It should be noted that quite strong decreasing trend is detected and for the last two years annual limit value (40 mg/m³) aren't exceeded. Concerning PM_{2.5} pollution levels target value (25 µg/m³) is exceeded for all measurement period. According to European legislation PM_{2.5} target value enters into force as limit value at 2015.

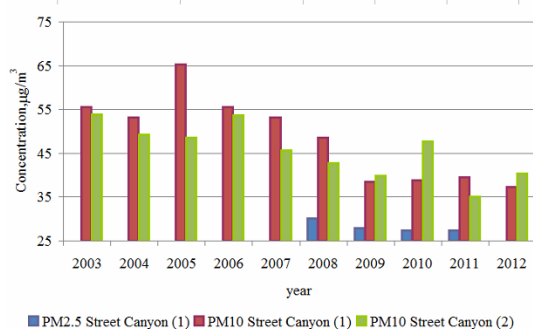


Figure 3. Long-term changes of PM measurements in 2 parallel street canyons

3.2. Complex analysis

The meteorological and synoptical conditions are very important in pollutant dispersion. In case of particulate

matter pollution strong precipitation effectively decreases pollution level of coarse particles, while strong solar activity in context with secondary particulate precursors leads to PM_{2.5} formation. In this study impact of air temperature, wind speed, precipitation, humidity and wind speed was analyzed. Air temperature shows strong negative correlation with PM₁₀ hourly values, which clearly indicates ineffective fuel burning processes in car engines during cold winter season and local point sources couldn't be "blamed" as usage of them is prohibited for last 8 years according to local authority law. It should be noted that intensive usage of antiacers (mixture of NaCl-sand) leads for extremely high concentrations during spring time (Figure 4).

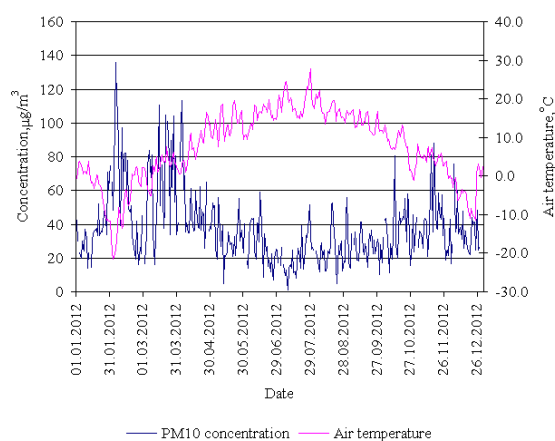


Figure 4. Comparative evaluation of PM₁₀ concentrations at station Street Canyon (1) and air temperature for 2012

Normally for whole period strong winds leads to better dispersion. Such kind of negative correlation was found also for Riga city. Unfortunately during late spring season correlation between wind speed and PM₁₀ pollution levels correlate positively, what could be explained by very intensive resuspension and drying processes (Figure 5).

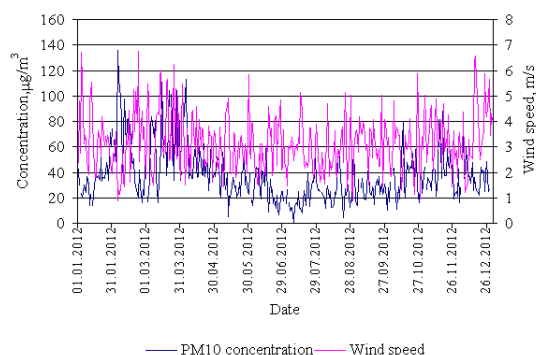


Figure 5. PM₁₀ concentrations at station Street Canyon (1)

and wind speed for 2012

Analysis of precipitation and PM₁₀ concentrations shows clear pollution accumulation tendency during dry periods (without rain) and very rapid (sometimes by factor of 2.5) decreasing of pollution during rain period (Figure 6).

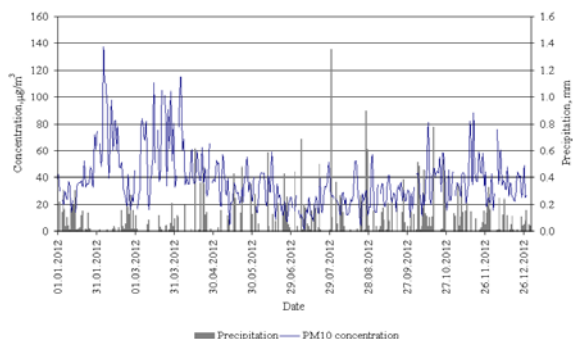


Figure 6. PM₁₀ concentrations at station Street Canyon (1) and precipitation intensity for 2012

Keeping in mind that atmospheric aerosols are generally hygroscopic, relative humidity plays very important role. According to our analysis low air humidity values (40-50 %) negatively correlate with PM₁₀ pollution data (Figure 7). Quite intensive resuspension, low air humidity and dry periods without precipitation lead to extremely high PM₁₀ pollution levels during all spring season

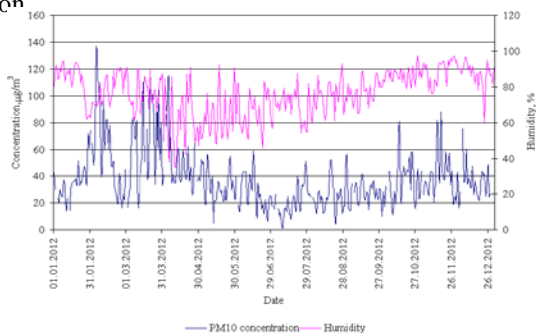


Figure 7. PM₁₀ concentrations at station Street Canyon (1) and humidity for 2012

According to analysis South and Southwest winds lead to slightly lower PM₁₀ concentrations and keeping in mind that street is orientated in Southwest direction these winds could be classified as “clean winds” (Figure 8). Long term climate records show that such sector winds are secondary prevailing during autumn season and occurrence of them during other seasons are very low. For example daily prevailing occurrence of North winds during 2012 weren’t detected at all.

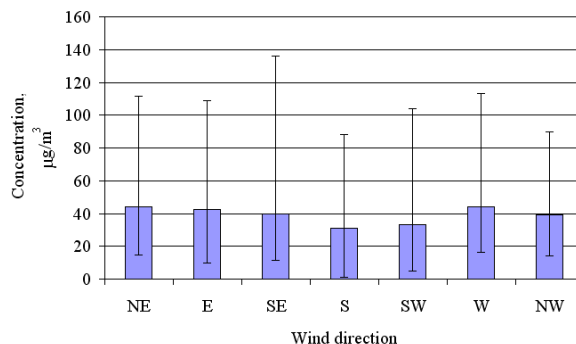


Figure 8. PM₁₀ concentrations at station Street Canyon (1) depending on wind direction for 2012

3.3. Chemical composition results during measurement campaign

According to measurements PM_{2.5} average daily values varies from 3.8 µg/m³ till 39.0 µg/m³ (average value for whole period – 19.4 µg/m³) and PM₁₀ average daily values varieties from 8.1 µg/m³ till 62.0 µg/m³ (average value for whole period – 27.1 µg/m³). Seasonal variations are represented in Figures 9-10.

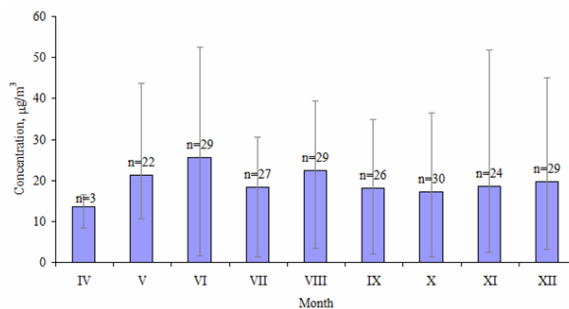


Figure 9. PM_{2.5} concentration levels, n indicates number of measurements

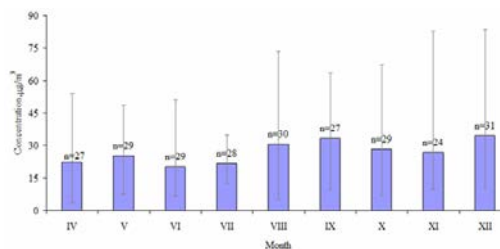


Figure 10. PM₁₀ concentration levels, n indicates number of measurements

During 8-month monitoring campaign PM_{2.5} concentration varies between 11-20 µg/m³ at 42 % of cases and

concentrations levels are closer to upper limit. In the new Air Quality Directive (2008/50/EC) for PM_{2.5} additional objective were included targeting the exposure of the population to fine particles. This objective (20 µg/m³) was set at the national level and is based on the average exposure indicator (AEI) for 3-year running period. Campaign results have been shown that PM_{2.5} pollution levels already reached allowed targeting values at these traffic/industrial monitoring sites but at street canyon sites these levels were exceeded.

It has been detected that there are no any seasonal variations for PM_{2.5}, during at all seasons concentrations between 11-30 µg/m³ (Figure 11).

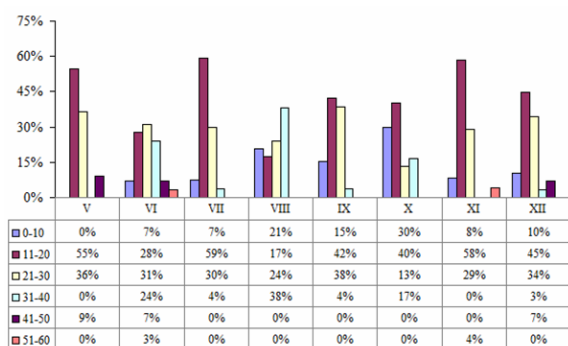


Figure 11. Distribution of PM_{2.5} concentrations

Higher PM₁₀ concentration fluctuations detected in winter, but lower concentrations during summer season. Concentrations from 11 µg/m³ till 30 µg/m³ dominates (occurrence 58 %), about 4 % of measurements show very high (above 60 µg/m³) concentrations levels. During summer PM₁₀ concentrations are more homogenous which indicates that pollution level is more stable and more effected by long range air pollution transport and background pollution neither local sources. This study revealed that PM₁₀ daily values exceeded 80 µg/m³ has been detected only during winter season (Figure 12).

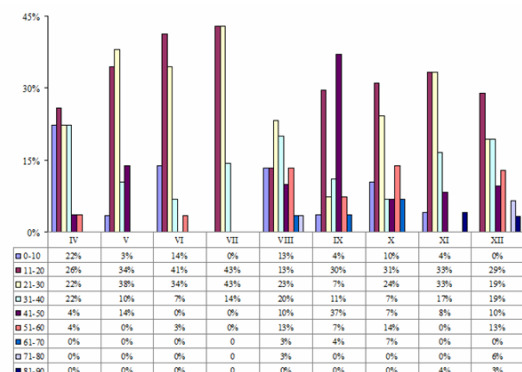


Figure 12. Distribution of PM₁₀ concentrations

Monitoring results of As, Cd, Ni and Pb indicates different pollution sources (Figure 13). Changes of Cd and As are synchronized which indicate common pollution source, but very fluctuating concentrations of Ni could be a result of non-periodically emitting source. Detected average concentration of As was 0.44 nm/m³ (0.13-2.14 ng/m³); Cd – 0.64 ng/m³ (0.03-1.81 ng/m³); Ni – 2.10 ng/m³ (0.24-4.29 ng/m³); Pb – 13.33 ng/m³ (1.14-25.15 ng/m³).

