

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĢEOGRĀFIJAS UN ZEMES ZINĀTŅU FAKULTĀTE
VIDES ZINĀTNES NODAĻA

**SEM-EDX METODES IZMANTOŠANAS IESPĒJAS ATMOSFĒRAS
AEROSOLU SASTĀVA ANALĪZĒ**

BAKALaura DARBS

Autore: **Diāna Rupeika**
Stud. apl. dr12032
Darba vadītāja: Iveta Šteinberga,
Dr. Geogr., Asoc. Prof.

RĪGA 2021

Anotācija

Bakalaura darbā tiek veikta cieto daļiņu ķīmiskā satura un morfoloģisko parametru analīze, kuru papildina meteoroloģisko apstākļu un gaisa kvalitātes datu analīze, ar mērķi atšķirt atmosfēras aerosolu izcelsmes avotus. 12 ķīmisko elementu koncentrācija (C, O, Fe, Ca, Si, S, Al, Mg, Na, K, Mo, Cl) noteikta ar skenējošā elektronu mikroskopa (SEM) un rentgenstaru enerģijas dispersijas spektroskopa (EDX) palīdzību Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā, bet laika apstākļu novērojumu dati, gāzveida piesārņotāju un aromātisko ogļūdeņražu koncentrācijas dati iegūti no Latvijas Vides, ģeoloģijas un meteoroloģijas centra (LVĢMC) novērojumu stacijām Rīgā.

Iegūtie rezultātīvie rādītāji apkopoti skaitļu matricā un veikta to statistiskā apstrāde, izmantojot galveno komponentu analīzi (PCA) un hierarhisko klāsteranalīzi (HCA). Balstoties uz ķīmiskā sastāva un morfoloģijas datiem, tika identificēti dažādi daļiņu klāsteri (karbonātu minerālu daļiņas, alumosilikāti, kvēpi, nātrija hlorīds, metāliskas daļiņas). Papildinot analīzi ar meteoroloģiskajiem un gaisa kvalitātes datiem, tika interpretēta iespējamā aerosolu izcelsme – augsnes minerālā daļa, transports, jūras aerosoli, metalurģija, pārrobežu piesārņojums un sekundāro aerosolu veidošanās.

Atslēgas vārdi: SEM-EDX, aerosoli, cietās daļiņas, atmosfēras aerosolu piesārņojums

Annotation

This thesis includes statistical analysis of chemical composition and morphology of particulate matter, supplemented by data of meteorological conditions and air quality, for the purpose to distinguish the emitting sources of atmospheric aerosols. The concentration of 12 chemical parameters (C, O, Fe, Ca, Si, S, Al, Mg, Na, K, Mo, Cl) was determined by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) at the Institute of Solid State Physics, University of Latvia, but weather observation data and concentration data of gaseous pollutants, and aromatic hydrocarbons, were obtained from the Latvian Environment, Geology and Meteorology Centre observation stations in Riga.

Principal Component Analysis (PCA) and Hierarchical Cluster Analysis (HCA) were applied on particle data in order to identify different particle clusters, differentiated on the bases of chemical composition and morphological parameters (carbonate mineral particles, aluminosilicates, soot, sodium chloride, metallic particles). Complementing the analysis with meteorological and air quality data, the possible origin of aerosols was interpreted - soil mineral part, transport, marine aerosols, metallurgy, transboundary pollution and formation of secondary aerosols.

Keywords: SEM-EDX, aerosols, particulate matter, atmospheric aerosol pollution

Saturs

Jēdzienu un saīsinājumu saraksts	5
Ievads.....	6
1. LITERATŪRAS APSKATS	8
1.1. Atmosfēras aerosolu piesārņojuma specifikas raksturojums	8
1.2. Aerosolu raksturojums	9
1.2.1. Fizikālais un morfoloģiskais daļiņu raksturojums	9
1.2.2. Aerosolu ķīmiskais sastāvs.....	11
1.3. Atmosfēras aerosolu piesārņojuma novērtējuma metožu apskats	13
1.3.1. Koncentrācijas (masas) noteikšana	13
1.3.2. Izmēra sadalījuma noteikšanas metodes	15
1.3.3. Standartmetodes	15
1.3.4. Aerosolu mērījumi no lidaparātiem un satelītiem	16
2. MATERIĀLI UN METODEDES.....	17
2.1. Filtrmateriāla paraugu ievākšanas vietas vispārīgs raksturojums	17
2.2. Materiālu apstrādes metožu raksturojums	18
2.2.1. SEM-EDX metode	18
2.3. Rezultātu apstrādes metožu raksturojums.....	19
2.3.1. Galveno komponentu analīze (PCA).....	19
2.3.2. Hierarhiskā klāsteranalīze (HCA)	20
3. REZULTĀTU ANALĪZE	21
3.1. Ķīmiskā satura analīze	21
3.2. Cieto daļiņu morfoloģijas analīze	24
3.3. Meteoroloģisko faktoru ietekmes analīze	25
3.4. Sēra un slāpekļa oksīdu, ozona un aromātisko ogļūdeņražu ietekmes analīze	27
SECINĀJUMI	29
PATEICĪBA	30
LITERATŪRA UN AVOTI.....	31
PIELIKUMS.....	35