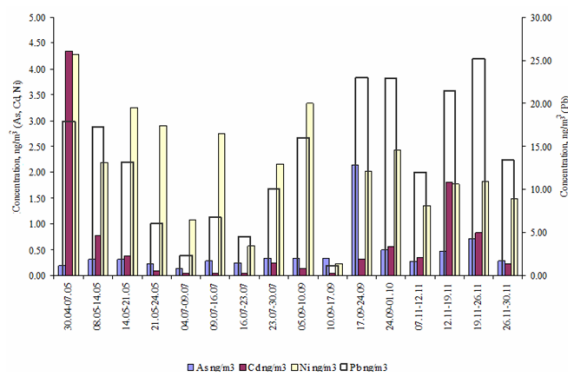


Figure 13. Monitoring results of heavy metals (As, Cd, Ni, Pb)

Presence of high simultaneously variable Na, K and Ca ions during all measurement campaign indicates one common source as resuspension, erosion and sea salt impact. Results clearly show resuspension processes during all measurement period (Figure 14). Detected average Ca concentrations were 0.14 µg/m³ (0.07-0.22 µg/m³); K – 0.16 µg/m³ (0.04-0.38 µg/m³); Mg – 0.04 µg/m³ (0.02-0.07 µg/m³); Na – 0.13 µg/m³ (0.07-0.19 µg/m³).

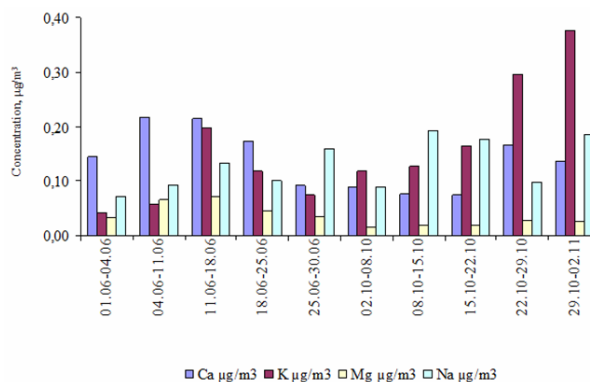


Figure 14. Monitoring results of Ca, K, Mg, Na ions

Relation PM₁₀/PM_{2.5} according to statistical analysis were statistically significant (Pearson correlation factor

0.629; $p=0.01$) indicating that 63 % of PM_{10} pollution level could be explained by $PM_{2.5}$ pollution (Figure 15).

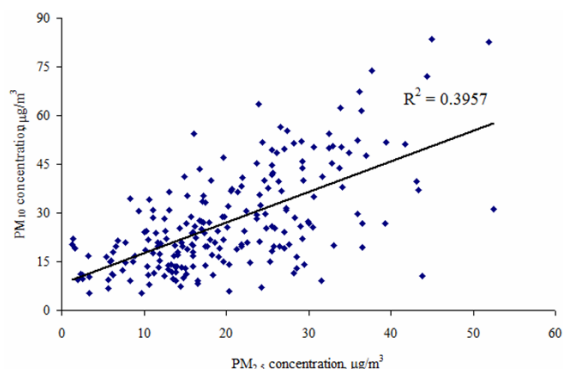


Figure 15. $PM_{10}/PM_{2.5}$ relation

In order to distinguish traffic impact PM_{10} and $PM_{2.5}$ concentrations were separated between working days and holidays. Extreme PM_{10} and $PM_{2.5}$ pollution levels were detected particularly in working days. In case of $PM_{2.5}$ difference between working days and holidays in average are about $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Figures 16, 17).

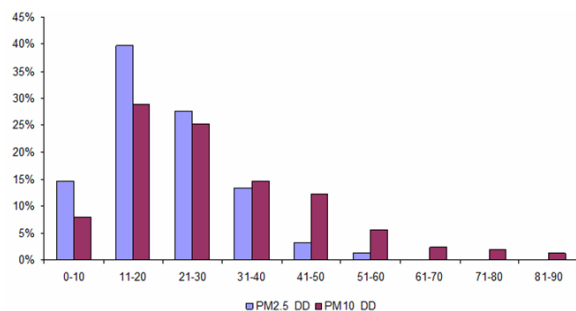


Figure 16. PM_{10} and $PM_{2.5}$ distribution during working days (DD)

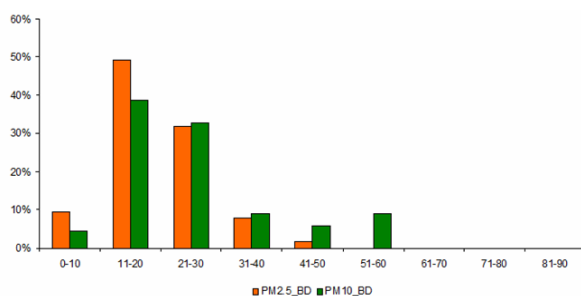


Figure 17. PM_{10} and $PM_{2.5}$ distribution during holidays (BD)

4. Conclusions

(1) strong decreasing trend is detected and for the last two years PM_{10} annual limit value ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$)

weren't exceeded; $PM_{2.5}$ pollution level target value ($25 \mu\text{g}/\text{m}^3$) is exceeded for all measurement period. According to European legislation $PM_{2.5}$ target value enters into force as limit value at 2015.

- (2) air temperature shows strong negative correlation with PM_{10} hourly values, which clearly indicates ineffective fuel burning processes in car engines during cold winter season and intensive usage of antiacers (mixture of NaCl-sand) leads for extremely high concentrations during spring time.
- (3) overall negative correlation between wind speed and concentration levels was found, only during late spring season correlation becomes positive, what's explained by very intensive resuspension and drying processes.
- (4) low air humidity values (40-50 %) negatively correlate with PM_{10} pollution, quite intensive resuspension, low air humidity and dry periods without precipitation leads to extremely high PM_{10} pollution levels during all spring season.
- (5) Precipitation and PM_{10} concentration analysis shows clear pollution accumulation tendency during dry periods and very rapid (by factor of 2.5) decreasing of pollution.
- (6) campaign results have been shown that $PM_{2.5}$ pollution levels already reached allowed targeting values at these traffic/industrial monitoring sites but at street canyon sites these levels were exceeded; stable $PM_{2.5}$ pollution indicates high background pollution levels.
- (7) fluctuating concentrations of Cd and Ni indicates organized/non organized incineration of waste.

5. Acknowledgements

We wish to thank Riga City Council for air pollution and traffic flow data and Latvian Environmental, Geological and Meteorological Center for meteorological data.

REFERENCES

- [1] C.I. Beattie, J.W.S. Longhurst, N.K. Woodfield. Air quality management: evolution of policy and practice in the UK as example by the experience of English local government. *Atmospheric Environment* 35 (2001) 1479-1490.
- [2] C. A. Pope, M. Thun, M. Namboodiri, D. Dockery, J. Evans, F. Speizer, C. Heath. Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults. *American Journal Respiratory Critical Care Medicine* 151 (1995) 669-674.
- [3] CA III Pope, DW. Dockery. Epidemiology of particle effects. In: *Air Pollution and Health* (Holgate ST, Samet JM, Koren HS, Maynard RL, eds). Academic Press, San Diego CA (1999).

[4] B. Brunekreef, S. T. Holgate. Air Pollution and Health Lancet 360 (2002) 1233 – 1242.

[5] G. Koop, L. Tole. An investigation of thresholds in air pollution - mortality effects. Environmental Modelling & Software 21 (2006) 1662-1673.

[6] X. Querol, A. Alastuey, C. R. Ruiz, B. Artinano, H. C. Hansson, R. M. Harrison, E. Buringh, H. M. ten Brink, M.

Lutz, P. Bruckmann, P. Straehl, J. Schneider. Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in selected European cities, Atmos. Environ., 38 (2004) 6547–6555.

[7] WHO. Air quality guidelines (2005).

Source Apportionment Analysis in PM samples by Using SEM-EDX, PCA and Hierarchical Cluster Analysis Approach*

Iveta Steinberga^{1*}, Janis Jr Bikshe¹, Karlis Kundzins², Janis Bikshe³

¹University of Latvia, Faculty of Geography and Earth Sciences, 10 Alberta Street, Riga, LV-1011, Latvia; ²Institute of Solid State Physics, University of Latvia, 8 Kengaraga Street, Riga, LV-1063, Latvia; ³Vidzeme University of Applied Sciences, Faculty of Engineering, Cesu street 4, Valmiera, Latvia, LV4201

Email: * iveta.steinberga@lu.lv

Received Month Day, Year (2013).

ABSTRACT

Source apportionment of particles (either fine and coarse) was performed from measurements done during short-term summer campaign in 2013 in Riga, Latvia, using Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled with energy dispersive X-ray spectrometry (EDX). Principal components analysis (PCA) and Hierarchical cluster analysis (HCA) was used for statistical assessment and data interpretation from 2011-2012 and applied for 2013 summer measurement in typical street canyon. Investigation was done in order to understand composition of particles with particular interest on source identification. PM sampling were done by gravimetric sampler (SM200 Particulate Monitor, OPSIS) and beta gauge instrument Thermo ESM Andersen (FH 621-R).

Keywords: *Aerosols, SEM-EDX, PCA, HCA, street canyon*

1. Introduction

A numerous studies of aerosol health effects shown strong evidence that particles are strong contributors to respiratory and cardiovascular diseases and mortality. Some researchers about 20 years ago (e.g. Schwartz, 1994), looked for air pollution effects on asthma, already recognized this connection. After a lot of studies have been done on diesel particles which may contribute to significant mortality (Dockery and Pope, 1994; Pope et al., 1995; Nemmar et al., 2003; Krivoshto et al., 2008). Diesel exhaust particulates usually have bimodal size distribution including small nuclei mode particles and accumulation mode (large) particles. In megacities it could be assumed that exhaust from diesel engines can contribute more than 50 % of ambient particulate matter concerning PM₁₀ fraction and higher for PM_{2.5} and PM₁ fractions (Gilman, 2002; Szwedzinska et al., 2013). The adverse health effects of particulate matter is strongly dependent on its composition, which usually consists of inorganic "part", organic carbon, elemental carbon, crustal elements and toxic metals. Compositional changes varies depending on meteorological factors, geographical location, source composition and

working regime, etc. (Chithra and Nagendra, 2013).

Morphological-chemical characterization of single particles has been done by SEM-EDX in order to understand spectra of chemical elements and size/shape of specific particles. Scanning electron microscopy method effectively could be used as a tool for source apportionment from morphological point of view and for understanding of transport and accumulation mechanisms of aerosols as well, including meteorological impacts (Genga et al., 2012).

Multivariate statistical method, like Principal Component Analysis (PCA), is commonly used for particulate matter source apportionment, gives satisfactory results, but has some drawbacks (Thurston and Spengler, 1985; Henry, 1997; Yongming et al., 2006). Extracted principal components should be evaluated as source types contributing to aerosol concentrations or their components at specific receptor point. Due to the source variety, interpretation of PCA results often is quite difficult because of lack of specific source markers (Vallius et al., 2003). Another disadvantage lies in the occurrence of negative factor loadings which are difficult to interpret in terms of positive definite physical parameters such as concentrations, masses and

spectral intensities.

Hierarchical cluster analysis (HCA) was used to sort particles in groups (clusters) depending on associations between chemical components sorbed on particulate surfaces. HCA can be effectively used for air quality qualitative analysis without long-term measurements (Lee et al., 2004; Everit et al., 2001).

2. Methodology

2.1. Sampling site description

All the measurements given here were obtained in two parallel sampling sites in Riga (North-East part of Europe). Both sampling sites (*Street Canyon (1)* and *Street Canyon (2)*) were located in city center, in typical street canyon. Major pollution sources in the study area are traffic with average daily flow intensity 25000 vehicles per day, both streets are 15 m wide and are flanked on both sides with about 22-30 m high buildings, geographical orientation - 223 degrees (NE-SW direction). Location of air quality monitoring sites and meteorological station are presented in **Figure 1**.

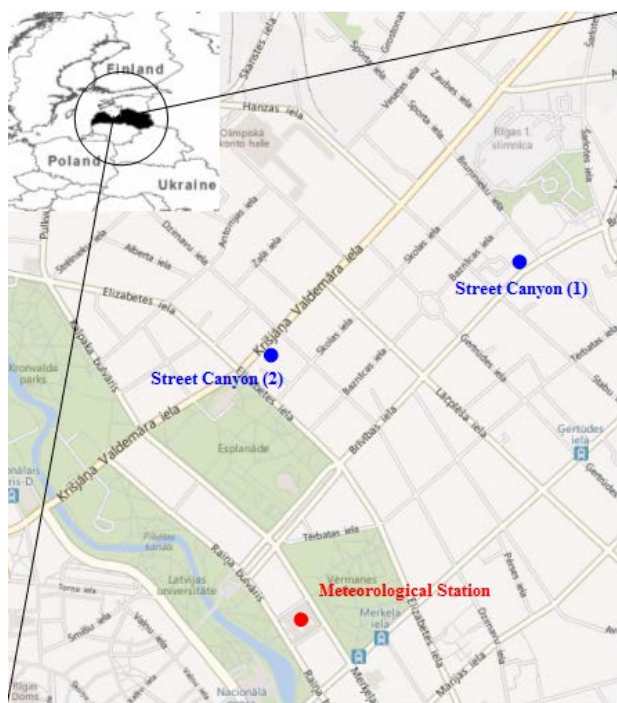


Figure 1. Location of monitoring sites in Riga, Latvia (map layer: www.bing.com/maps, 29.07.2013.)

2.2. Sampling method and analysis

SM200 Particulate Monitor (OPSIS) Beta-attenuation was used for particulate measurements on

Street canyon (1). Instrument is used for filter sampling, equipped with PM₁₀ and PM_{2.5} head (flow rate 2.3 m³/s, constancy 0.5 % of read value). Filters (teflon, porosity 2.0 μm) are collected once in the month for further analysis of heavy metals and PAHs in certified laboratory of Latvian Environmental, Geological and Meteorological Center. Mass measurement range is 0-1000 μg/m³, lower detection limit 2.5 μg/m³ (24 h average), concentration measurement precision – less than 1 μg/m³ (24 h sampling), response time 1-24 h (we used 24 h data), I/O method - analogue (4-20 mA), operating temperature is 5-35 °C, humidity – maximum 80 %.

Particulate matter data on *Street canyon (2)* were measured by Thermo ESM Andersen beta gauge (FH 62I-R) instrument with air flow rate of 1 m³/h (uncertainty 0.5 %), heating method – on pipe (Δ=180 cm), I/O method – analogue (4-20 mA), working temperature – minus 10 °C to 50 °C, sample frequency – hourly, accuracy 2 μg/m³, range 0-10000 μg/m³. This method is continuous, uses glass fiber tape (filter GF10) which moves to a new position automatically every 24 hours at which time the instrument carries out an automatic zero check and adjustment. During a sampling campaign exposure time was changed several times because of much polluted samples and it was recognized that for further SEM-EDX analysis and overall air quality assessment (PM₁₀ mass evaluation) time resolution of 6 hours are the best. Relative uncertainty of the method is 17 % which complies with the European quality objective of 25 %.

2.3. SEM-EDX

Energy Dispersive X-ray (EDX) technique is used for performing chemical analysis in connection with Scanning Electron Microscopy (SEM), magnification range – 15-200000, resolution 2 nm, accelerating voltage 2-30 keV, detection limits (for most elements) – 0.1-100 % wt.

2.4. Hierarchical Cluster Analysis (HCA)

SPSS software (ver.19) was applied for HCA, as a similarity criteria for chemical components was selected squared Euclidean distance, where each particle (*i*) is represented by an object vector with components ($x_{i,1}, x_{i,2}, \dots, x_{i,n}$) representing the weight percentage of the *n* chemical elements. The squared Euclidean distance of particle *i* and particle *j* is defined as:

$$d_{ij}^2 = \sum_{k=1}^n (x_{ik} - x_{jk})^2 \quad (1)$$

where the index k represents considered element. Ward's method was applied on the relative percentage of the elements based on the covariance matrix. This method is distinct from other clustering methods (e.g. average linkage) because it uses an analysis of variance approach or attempts to minimize the sum of squares of any two hypothetical clusters (Ward, 1963).

2.5. Principal Component Analysis (PCA)

The main objective of PCA is to reduce a large number of variables to a smaller set of factors that retain most of the information (variability) from the original dataset (Hopke, 1991). To ensure that both elements with low or high concentrations are treated equally, PCA requires the original variables to be normalized and dimensionless:

$$z_{ij} = \left(\frac{x_{ij} - \bar{x}_i}{\sigma_i} \right) \quad (2)$$

where:

$i = 1, \dots, m$ elements;

$j = 1, \dots$, samples;

z_{ij} is reduced mass concentration of the i -th element in the j -th sample;

x_{ij} is the i -th elemental mass concentration measured in the j -th sample;

\bar{x}_i is the mean mass concentration of the i -th element;

σ_i is the standard deviation associated to the \bar{x}_i .

PCA assumes that the elemental concentrations are linearly-related to a number p of factors (sources) so that the reduced concentration of each element is made up of the linear sum of elemental contributions from each pollution source at the receptor site:

$$z_{ij} = \sum_{k=1}^p a_{ik} \cdot c_{kj} \quad (3)$$

where:

a_{ik} is the factor loading of the i -th element to the k -th component (source);

c_{kj} is the factor score of the k -th component (source) to the j -th sample (Henry, 2002).

VARIMAX rotation is applied to maximize the number of factor loadings close to 0, 1 or -1 without changing the total variance or the variance of the single element in the model. After rotation, elements originating from the same source are linked to the same component with a high weight (factor loading) and the component can be associated to this specific source. For the interpretation, only factors loadings with an absolute value above 0.5 were considered.

3. Results and discussion

Table 1 represents the statistical summary of PM concentrations and related pollutants during 2011-2012. Particulate matter concentrations vary between 5.5 and 90.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for $\text{PM}_{2.5}$ and from 7.9 and 91.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for PM_{10} . Season variation of PM concentrations is analyzed and visual shown by PCA.

Table 1

Statistical summary of air quality on *Street canyon (1)* monitoring station

Parameter	Mean, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Standard deviation, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Range, $\mu\text{g}/\text{m}^3$
SO ₂	3.3	2.7	0.1-46.1
NO ₂	38.1	26.8	0.1-186.6
Benzene	3.9	1.5	0.1-13.4
Toluene	9.6	7.7	0.1-115.0
p-Xylene	4.9	1.6	0.1-37.9
O ₃	42.5	20.2	0.9-98.6
Cd	0.26E-03	0.26E-03	(0.06-1.05)E-03
Ni	2.21E-03	1.55E-03	(0.39-7.16)E-03
As	0.61E-03	0.50E-03	(0.12-2.81)E-03
Pb	0.017	0.01	0.007-0.055
PM _{2.5}	27.4	14.6	5.5-90.2
PM ₁₀	36.9	15.3	7.9-91.5

Simple correlation analysis show statistically strong correlation between following pairs: PM_{10} - $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} -NO₂, PM_{10} -Benzene, PM_{10} -Toluene, PM_{10} -O₃, $\text{PM}_{2.5}$ -SO₂, $\text{PM}_{2.5}$ -NO₂, $\text{PM}_{2.5}$ -Benzene, $\text{PM}_{2.5}$ -Toluene, $\text{PM}_{2.5}$ -p-Xylene and $\text{PM}_{2.5}$ -O₃ (see **Table 2**). Highest Pearson correlation factors were calculated for PM_{10} - $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} -NO₂, and indicating common pollution source.

Table 2

Correlation matrix of PM and related air quality data on *Street canyon (1)* monitoring station

	PM ₁₀	PM _{2.5}	SO ₂	NO ₂	Benzene	Toluene	p-Xylene	O ₃
PM ₁₀	1							
PM _{2.5}	.945**	1						
SO ₂	-.084	-.183**	1					
NO ₂	.595**	.529**	-.053	1				
Benzene	.281**	.341**	-.425**	.252**	1			
Toluene	.516**	.568**	-.407**	.405**	.301**	1		
p-Xylene	-.129*	-.223**	.448**	-.047	-.462**	-.448**	1	
O ₃	.174**	.293**	-.518**	.039	.390**	.467**	-.651**	1

	Cd	Ni	As	Pb	PM ₁₀
Cd	1				
Ni	.404*	1			
As	.343	-.007	1		
Pb	.488*	.055	.858**	1	
PM ₁₀	.407*	.442*	.186	.514**	1

*. Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

** . Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

3.1. PCA results

PCA analysis was done by statistical software PC-ORD 5.10. It has been found that statistically significant are only 2 axis (1st explains 45 % of variability and 2nd additionally 23 % of variability) for Eigen vector values above 1 and significance level $p < 0.01$. In general PM₁₀ and PM_{2.5} very strongly varies with connection of NO₂ which indicates common source and after inventarization of air pollution sources near the *Street canyon (1)* monitoring station were found very few point sources and pollution level is mainly affected by traffic (construction of any new sources in city center are prohibited by local law to avoid any additional pollution). PCA results show impact of seasonality, during spring time PM pollution level varies much more in comparison to summer or winter time, what is explained by much intensive resuspension processes and specific meteorological conditions (stronger winds, lower relative humidity, and intensive solar radiation). PCA results are given in **Figure 2**.