Jēdzienu un saīsinājumu saraksts

BC	melns ogleklis (angļu valodā – <i>black carbon</i>)
EC	elementārais ogleklis (angļu val. – <i>elemental carbon</i>)
EDX	rentgenstaru enerģijas dispersijas analīze (angļu val. – <i>energy dispersive X-ray analysis</i>)
HCA	hierarhiskā klāsteranalīze (angļu val. – <i>hierarchical cluster analysis</i>)
LU CFI	Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts
LVĢMC	Latvijas Vides, ģeoloģijas un meteoroloģijas centrs
OC	organiskais ogleklis (angļu val. – <i>organic carbon</i>)
PAH	policikliskie aromātiskie ogļūdeņraži (angļu val. – <i>polycyclic aromatic hydrocarbon</i>)
PCA	galveno komponentu analīze (angļu val. – <i>principal component analysis</i>)
PM	gaisā suspendētās cietās daļiņas jeb aerosoli (angļu val. – <i>particulate matter</i>)
PM₁₀	gaisā suspendētās cietās daļiņas ar aerodinamisko diametru $\leq 10 \mu\text{m}$
PM_{2.5}	gaisā suspendētās cietās daļiņas ar aerodinamisko diametru $\leq 2,5 \mu\text{m}$
RH	relatīvais mitrums (angļu val. – <i>relative humidity</i>)
SEM	skenējošais elektronu mikroskops (angļu val. – <i>scanning electron microscope</i>)
SVOC	daļēji gaistošie organiskie savienojumi (angļu val. – <i>semivolatile organic compounds</i>)

Ievads

Atmosfēras aerosoli ir būtisks gaisa piesārņotājs visā pasaulē, kas var atstāt nelabvēlīgu ietekmi ne tikai uz veselību, bet arī vidi. Eiropas Vides aģentūras 2018.gada novērtējums par gaisa piesārņojuma ilgtermiņa ietekmi uz veselību liecina, ka cietās daļiņas ar aerodinamisko diametru $\leq 2,5$ (PM_{2,5}) ir atbildīgas par apmēram 417 000 priekšlaicīgas nāves gadījumu visā Eiropā (European Environment Agency 2020). Aprēķināts, ka izmaksas, kas saistītas ar gaisa piesārņojuma radītajiem veselības riskiem, Londonā 2018.gadā sastādīja vairāk kā 11 miljardus eiro (de Bruyn, de Vries 2020), kas ir vairāk kā Latvijas Republikas 2021.gada budžets.

Aerosolu izraisītā nelabvēlīgā ietekme uz vidi saistīta, pirmkārt, ar gaismas izkliedes samazināšanos, kas var radīt zaudējumus sliktas redzamības izraisītu negadījumu un atceltu avioreisu dēļ (Cooter et al. 2013). Otrkārt, cietās daļiņas var veicināt arī smaku piesārņojuma izplatību, jo kalpo kā transportlīdzeklis gaistošajiem savienojumiem. Šobrīd aktuāli ir pētījumi par gaisa piesārņojuma iespējamo lomu uz SARS-CoV-2 izplatību, kā arī COVID-19 uzņēmības palielināšanos – ir novērota telpiskā sakritība starp augstu gaisa piesārņojuma līmeni un rādītājiem, kas raksturo slimības sastopamību, smagumu un mirstības līmeni, taču tā kā pētījumi vēl ir agrīnā stadijā, cēloņsakarība tiek vērtēta kā neskaidra (European Environment Agency 2020). Treškārt, skābie aerosoli, kas veidojas sekundārajos gāzu transformāciju procesos, var veicināt nokrišņu ķīmiskā sastāva izmaiņas, kas izkrītot piesārņo augsni un ūdeni, kā arī rada kaitējumu dažādiem ēku celtniecības materiāliem un metāla struktūrām. Kvēpu nosēdumi, savukārt, veido neestētisku būvju izskatu. Visbeidzot, aerosolu ietekme uz klimatu saistīta ar to spēju atstarot lielu Saules radiācijas daudzumu atpakaļ kosmosā, kā arī to, ka aerosoli var kalpot par virsmu ozona slāņa noārdīšanās reakcijām (Sodhi 2009; Amaral et al. 2015; Balakrishnaiah et al. 2020; Boys et al. 2014; Peters 2011; Whalley, Zandi 2016).

Neskatoties uz to, ka pēdējā laikā atmosfēras aerosolu piesārņojuma izpētē ir panākts ievērojams progress, kā arī nemitīgi tiek pilnveidotas monitoringā lietotās tehnoloģijas, daļiņu ķīmiskā sastāva identifikācija un tā saistība ar konkrētu izcelsmes avotu joprojām ir komplekss un sarežģīts jautājums. Tradicionāli atmosfēras aerosolu mērījumi tiek veikti izmantojot gravimetriskās metodes, ar kuru palīdzību tiek iegūta masas koncentrācija noteiktā laika vienībā, taču, lai iegūtu pilnīgāku priekšstatu par aerosolu piesārņojumu, ir nepieciešams meklēt jaunas metodes un veidus, kā novērtēt piesārņojumu un tādējādi novērst tā izraisītos vides un veselības riskus.

Bakalaura darba mērķis ir novērtēt SEM-EDX metodes iespējas atmosfēras aerosolu sastāva analīzē un izcelsmes avotu identifikācijā. Bakalaura darba mērķa sasniegšanai izvirzīti šādi darba **uzdevumi**:

1. Atmosfēras aerosolu piesārņojuma specifikas un novērtējuma metožu raksturojums;
2. SEM attēlu apstrāde un analīze, meteoroloģisko apstākļu un gaisa kvalitātes datu ieguve un datubāzes izveide;
3. Rezultātu statistiskā apstrāde (galveno komponentu analīze, hierarhiskā klāsteranalīze);
4. Rezultātu analīze un interpretācija.

Bakalaura darbā ir 3 nodaļas, 19 apakšnodaļas, 3 tabulas, 4 formulas, 9 attēli un 4 pielikumi.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Atmosfēras aerosolu piesārņojuma specifikas raksturojums

Atmosfēras aerosoli ir viens no gaisa piesārņojošo vielu veidiem, kas veido cietu un šķidru daļiņu suspensiju gaisā. Aerosolus iedala atkarībā no izmēra, izcelsmes avota un veidošanās apstākļiem, un tiem ir būtiska ietekme uz veselību, nokrišņu veidošanos un Saules radiācijas bilanci. Aerosoli atmosfērā nonāk gan dabisku, gan antropogēnu procesu rezultātā tieši (primārie aerosoli) vai sekundāri, veidojoties fizikālu vai ķīmisko procesu rezultātā – koagulācijas vai gāzu transformācijas rezultātā (Aguado, Burt 2004; Whalley, Zandi 2016).

Daļiņu diametra izmēra diapazons svārstās no nanometriem līdz mikrometriem un tam ir būtiska loma aerosolu dzīves ilguma un īpašību noteikšanā. Tā kā aerosolu formas ir dažādas, tad daļiņu izmēru visbiežāk nosaka pēc aerodinamiskā diametra, kuru definē kā tādas sfēras diametru, kuras blīvums ir 1 g cm^{-3} un kura sedimentējas ar tādu pašu ātrumu kā neregulāra daļiņa (Goodfellow et al. 2001). Rupjākās daļiņas, kuru izmērs ir mazāks par $10\ \mu\text{m}$, (putekļi, jūras aerosoli, resuspendētās daļiņas) no atmosfēras izkrīt salīdzinoši ātri, kamēr smalkākās daļiņas $< 2,5\ \mu\text{m}$ diametrā un ultrasmalkās daļiņas $0,1 - 1\ \mu\text{m}$ atmosfērā var atrasties vairākas dienas līdz pat nedēļas (sulfāti, organiskais ogleklis un kvēpi). Jo ilgāk aerosoli atrodas atmosfērā, jo lielāku ietekmi tie var atstāt (Balakrishnaiah et al. 2020; Latvijas Republikas Veselības ministrija .. 2014).

Pirmkārt, ietekme saistāma ar klimatu. Aerosoliem piemīt higroskopiskums – atkarībā no relatīvā mitruma, daļiņas sastāva un īpašībām, tās saista ūdens molekulas. Ūdens kondensācija uz daļiņas virsmas palielina tās izmēru un spēju izkliedēt gaismu, kā arī nosaka tās absorbcijas īpašības. Netieši šī īpašība ietekmē arī mākoņu spēju atstarot gaismu, jo aerosoli, kalpojot par mākoņu kondensācijas kodoliem, nosaka mākoņu veidojošo pilienu izmēru, daudzumu un atrašanās laiku atmosfērā. Jo smalkāki ir aerosoli, jo smalkāki pilieni, kas veido plašus un gaišus mākoņus vai biezu miglu, neļaujot izkrist nokrišņiem un palielinot atstarotās Saules radiācijas daudzumu. Smalko daļiņu izkrišana stratosfērā ir vēl sarežģītāka, jo nokrišņu veidošanās tajā tikpat kā nenotiek, tāpēc daļiņas ilgi atrodas šajā atmosfēras slānī un var globāli pazemināt gaisa temperatūru. Stratosfērā aerosoli nonāk lielākoties vulkānu izvirdumu rezultātā (Aguado, Burt 2004; Krieger et al. 2012).

Otrkārt, aerosolu ietekme saistāma ar dažādām veselības problēmām, bet galvenokārt ar elpošanas ceļu saslimšanām un oksidatīvā stresa izraisītām kardiovaskulārās sistēmas slimībām un neiroloģiskām problēmām (Amaral et al. 2015; Peters 2011). Lai arī atbilde uz aerosolu