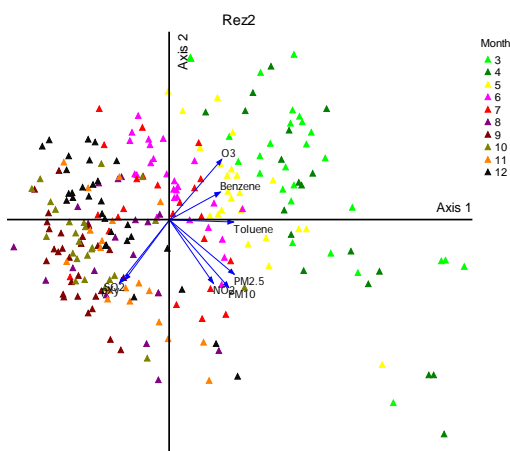


Figure 2. PCA results for *Street canyon (1)* monitoring station

Complex analysis of vehicles flow and PM₁₀ pollution levels shown strong dependency of light vehicles, but

highest Pearson correlation was found between PM₁₀ and long buses/trolley buses showing them as an initiators of resuspension. PM₁₀ concentration have typical working day profile with morning and evening maximums, while morning maximum is more explained by heavy traffic flow regime, evening very late maximum is more indicated by faster traffic flow and resuspension. Such hypothesis is confirmed by weekly traffic flow analysis, higher resuspension was detected during Wednesdays and Thursday late evenings, when light vehicles flow density are the lowest. Results of analysis are shown in **Table 3** and **Figure 3**.

Table 3

Correlation matrix of PM₁₀ and traffic flow components on *Street canyon (2)* monitoring station

	PM ₁₀	Light vehicles	Buses/trolleybuses (short)	Buses/trolleybuses (long)	Truck	Truck_long
PM ₁₀	1					
Light vehicles	.635**	1				
Buses/trolleybuses (short)	.732**	.904**	1			
Buses/trolleybuses (long)	.756**	.866**	.894**	1		
Truck	.170	.703**	.633**	.575**	1	
Truck_long	.116	.147	.231	-.047	.020	1

*. Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

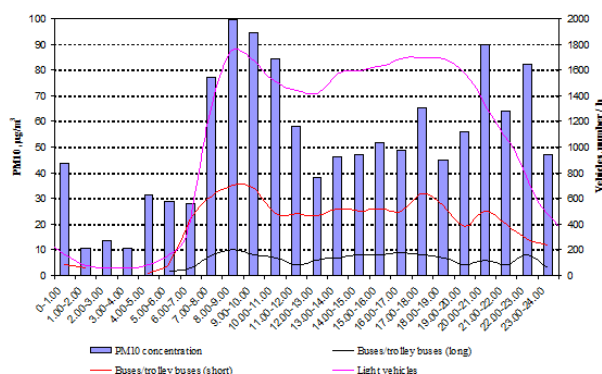


Figure 3. Typical daily flow and PM concentration profile for *Street canyon (2)* monitoring station

3.2. Meteorological factor impact analysis

The relationships between PM concentrations and meteorological parameters were investigated by Pearson's correlation analysis. The meteorological data, which were significant for PM 24-h concentration variation,

are: (1) cover of lower clouds (octas), (2) precipitation (mm), (3) pressure (mbar), (4) visibility (m), (5) relative humidity (%), (6) air temperature (°C), (7) wind direction

(degrees) and (8) wind speed (m/s). The correlation coefficients between daily average PM concentrations and meteorological parameters are shown in **Table 4**.

Table 4

Correlation matrix of particulate matter and meteorological parameters on *Street canyon (2)* monitoring station

	PM ₁₀	PM _{2.5}	Cloud cover (low)	Precipitation	Pressure	Visibility	Relative humidity	Air temperature	Wind direction	Wind speed
PM ₁₀	1									
PM _{2.5}	.945**	1								
Cloud cover (low)	-.270**	-.303**	1							
Precipitation	-.181**	-.184**	.245**	1						
Pressure	.388**	.355**	-.329**	-.265**	1					
Visibility	.094	.170**	-.625**	-.163*	.061	1				
Relative humidity	-.296**	-.392**	.695**	.252**	-.261**	-.813**	1			
Air temperature	-.073	-.129*	-.225**	.173**	-.005	.384**	-.334**	1		
Wind direction	.220**	.191**	.008	-.030	.071	.043	.022	-.119	1	
Wind speed	-.296**	-.203**	.235**	-.003	-.476**	-.078	.087	-.385**	.087	1

*. Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).
 **. Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

The effects of precipitation on concentrations of particulate matter was investigated separately by SEM-EDX analysis method which has been applied for

so called “clean” and “dirty days”. These days were recognized based mainly on meteorological data sets.

3.3. HCA results

HCA results showed 2 main clusters of data sets: (1) Benzene, Toluene, p-Xylene, SO₂ and (2) PM₁₀, PM_{2.5}, NO₂, O₃. First cluster is more connected to non-exhaust traffic emissions due to evaporation, but presence of SO₂ couldn't be clearly explained by evaporation. Data set used for this analysis are averaged for 24 h period (*Street canyon (2)* monitoring station), and it could led for some loss of information, in case of hourly data analysis SO₂ component moves to “exhaust part” and shows common cluster of particulate matter. Second cluster mainly consists of exhaust traffic emissions; PM strongly combines with NO₂ and O₃. Results of analysis are shown in **Figure 4**.

Based on correlation analysis, PCA and HCA by using of CHAID method PM₁₀ pollution level tree has been build, as an dependent variable has been selected PM₁₀, but other variables (SO₂, NO₂, Benzene, Toluene, p-Xylene, O₃, PM_{2.5}) are selected as independents. Analysis have shown that in cases of NO₂ daily pollution levels above 34 µg/m³, should be expected high PM_{2.5} daily concentrations (> 20 µg/m³) PM_{2.5} and consequently high PM₁₀ concentrations. Results of analysis are shown in **Figure 5**.

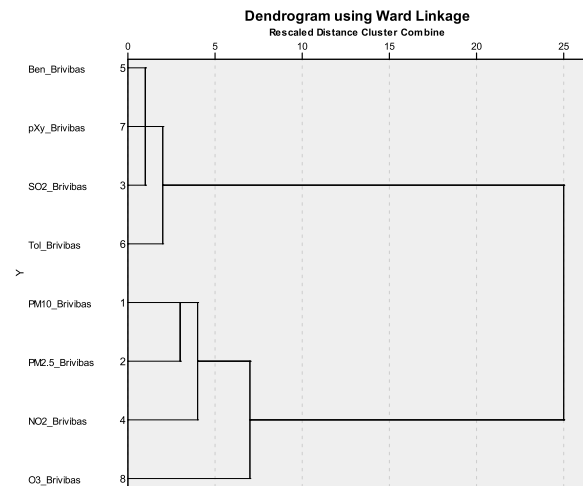


Figure 4. Results of cluster analysis on *Street canyon (2)* monitoring station

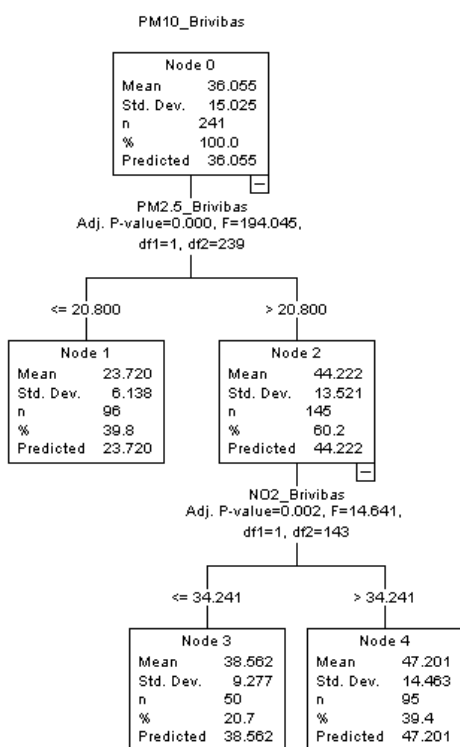


Figure 5. Chi-squared Automatic Detection (CHAID) classification tree results for *Street canyon (2)* monitoring station

3.4. SEM-EDX analysis

SEM-EDX analysis method has been applied for so called “clean” and “dirty days”. These days were recognized based mainly on meteorological data sets (see **Figure 6**).

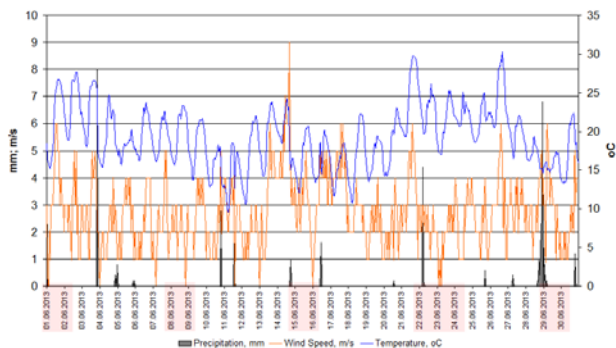


Figure 6. Meteorological variability during June of 2013, holidays are indicated by rose color

According to meteorological changes as a mostly pollut-

ed day was elected June of 22, but cleanest day June of 11 and July of 1, choice later was approved by PM mass concentration analysis. Main factor for election was presence/absence of precipitation and wind speed which leads to accumulation of PM pollution or ventilation/washing out of pollution. SEM images of clean and dirty days were presented in **Figures 7-8**.

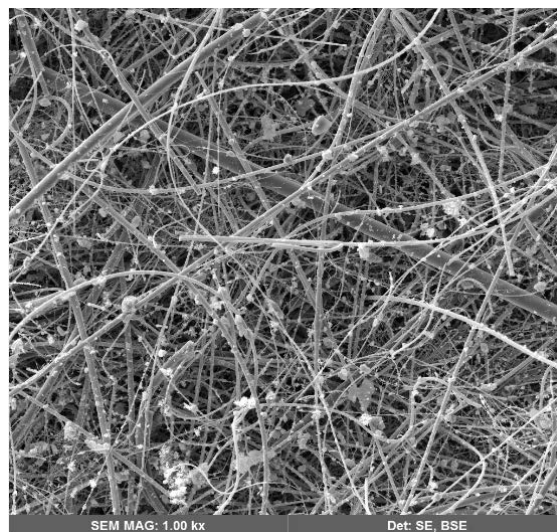


Figure 7. SEM image of filter on *Street canyon (1)*, June of 22, 2013 (dirty filter)

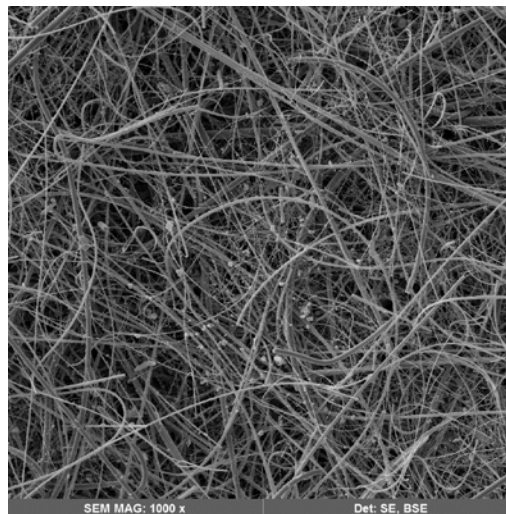


Figure 8. SEM image of filter on *Street canyon (1)*, June of 11, 2013 (clean filter)

Some of the most interesting particles were analyzed by SEM-EDX more deeply to clarify morphology and chemical composition. During June, 2013 only some of the chemically complex particles were found, one of them on June of 21, SEM image and EDX profile is given in **Figure 9**. Obviously origin of this particle is outside of city center, but it could arrive from chimney fueled by liquid heavy fuel.

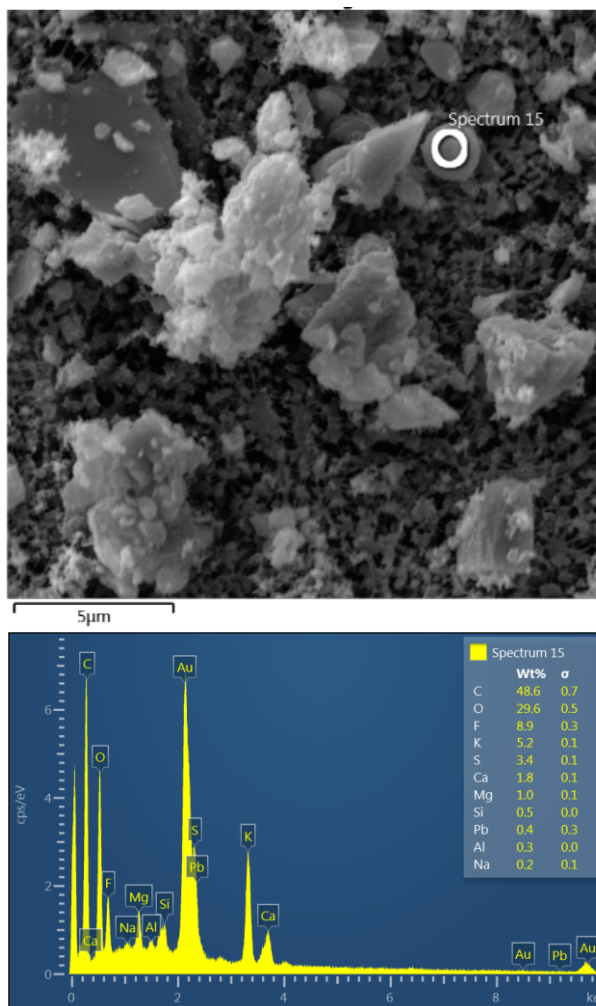


Figure 9. SEM image and EDX profile of chemically complex particle found on filter material from June of 21, 2013

In order to quantify SEM-EDX analysis results HCA and PCA was applied for 16 different spectral data (see **Figure 10**). HCA distinguish 2 main clusters: (1) emissions from abrasion processes; (2) biogenic/resuspension and exhaust pollution. PCA applied by using of Kaiser-Meyer-Olkin coefficient for adequacy (0.442) and Bartlett coefficient for sphericity with significance <0.0001 and VARIMAX rotation. As a result 3 main components were extracted: (1) Eigen value = 10.630, dispersion = 70.866 %; (2) Eigen value = 1.722, dispersion = 11.482 %; (3) Eigen value = 1.257, dispersion = 8.383 %. Cumulative total dispersion = 90.731 %. Results of PCA are given in **Figure 11**. PCA results also clearly show 2 main the same groups: abrasion particles and resuspension/exhaust particles.

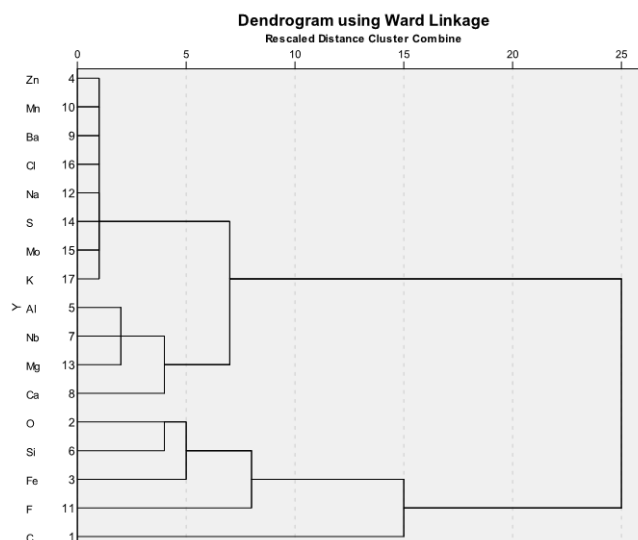


Figure 10. Results of HCA for SEM-EDX spectral data

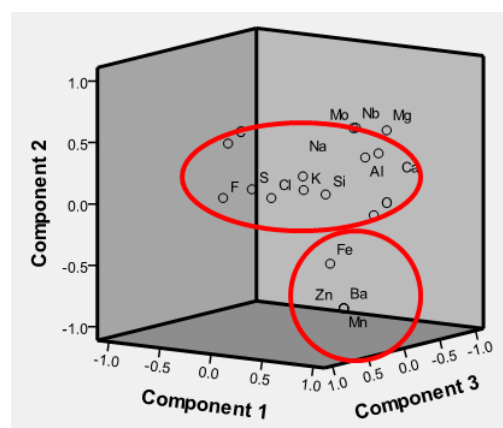


Figure 11. Results of PCA for SEM-EDX spectral data

4. Conclusions

Correlation analysis show statistically strong correlation between following pairs: PM₁₀-PM_{2.5}, PM₁₀-NO₂, PM₁₀-Benzene, PM₁₀-Toluene, PM₁₀-O₃, PM_{2.5}-SO₂, PM_{2.5}-NO₂, PM_{2.5}-Benzene, PM_{2.5}-Toluene, PM_{2.5}-p-Xylene and PM_{2.5}-O₃, highest Pearson correlation factors were calculated for PM₁₀-PM_{2.5}, PM₁₀-NO₂, indicating common pollution source.

PM₁₀ and PM_{2.5} very strongly varies with connection of NO₂ which indicates common source and after inventarization of air pollution sources near the *Street canyon (I)* monitoring station were found very few point sources and pollution level is mainly affected by traffic.

PCA results show impact of seasonality, during spring time PM pollution level varies much more in comparison to summer or winter time, what is explained by much intensive resuspension processes and specific meteorological conditions (stronger winds, lower relative humidity, and intensive solar radiation).

Complex analysis of vehicles flow and PM₁₀ pollution levels shown strong dependency of light vehicles, but highest Pearson correlation was found between PM₁₀ and long buses/trolley buses showing them as an initiators of resuspension.

HCA results shown 2 main clusters of data sets - non-exhaust traffic emissions due to evaporation and exhaust traffic emissions where PM strongly combines with NO₂ and O₃.

Chi-squared Automatic Detection (CHAID) classification tree results have shown that in cases of NO₂ daily pollution levels above 34 µg/m³, should be expected high PM_{2.5} daily concentrations (> 20 µg/m³) PM_{2.5} and consequently high PM₁₀ concentrations.

HCA and PCA analysis results of SEM-EDX data distinguish 2 main clusters (data sets or factor loadings) - emissions from abrasion processes and biogenic/resuspension and exhaust pollution.

5. Acknowledgements

We wish to thank Riga City Council for air pollution and traffic flow data and Latvian Environmental, Geological and Meteorological Center for meteorological data.

REFERENCES

Chitra V.S., Nagendra S.M. Shiva. (2013). Chemical and morphological characteristics of indoor and outdoor particulate matter in an urban environment. *Atmospheric Environment*, 77, 579-587.

Dockery D.W., Pope C.A. (1994). Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Annual Review of Public Health*, 15, 107-32.

Everitt B.S., Landau S., Leese M. (2001). *Clyster analysis*, 4th Edition, Oxford University Press, Inc., New York; Arnold, London. ISBN 0340761199.

Genga A., Baglivi F., Siciliano M., Tepore T., Micocci G., Tortorella C., Aiello D. (2012). SEM-EDS investigation on PM10 data collected in Central Italy: Principal component analysis and hierarchical cluster analysis. *Chemistry Central Journal*, 6 (S2), 1-15.

Gilman P. (2002). Health assessment document for diesel engine exhaust, EPA/600/8-90/057F. Washington, DC. US Environmental Protection Agency.

Henry R.C. (1997). History and fundamentals of multivariate air quality receptor models. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 37, 37-42.

Henry R.C. (2002). Multivariate receptor models – current practice and future trends. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 60, 43-48.

Hopke P.K. (1991). Receptor modelling for air quality management. Elsevier Science, Amsterdam.

Krivoshto I.N., Richards J.R., Albertson T.E., Derlet R.W. (2008). The toxicity of diesel exhaust: implications for primary care. *Journal of the American Board of Family Medicine*, 21 (1), 55-62.

Lee W.S., Chang-Chien G.P., Wang L.C., Lee W.J., Tsai P.J., Wu K.Y., Lin C. (2004). Source identification of PCDD/Fs for various atmospheric environments in a highly industrialized city. *Environmental Science and Technology*, 38, 4937-4944.

Nemmar A., Hoet P.H., Dinsdale D., Vermeylen J., Hoylaerts M.F., Nemery B. (2003). Diesel exhaust particles in lung acutely enhance experimental peripheral thrombosis. *US National Library of Medicine PubMed*, 107 (8), 1202-8.

Pope C.A., Thun M.J., Namboodiri M.M., Dockery D.W., Evans J.S., Speizer F.E., et al. (1995). Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of US adults. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 151, 669-74.

Schwartz J. (1994). Air pollution and daily mortality: a review and meta analysis. *Environ Res*, 64, 36-52.

Szewczynska M., Posniak M., Dobrzynska E., Pyrzynska K., Baraniecka J. (2013). Polycyclic aromatic hydrocarbons distribution in fine and ultrafine particles emitted from diesel engines. *Polish Journal of Environmental*

Studies, 22 (2), 553-560.

Thurston G.D., Spengler J.D. (1985). A multivariate assessment of meteorological influences von inhalable particle source impacts. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 24, 1245-1256.

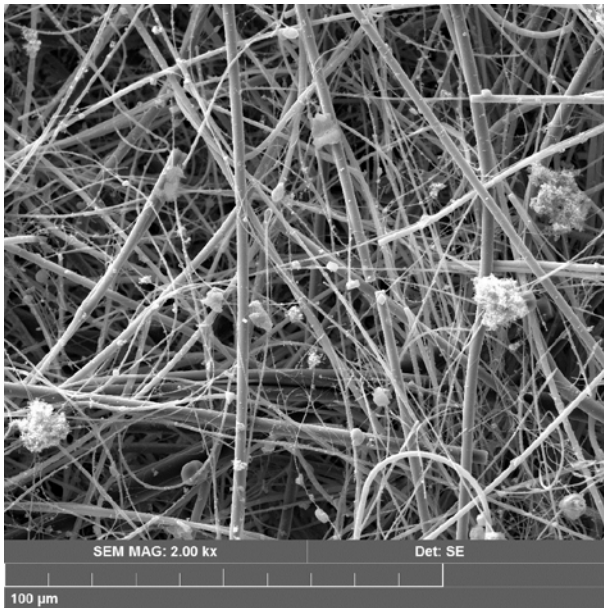
Vallius M., Lanki T., Tiitanen P., Koistinen K., Ruuskanen J., Pekkanen J. (2003). Source apportionment of urban ambient PM_{2.5} in two successive measurement campaigns in Helsinki, Finland. *Atmospheric environ-*

ment, 37, 615-623.