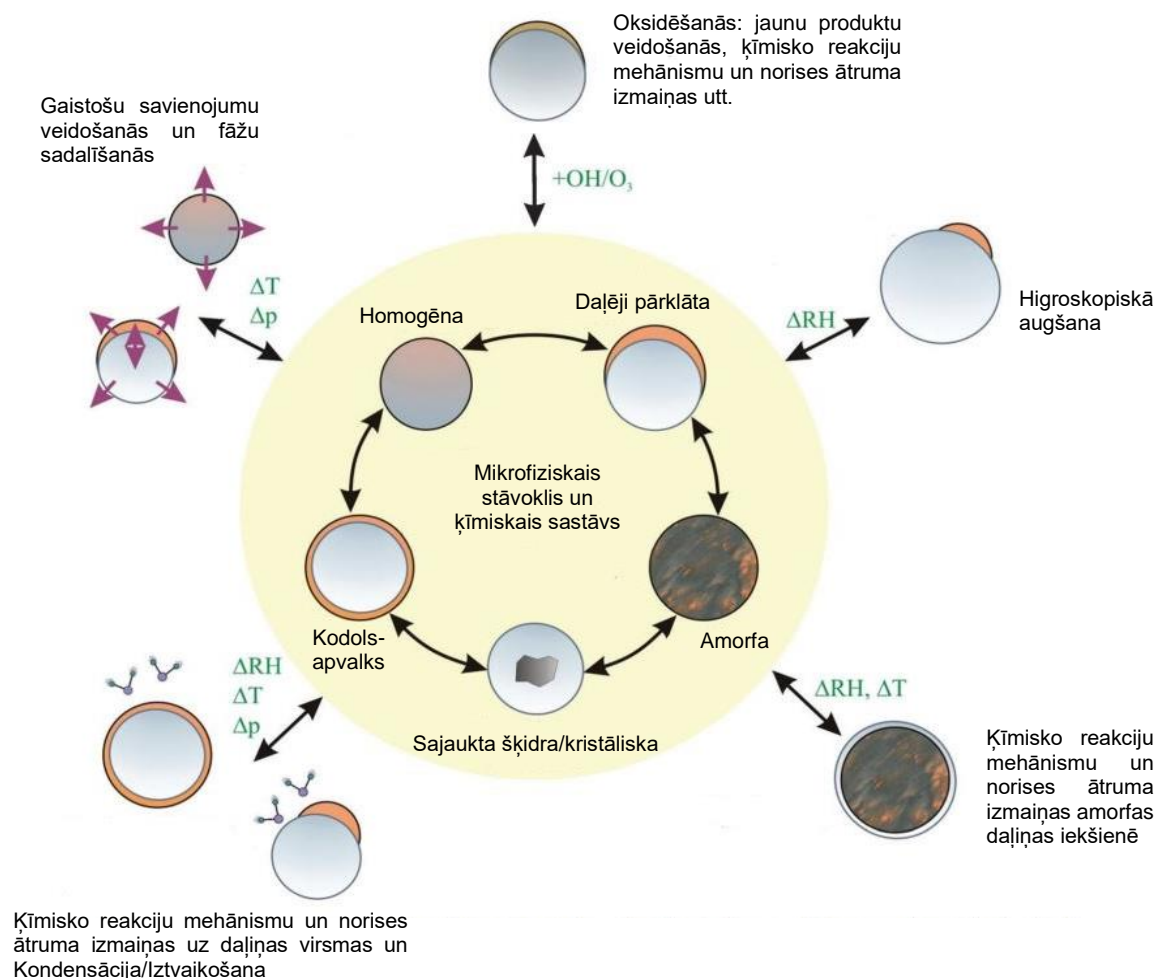
piesārņojumu ir individuāla katram organismam (atkarībā no veselības stāvokļa un vecuma) un iedarbībai pakļautā laika un apjoma, Pasaules Veselības organizācija ir noteikusi robežlielumus gaisā suspendēto cieto daļiņu (PM) ar izmēru $<10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) un $2,5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$) masas koncentrācijai gaisā $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (World Health Organization 2006). Lai apzinātos, cik daudz cieto daļiņu ik dienas ieelpo cilvēks, var veikt nelielu aprēķinu: aerosolu fona koncentrācija gaisā ir ap 5000 - 10000 daļiņu uz 1 cm^3 ; uz katru ieelpoto litru gaisa, tiek uzņemts 10 miljoni gaisā suspendēto cieto daļiņu, līdz ar ko, diennaktī ieelpotais apjoms pielīdzināms divām ēdamkarotēm putekļu (Aguado, Burt 2004; Amaral et al. 2015). Rupjākās aerosolu daļiņas tiek aizturētas deguna dobumā un augšējos elpvados, bet smalkākās nonāk plaušās, kur tās var palikt un tikt apkaļķotas, pastāvīgi kairinot plaušas, vai nonākt asinīs vai limfātiskajā sistēmā, tāpat kā no aerosolu virsmas desorbējušās vielas. Tāpat uz aerosoliem esošie mikroorganismi, baktērijas vai sēnītes var izraisīt alerģiskas reakcijas un saslimšanu (Kļaviņš, Zaļoksnis 2005).

1.2. Aerosolu raksturojums

Aerosolu daļiņu potenciālo ietekmi uz veselību un vidi ir iespējams noteikt gan pēc to koncentrācijas gaisā un izmēra, gan arī struktūras un ķīmiskā sastāva. Lai pētītu pēdējos divus, nepieciešama katras individuālās daļiņas analīze, kas prasa gan vairāk laika, gan arī sarežģītāku tehnoloģiju izmantošanu. Daļiņu sajaukšanās stāvoklis (dažādu aerosolu sakārtojums atmosfērā) un morfoloģija ietekmē aerosolu atstarošanas un absorbcijas īpašības, dzīves ciklu un, kā norāda U. Krīgers un K. Marcolli (Krieger, Marcolli 2020), arī ķīmisko reakciju daudzumu, kurās daļiņa var piedalīties.

1.2.1. Fizikālais un morfoloģiskais daļiņu raksturojums

U. Krīgers savās publikācijās (Krieger et al. 2012; Krieger, Marcolli 2020) ar aerosolu morfoloģiju apzīmē fāžu sakārtojumu daļiņā un, izmantojot dažādu mainīgo rādītāju (relatīvais mitrums, temperatūra, spiediens, gaismas izkliede, oksidētāju koncentrācija, daļiņu izmērs, sastāvs un koncentrācija) variācijas, pēta, kāda ietekme aerosolu ķīmiskajam sastāvam, morfoloģijai un fizikālajam stāvoklim ir uz aerosolu īpašībām un procesiem, kas tos pārveido. Shematisks procesu attēlojums dots 1.1. attēlā.



1.1. attēls. Ar aerosoliem notiekošie procesi atkarībā no to morfoloģijas un mainīgo rādītāju iedarbības (Krieger et al. 2012)

Centā attēloti aerosoli, kas sastāv no neorganiskajiem sāļiem un organiskajām hidrofilajām un hidrofobajām sastāvdaļām. Daļiņa var sastāvēt no atdalītas šķidrās vai cietas kristāliskas fāzes vai eksistēt šķidrā vai amorfā vienas fāzes stāvoklī. Fāzes ir homogēnas, ja to viskozitāte ir zema, bet heterogēnas, ja viskozitāte ir augsta. Izmainot relatīvo mitrumu vai temperatūru, var novērot daļiņas termodinamiskā līdzsvara, ķīmisko reakciju mehānismu un norises ātruma izmaiņas, piemēram, samazinot relatīvo mitrumu, šķidrā ūdens fāze samazināsies masā un apjomā, izsaucot fāžu izmaiņas daļiņā. Tādas daļiņas īpašības kā mākoņu kondensācijas kodolu veidošanās aktivitāte, atbilde uz relatīvā mitruma izmaiņām, daļiņā notiekošo reakciju ātrums u.c., nosaka tā fāze, kas veido daļiņas virsmas pārklājumu, piemēram, amorfai daļiņai ir aizkavēta reakcija uz relatīvā mitruma izmaiņām, bet, ja to ietver monomolekulārs apvalks vai virsmaktīvi organiskie savienojumi, tad palielinās tās higroskopiskums. Pie nemainīga relatīvā mitruma un temperatūras, daļiņas saraušanās var

liecināt par daļēji gaistošu savienojumu (SVOC) iztvaikošanu, kas var tikt izmantota, lai noteiktu ķīmiskā savienojuma tvaika spiedienu (parciālspliedienu), kas savukārt ir atkarīgs no sistēmas fizikālā stāvokļa (morfoloģijas). Realitātē visas īpašības un procesi kompleksi mijiedarbojas. Morfoloģija ir atkarīga arī no virsmas spraiguma (fāze ar zemāku virsmas spraigumu, (parasti organiskā) ietver šķidro (neorganisko)), kā arī no smalka virsmas spēku līdzsvara, kuru ir viegli nobīdīt (Krieger et al. 2012).

Plašāk aerosolu morfoloģiju var apskatīt pēc to formas un izmēra. Dabiskas izcelsmes aerosoli ir neregulāras formas cietas daļiņas un to morfoloģija lielākoties ir atkarīga no izcelsmes minerālu īpašībām, sastāva, dzīves ilguma un transporta atmosfērā. Dabiski procesi, kuros aerosoli nonāk atmosfērā ir vulkānu izvirdumi, meža ugunsgrēki, putekļu vētras, jūras aerosolu iztvaikošana, mehāniski procesi, kas nodrošina augsnes minerālu, putekšņu u.c. daļiņu nokļūšanu atmosfērā. Sadegšanas procesos radušās daļiņas var būt gan cietas, gan šķidrās un to morfoloģija var atšķirties - sfēriskas formas daļiņas rodas sekundārajās reakcijās, bet neregulāras formas smalkās daļiņas rodas koagulācijas procesos (Satsangi, Yadav 2014).

1.2.2. Aerosolu ķīmiskais sastāvs

Aerosolu sastāvs mainās atkarībā no ģeogrāfiskās vietas un laika, taču parasti daļiņa sastāv no sulfātiem, nitrātiem, hlorīdiem, elementārā (EC) un organiskā oglekļa (OC), bioloģiskā materiāla, dzelzs savienojumiem, mikroelementiem un iežu un augsnes minerālās daļas (Satsangi, Yadav 2014). Pirmais ķīmiskā sastāva un izcelsmes identifikators ir daļiņas izmērs. Smalkās daļiņas, kas rodas sadegšanas procesos vai sekundāri gāzu transformācijas rezultātā, parasti bagātīgi satur C, NO_3^- , SO_4^{2-} un NH_4^+ . Rupjākās daļiņas rodas mehānisko procesu rezultātā vai ir vēja paceltas minerālās daļiņas. Parasti šie putekļi satur Ca, Fe, Si un citus materiālus no zemes garozas (Whalley, Zandi 2016).

Lielāko kontinentālo aerosolu masas daļu sastāda sulfāti SO_4^{2-} , kas lielākoties rodas sekundārajās reakcijās no SO_2 , kas savukārt rodas fosilā kurināmā un biomasas sadegšanas procesu rezultātā vai citām sēru saturošām gāzēm oksidējoties par SO_2 . Sēru saturošs aglomerāts ar asām šķautnēm galvenokārt sastāv no ģipša CaSO_4 (Satsangi, Yadav 2014). Galvenais katjons ir NH_4^+ un tas rodas NH_3 reakcijā ar H_2SO_4 , veidojot $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, tādā veidā arī neutralizējot skābos nokrišņus. Nitrāti NO_3 galvenokārt rodas HNO_3 kondensācijas rezultātā uz lielākām un sārmainākām minerālu daļiņām (Hobbs, Wallace 2006).

Bioloģiskās izcelsmes daļiņas ir sēņu sporas ($\leq 1 \mu\text{m}$), sīkas augu atliekas ($< 2 \mu\text{m}$), putekšņi ($\leq 10 \mu\text{m}$) un sīkas dzīvo organismu atliekas ar diametra izmēru $1 - 250 \mu\text{m}$, kā arī dažādi mikroorganismi un vīrusi, kas pārsvarā ir mazāki par $1 \mu\text{m}$ diametrā. Antropogēnie

bioloģisko daļiņu avoti ir lauksaimniecība, dārzkopība, atkritumu apsaimniekošana un notekūdeņi (Whalley, Zandi 2016).

Aerosolu minerālo daļu lielākoties sastāda silikāti, kas var iedarboties kā siltumnīcefekta daļiņas un ietekmēt klimatu, jo tā absorbcijas joslas atrodas infrasarkanajā starojumā, kas ir izejošā starojuma spektrs. Tāpat minerālo daļu var veidot minerālu oksīdi un karbonāti - CaCO_3 un $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ daļiņas var absorbēt skābās gāzes SO_2 un NO_2 un samazināt daļiņu skābumu (Satsangi, Yadav 2014).

Jūras neorganisko aerosolu sastāvā dominē joni Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , Na^+ un K^+ . Jūras aerosoli atmosfērā nonāk uz jūras virsmas plīstot maziem gaisa burbuļiem. Iztvaikojot tie atstāj atmosfērā higroskopiskus sāļus ar diametra izmēru $> 2 \mu\text{m}$. Šie sāļi (NaCl , KCl , CaSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) ir svarīgi gaismas izkliedētāji un efektīvi mākoņu kondensācijas kodolu veidotāji, un tie kalpo par virsmu atmosfērā notiekošajām reakcijām (Hobbs, Wallace 2006; Satsangi, Yadav 2014).

Antropogēnie avoti galvenokārt ir transporta izplūdes gāzes un citi fosilā kurināmā sadedzināšanas produkti. Sadegšana ir galvenais CO , CO_2 , NO_x un SO_2 avots. Urbanizācijas, augsta iedzīvotāju blīvuma un intensīvas industriālās saimniecības rezultātā Eiropā antropogēnie avoti ir kļuvuši par galveno atmosfēras piesārņotāju ar aerosoliem (Whalley, Zandi 2016). No organiskajiem savienojumiem visbiežāk sastopami ir lielākas molekulas alkāni ($\text{C}_x\text{H}_{2x+2}$) un alkēni (C_xH_{2x}). Smoga daļiņas ir ogļūdeņražu un slāpekļa oksīdu fotoķīmisko reakciju blakus produkti (Hobbs, Wallace 2006).