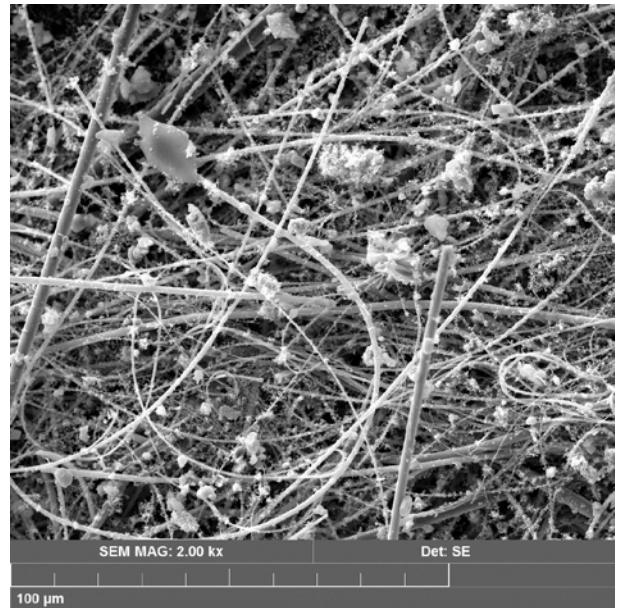
Ward J.H. Jr. (1963). Hierarchical grouping to optimize an objective function. *Journal of the American Statistical Association*, 58, 236-244.

Yongming T. H., Peixuan D., Junji C., Posmentier E.S. (2006). Multivariate analysis of heavy metal concentration in urban dusts of Xi'an, Central China. *Journal of the Total Environment*, 355, 176-186.

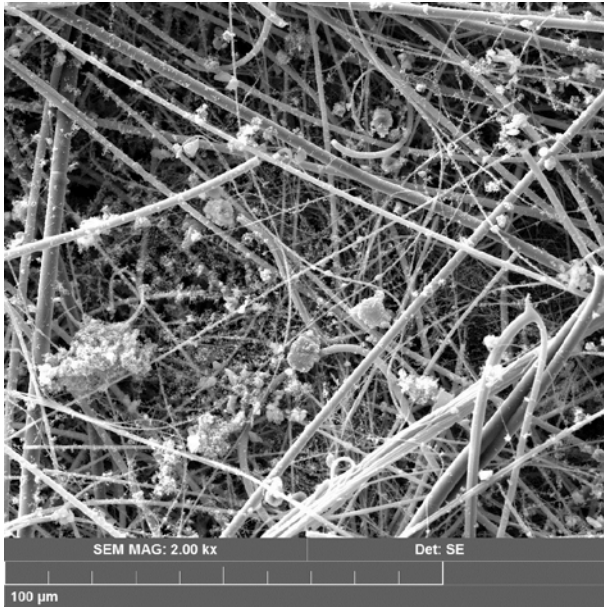
3. pielikums



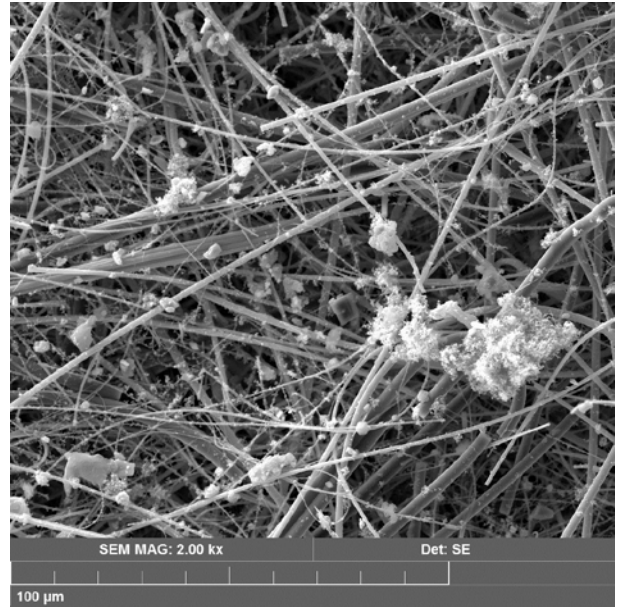
a) 2013.06.17. 00:00-06:00 Valdemāra GMS



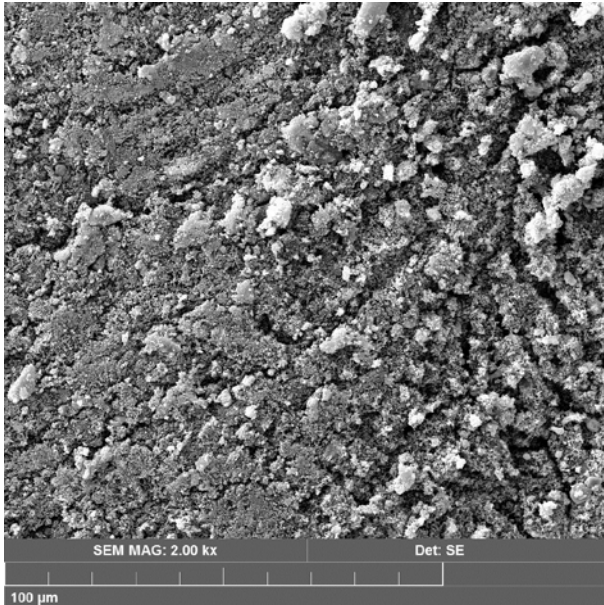
b) 2013.06.17. 06:00-12:00 Valdemāra GMS



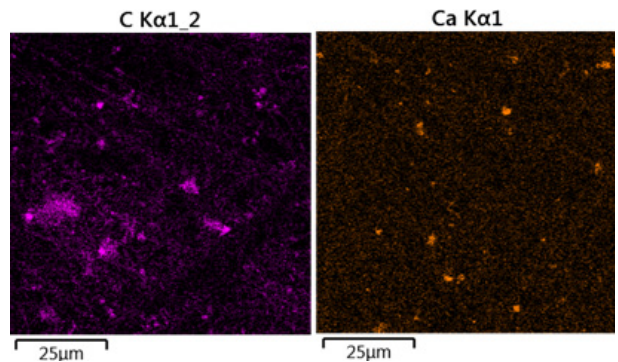
c) 2013.06.17. 12:00-18:00 Valdemāra GMS



d) 2013.06.17. 18:00-00:00 Valdemāra GMS

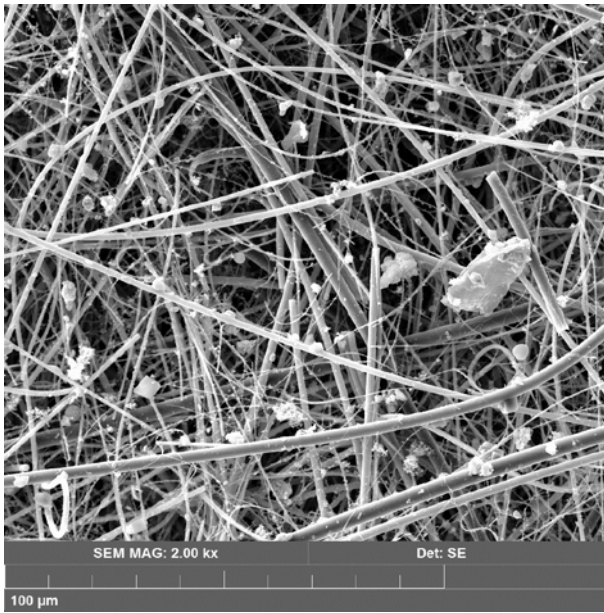


e) 2013.06.17. Brīvības GMS

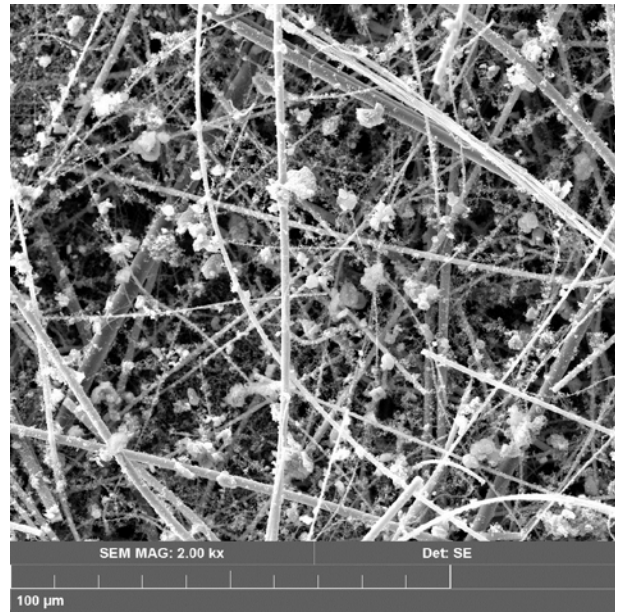


f) 2013.06.17. 12:00-18:00 Valdemāra GMS oglekļa un kalcija elementu spektru kartes

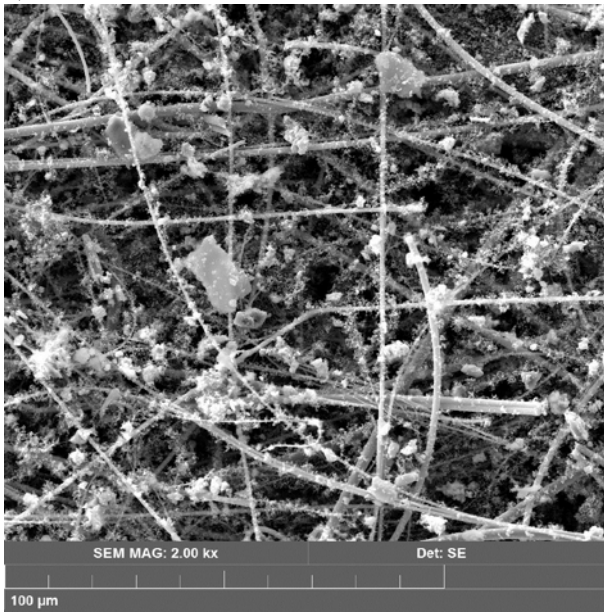
Valdemāra GMS – Valdemāra ielā 18; Brīvības GMS – Brīvības ielā 73.