Viens no organisko aerosolu veidiem ir elementārais ogleklis jeb kvēpi. Tie tiek primāri emitēti gaisā degšanas un nepilnīgas sadegšanas rezultātā. Sodrēju morfoloģija atkarīga no fosilā kurināmā veida, sadegšanas apstākļiem un atmosfērā notiekošajiem procesiem, taču parasti tie sastāv no smalku sfērisku daļiņu īsām ķēdītēm. Sēru saturoši kvēpi ir transportlīdzekļu izmeši, kas pārveidojas atmosfērā gāzu transformācijas rezultātā. Kvēpiem ir ļoti augsta absorbcijas spēja (tie uzsilst atmosfērā) un atšķirībā no lielākās daļas aerosolu, kas atstaro gaismu kosmosā, kvēpi izraisa zemākās atmosfēras sasilšanu (Satsangi, Yadav 2014).

Dažādu smago metālu (Fe , Ni , Cu , Cr , Zn , Al , Pb) izcelsme aerosolos ir metalurģija, degvielas piedevas un mehāniskais transportlīdzekļu bremžu un riepu nodilums. Zn un Cu atmosfērā nonāk nolietotu transportlīdzekļu riepu, cinkotu transportlīdzekļu detaļu un cinkota tērauda korozijas rezultātā (Satsangi, Yadav 2014).

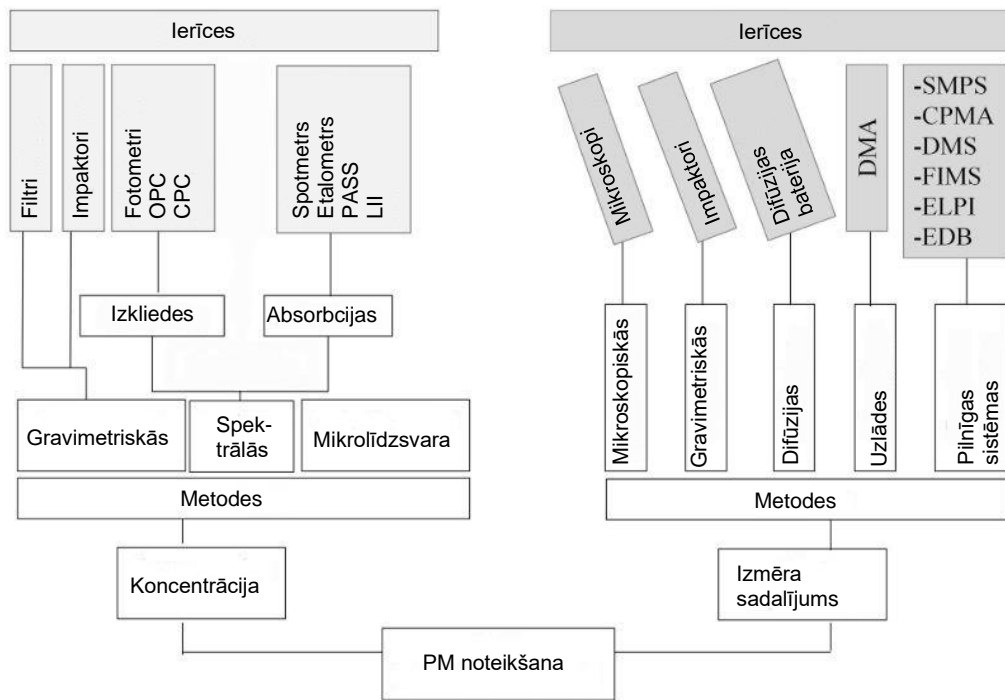
1.3. Atmosfēras aerosolu piesārņojuma novērtējuma metožu apskats

Lielākā daļa aerosolu sastāva mērījumu ietver uz filtra savākto paraugu analīzi laboratorijā. Pateicoties tehnoloģiju attīstībai, ir iespējams veikt arī *in-situ* aerosolu analīzi, ar kuru palīdzību var pētīt ķīmiskās pārvērtības, kas notiek ar aerosoliem vai izmērīt aerosolu koncentrāciju reāllaikā. Ierīces, kas veic aerosolu fizikālo īpašību mērījumus, var iedalīt divās grupās – tādas, kas mēra vienu kopējo īpašību (kopējo koncentrāciju vai kopējo gaismas izkliedi) un tādas ierīces, kas mēra aerosolu izmēra sadalījumu. Pēc kopējo īpašību mērījumiem nav iespējams noteikt citas aerosolu īpašības, bet pēc izmēra sadalījuma mērījumiem var spriest arī par kopējām īpašībām (McMurry 2015).

1.3.1. Koncentrācijas (masas) noteikšana

Pašreizējie gaisa kvalitātes standarti aerosoliem galvenokārt balstās uz kopējo daļiņu masas koncentrācijas monitoringu. Pasaules Veselības organizācija ir noteikusi PM_{2,5} robežvērtību 10 µg/m³ gadā un 25 µg/m³ 24 h periodā, bet PM₁₀ robežvērtību 20 µg/m³ gadā un 50 µg/m³ 24 h periodā (World Health Organisation 2006). Latvijas likumdošanā noteikts PM_{2,5} vidējās gada koncentrācijas robežlielums 25 µg/m³; PM₁₀ vidējās gada koncentrācijas robežlielums 40 µg/m³, bet 24 h periodam 50 µg/m³ (nedrīkst pārsniegt vairāk kā 35 reizes kalendāra gadā) (Noteikumi par gaisa kvalitāti 2009). Ierīces, kas mēra aerosolu koncentrāciju izmanto galvenokārt gravimetrijas un spektrālās metodes (1.2. attēls).