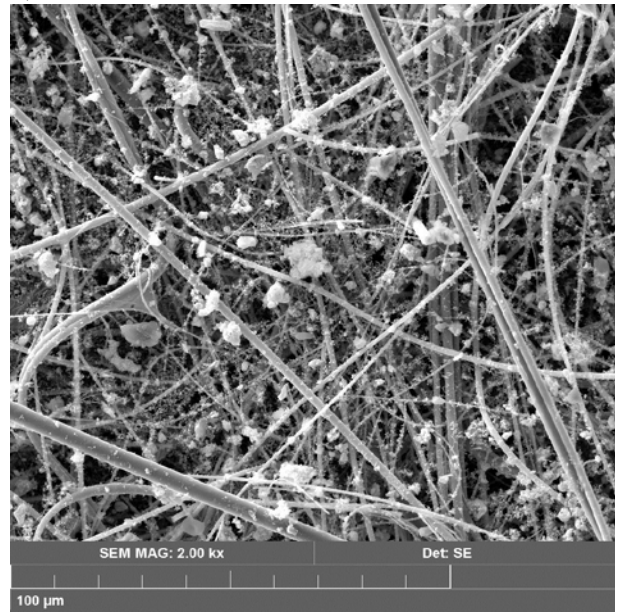
a) 2013.06.18. 00:00-06:00 Valdemāra GMS



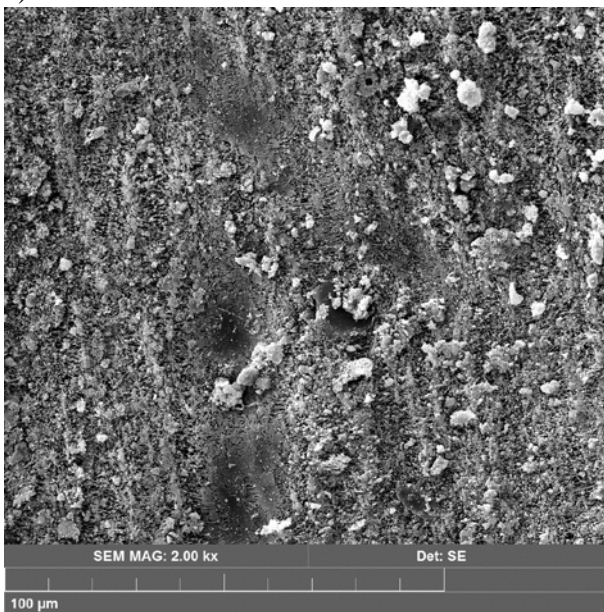
b) 2013.06.18. 06:00-12:00 Valdemāra GMS



c) 2013.06.18. 12:00-18:00 Valdemāra GMS

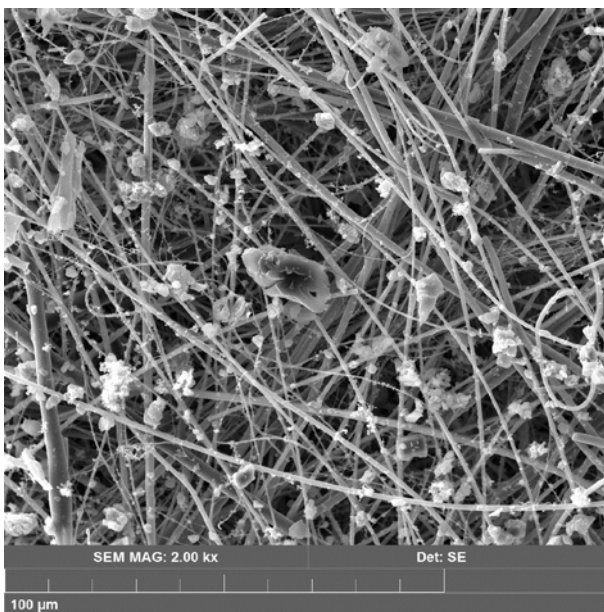


d) 2013.06.18. 18:00-00:00 Valdemāra GMS

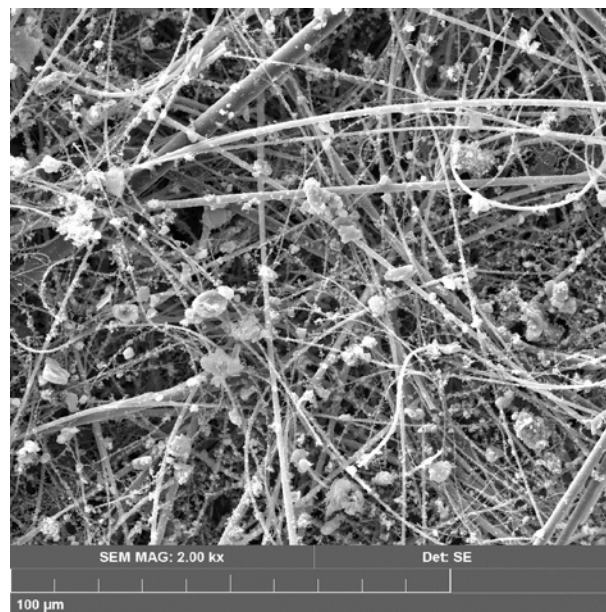


e) 2013.06.18. Brīvības GMS

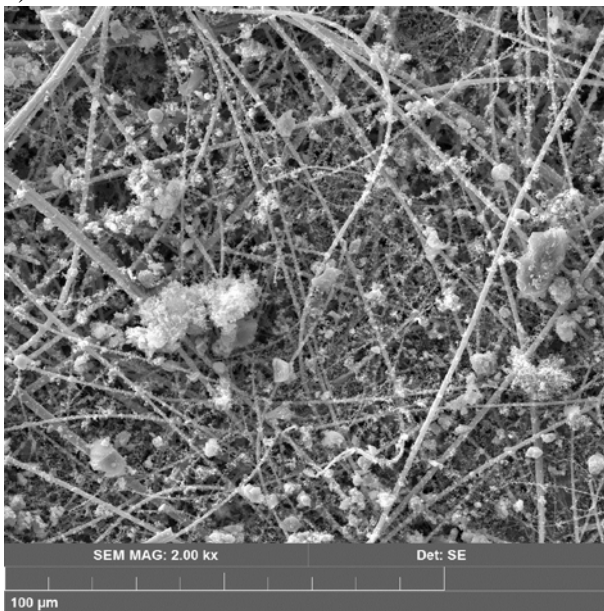
Valdemāra GMS – Valdemāra ielā 18; Brīvības GMS – Brīvības ielā 73.



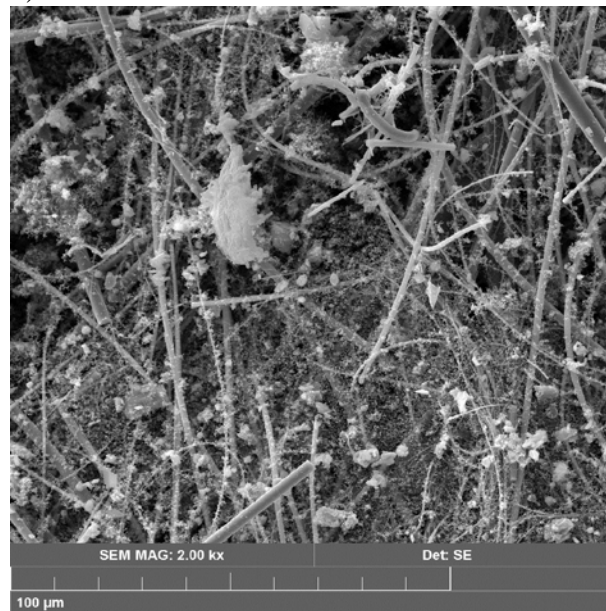
a) 2013.06.19. 00:00-06:00 Valdemāra GMS



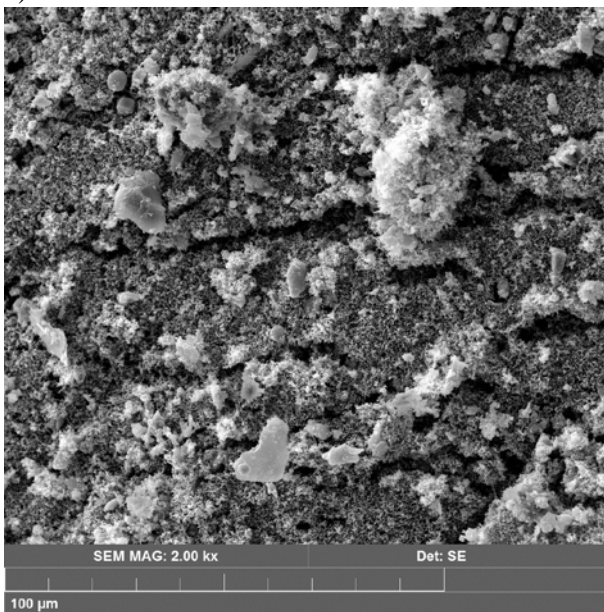
b) 2013.06.19. 06:00-12:00 Valdemāra GMS



c) 2013.06.19. 12:00-18:00 Valdemāra GMS

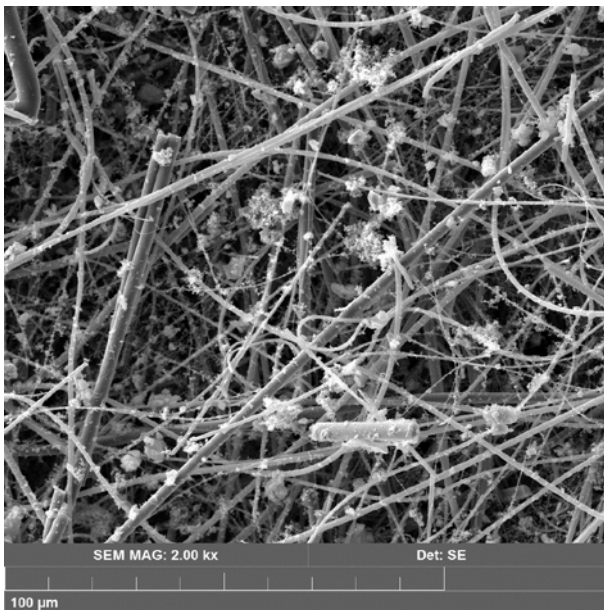


d) 2013.06.19. 18:00-00:00 Valdemāra GMS



e) 2013.06.19. Brīvības GMS

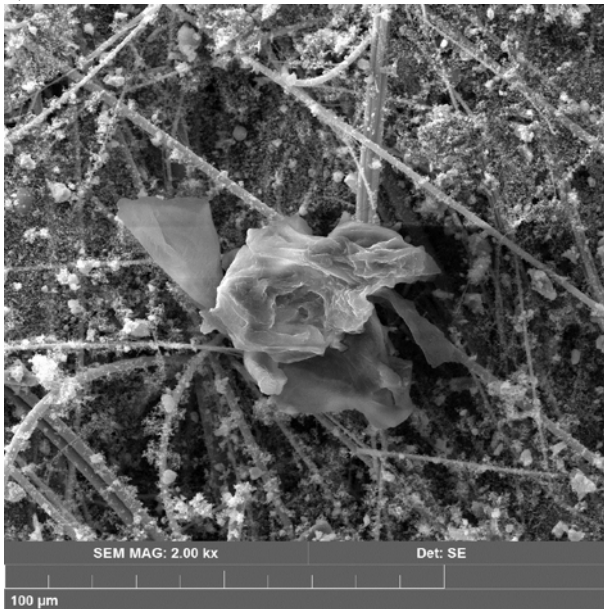
Valdemāra GMS – Valdemāra ielā 18; Brīvības GMS – Brīvības ielā 73.