Gravimetriskās metodes princips ir daļiņu masas koncentrācijas noteikšana pēc filtru svara pirms un pēc parauga ņemšanas. Filtrs savāc visas granulometriskās frakcijas, ja vien tam nav pievienota ierīce, kas noņem rupjākās daļiņas (impaktors). Parauga savākšana aizņem vairāk par 15 minūtēm, tāpēc nav piemērota procesiem, kas norit ātri, taču filtros savāktās daļiņas iespējams analizēt laboratorijā un noteikt, piemēram, to ķīmisko sastāvu. Daļiņu masas noteikšana ir atkarīga no tā, kādos apstākļos filtrs ir atradies, tāpēc nepieciešama temperatūras un relatīvā mitruma kontrole.



1.2. attēls. Cieto daļiņu mērīšanas metodes un instrumenti (adaptēts pēc Amaral et al. 2015)

Optisko metožu pamatā ir daļiņu gaismas izkliedes un absorbcijas spēja. Gaismas izkliedes fotometri pārsvarā izmanto redzamās gaismas spektru, un tie mēra izkliedētās gaismas intensitāti vienā vai vairākos leņķos. Papildus izkliedes fotometriem, pieejami arī atsevišķu daļiņu skaitītāji – optiskie vai kondensācijas daļiņu skaitītāji (OPC vai CPC). Ja daļiņa nespēj efektīvi atstarot gaismu, ir iespējams to palielināt ar kondensācijas palīdzību. Gaismas absorbcijas metodes izmanto, lai noteiktu melnā oglekļa (BC) sastāvu aerosolā, jo tas ļoti efektīvi absorbē gaismu un tāpēc ir nozīmīgs klimata pārmaiņu veicinātājs. Aerosolu gaismas absorbcija ir grūti nosakāms parametrs, un, lai to izmērītu, izmanto vairākas metodes: var mērīt filtrā savāktu PM gaismas slāpēšanu; fotoakustiskā spektroskopija; metodes, kas mēra BC ar daļiņu sildīšanu, ko izraisa gaismas absorbcija daļiņās (Amaral et al. 2015).

Lai varētu izmērīt daļēji gaistošo savienojumu iztvaikošanas procesā radušos masas zaudējumus, ir iespējams izmantot mikrolīdzsvara metodi un ierīci TEOM (angļu val. – *tapered element oscillating microbalance*), kas reāllaikā nosaka frekvences izmaiņas materiālā, uz kura ir savāktas PM. Vairāki pētījumi gan pierāda, ka metodi nevar izmantot kā līdzvērtīgu references metodēm (Amaral et al. 2015; Fuller, Green 2006; McMurry 2015).

1.3.2. Izmēra sadalījuma noteikšanas metodes

Aerosolu izmērs var tikt raksturots pēc diametra (mobilā, aerodinamiskā) un koncentrācijas. Izmēra mērījumi ir balstīti uz tādām aerosolu īpašībām kā ģeometriskais izmērs, inerce, difūzija, aerodinamika, elektriskā mobilitāte un optiskās īpašības.

Izmēra sadalījumu masā var noteikt ar iepriekš pieminētā impaktora palīdzību, kas darbojas uz gravimetrijas principiem. Ar mikroskopisko metožu palīdzību iespējams ne tikai noteikt aerosolu izmēru, bet arī morfoloģiju, formu, agregātus un citas īpašības. Nanodaļiņu izmēru noteikšanai gravimetriskās un spektrālās metodes var nederēt, jo tās nav pakļautas gravitācijas un inerces spēkiem, tāpēc to īpašības nevar raksturot ar aerodinamiskā diametra vērtību. To kustību nosaka izkliede jeb difūzija, tāpēc izmēra noteikšanai tiek izmantota difūzijas baterija (EDB), kas atšķir daļiņas pēc to kustības. Bez minētajām metodēm pastāv vēl citas - mobilitātes spektrometri, metodes, kuru darbība saistīta ar aerosolu uzlādi vai daļiņu masas centrālās (Amaral et al. 2015).

1.3.3. Standartmetodes

Lai būtu iespējama dažādās vietās ievākto gaisa kvalitātes datu salīdzināšana un apstrāde, ir izveidotas references metodes, pēc kurām tiek veikta gaisa piesārņojuma mērīšana. Eiropā metodes, kuras tiek izmantotas PM mērīšanai nosaka Eiropas Parlamenta un Padomes direktīva 2008/50/EK (Eiropas Savienības .. 2008). PM_{2,5} un PM₁₀ paraugu ņemšanas un koncentrācijas mērījumu standartmetode aprakstīta standartā EN 12341:2014 "Gaisa kvalitāte. Gravimetrisko mērījumu standartmetode suspendēto cieto daļiņu PM₁₀ vai PM_{2,5} frakcijas masas koncentrācijas noteikšanai". Direktīva norāda, ka dalībvalstis var izmantot arī citu metodi, ja var pierādīt, ka minētā metode konsekventi atbilst standartmetodei, bet tad nepieciešams koriģēt rezultātus ar koeficientu. PM parauga tilpumu nosaka attiecīgās vides apstākļos, ņemot vērā temperatūru un atmosfēras spiedienu mērījumu dienā. Latvijas likumdošanā direktīva ir adaptēta Ministru kabineta noteikumos Nr. 1290 "Noteikumi par gaisa kvalitāti" (Noteikumi par gaisa .. 2009). Piemēram, LVĢMC atskaitē par Valsts monitoringa tīkla izvietojuma pārskatīšanu PM mērījumiem izmanto Zviedrijas firmas „OP SIS” ražoto SM200 analizatoru, kurā ir iebūvēta svēršanas sistēma, kura darbojas pēc β-starojuma vājināšanas principa un veic mērījumus nepārtrauktā automātiskā režīmā. SM200 analizatora mērījumi ir līdzvērtīgi bāzes (references) metodei pie gadījuma, kad parauga gaisa plūsmas apjoms ir 2,3 m³/h (Latvijas Vides, ģeoloģijas .. 2014).