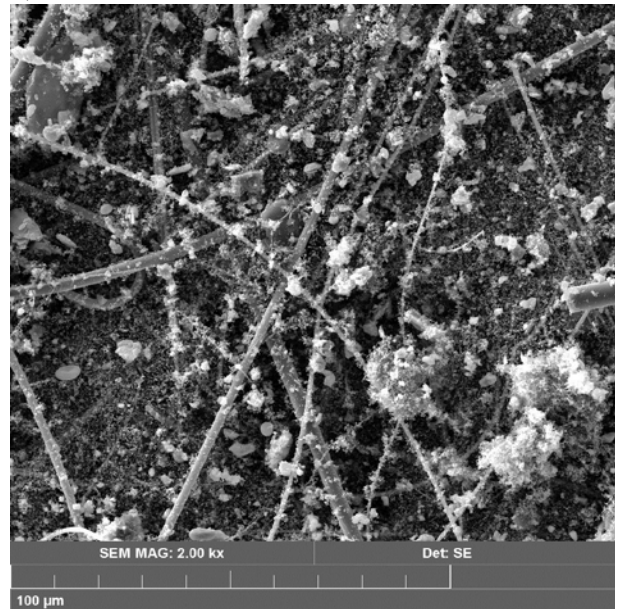
a) 2013.06.20. 00:00-06:00 Valdemāra GMS



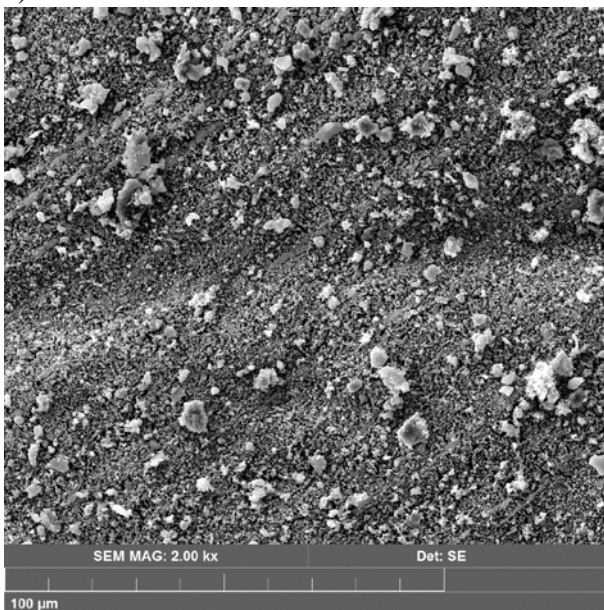
b) 2013.06.20. 06:00-12:00 Valdemāra GMS



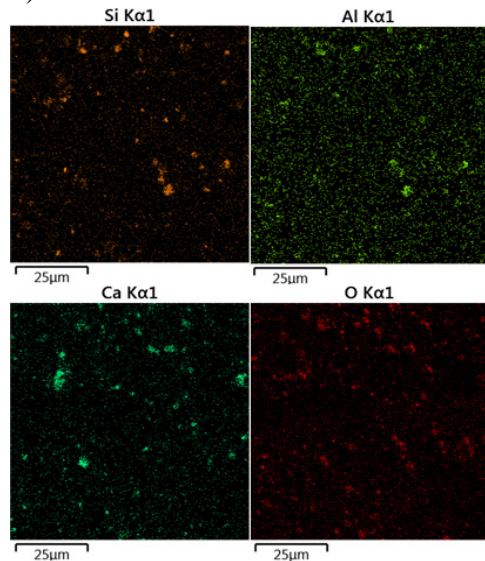
c) 2013.06.20. 12:00-18:00 Valdemāra GMS



d) 2013.06.20. 18:00-00:00 Valdemāra GMS

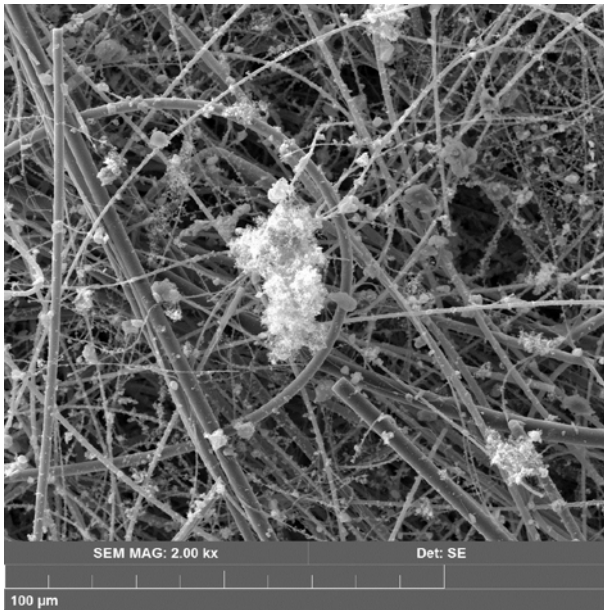


e) 2013.06.20. Brīvības GMS

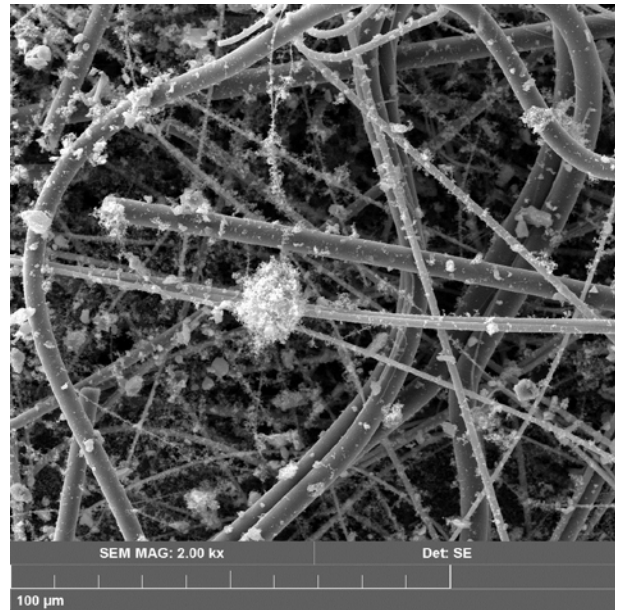


f) 2013.06.20. Brīvības GMS silīcija, alumīnija, kalcija un skābekļa spektru kartes

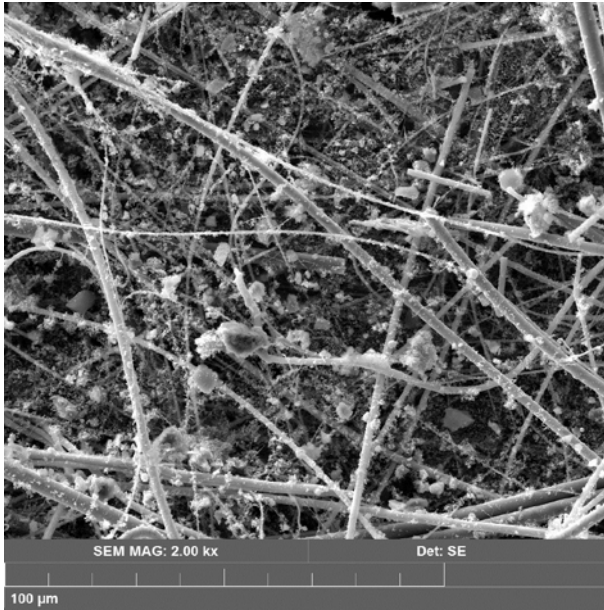
Valdemāra GMS – Valdemāra ielā 18; Brīvības GMS – Brīvības ielā 73.



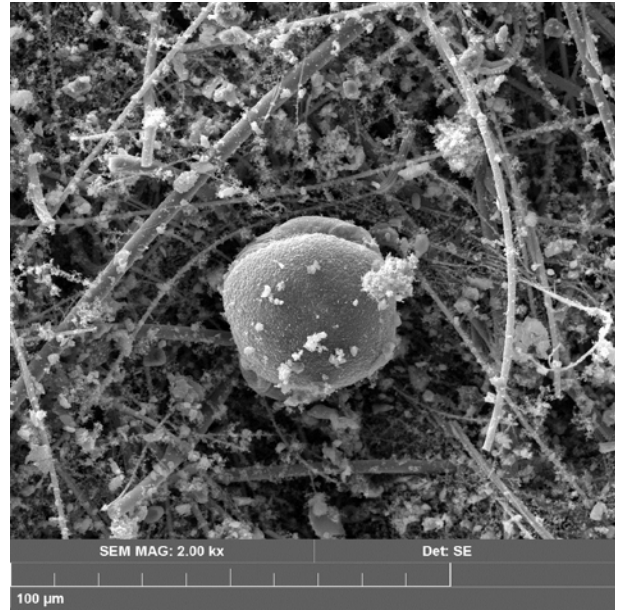
a) 2013.06.21. 00:00-06:00 Valdemāra GMS



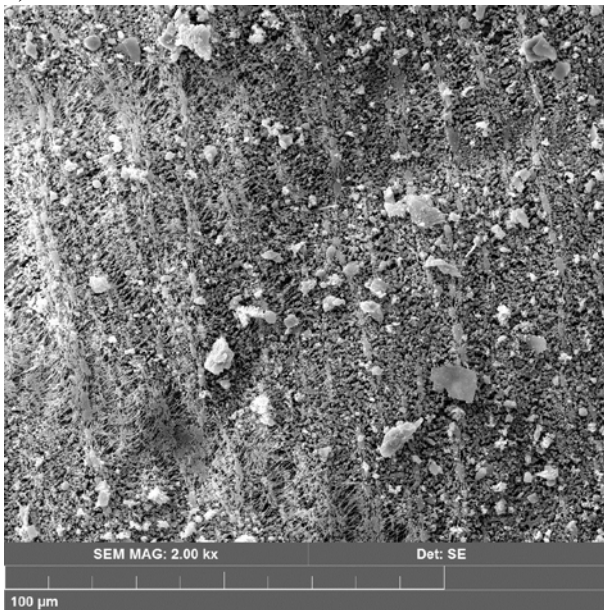
b) 2013.06.21. 06:00-12:00 Valdemāra GMS



c) 2013.06.21. 12:00-18:00 Valdemāra GMS



d) 2013.06.21. 18:00-00:00 Valdemāra GMS



e) 2013.06.21. Brīvības GMS

Valdemāra GMS – Valdemāra ielā 18; Brīvības GMS – Brīvības ielā 73.

Informācija par darba izstrādātāju

Projekts „Pētījums par tehnoloģijām putekļu smalko daļiņu sastāva un morfoloģijas noteikšanai un metodes izstrāde putekļu paraugu savākšanai Rīgas gaisa monitoringa stacijās un atklātā vidē” (Rīgas Vides fonda projekts. Līgums Nr. DMV-13-248-lī 2013.gada 23. maijā) izstrādāts uzņēmumā SIA “Vidzemes Elektrotehnikas Fabrika” 2013. gada jūnijā un jūlijā.

Uzņēmums SIA “Vidzemes Elektrotehnikas Fabrika”

reģ. nr. LV44103059378

adrese Blaumaņa iela 3, Alūksne, Alūksnes nov., LV-4301

banka Swedbanka

kods HABALV22

konts LV95HABA0551028346460

tālruņa Nr.: +371 67 605 336

faksa Nr.: +371 67 605 306

e-pasta adrese: info@vefabrika.lv

mājaslapa: www.vefabrika.lv