1.3.4. Aerosolu mērījumi no lidaparātiem un satelītiem

Ar lidaparātiem iespējams pētīt aerosolu īpašības un dzīves ciklu atmosfērā plašā teritorijā vismaz 20 km augstumā virs jūras līmeņa. Mērījumi tiek veikti iepriekšminētajās ierīcēs, kas izvietotas uz lidaparāta, taču paraugi tiek vākti atšķirīgā spiedienā un ātrumā nekā uz Zemes, tāpēc jāizvērtē katras ierīces veiktspēja šajos apstākļos un pētījuma mērķis. Ar satelītiem iespējams novērot aerosolus ar 1 kilometra izšķirtspēju un tie balstās uz aerosolu spēju atstarot Saules radiāciju. Šādi tiek novēroti lielākie piesārņojuma gadījumi – putekļu vētras, meža ugunsgrēki, vulkāni u.c. Pētījumā par globālajām aerosolu koncentrācijas tendencēm, kas ietver 15 gadu novērojumu rezultātus, ar satelītu palīdzību noteiktas 4 teritorijas, kurās novērota paaugstināta $PM_{2,5}$ gada koncentrācija – ASV austrumu krasts, Arābijas pussala, Dienvidāzija un Austrumāzija. Satelītu novērojumi tika salīdzināti un saskan ar PM mērījumiem uz Zemes (Boys et al. 2014; Husar 2011; Jonsson, Wilson 2011).

2. MATERIĀLI UN METODEDES

2.1. Filtrmateriāla paraugu ievākšanas vietas vispārīgs raksturojums

Darbā izmantotie dati iegūti no vairākām monitoringa stacijām Rīgā, kuru raksturojums apkopots 2.1. tabulā. Pētījumā izmantoti dati par laika periodu no 1. līdz 30. jūnijam 2013. gadā. PM₁₀ daļiņu mērījumiem izmantots OPSIS SM200 analizators ar teflona jeb politetrafluoretilēna (C_nF_{2n+2}) filtru (porainība 2 μm), kurš 1-2 reizes mēnesī tiek nogādāts smago metālu un policiklisko aromātisko oglekļa savienojumu (PAH) analīzēm LVĢMC laboratorijā. Iekārtas darbība pamatojas uz beta-radiācijas analīzes metodi, ievades plūsmas ātrums ir 2,3 m³/h, masas mērījumu diapazons 0-1000 μg/m³, zemākā noteikšanas robeža 2,5 μg/m³ (vidēji 24 h), precizitāte <1 μg/m³, reakcijas laiks 1-24 h (tika izmantoti filtri, kuru ekspozīcijas laiks ir 24 h).

2.1.tabula

Izmantoto materiālu ieguves vieta un iekārtas

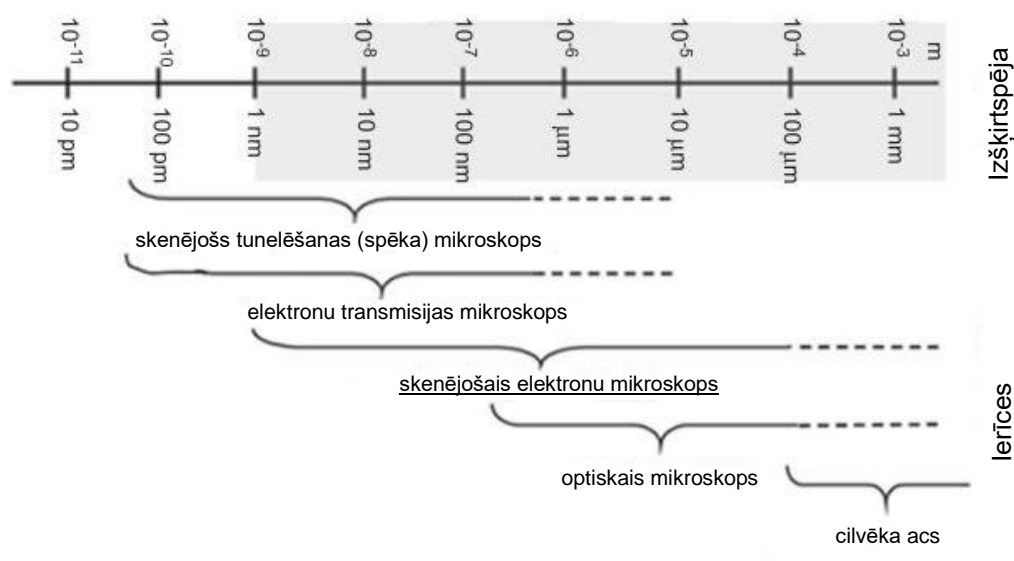
Vielas/dati	Ekspozīcijas laiks	Stacijas adrese	Ģeogrāfiskās koordinātas	Mērījumu iekārtas ražotājs	Mērījumu iekārtas modelis
PM ₁₀	24 h	Brīvības iela 73, Rīga	56°57'32,09"; 24°07'32,79"	OP SIS	SM200
PM _{2,5}	24 h	Kronvalda bulvāris 4, Rīga	56°57'17,45"; 24°06'17,12"		
SO ₂ , NO ₂ , O ₃ , benzols, toluols, p- ksilols	1 h	Raiņa bulvāris 19, Rīga	56°57'02,18"; 24°06'57,14"	OP SIS	AR500 DOAS
Meteoroloģiskie dati	1 h	Raiņa bulvāris 19, Rīga	56°57'17,36"; 24°06'16,89"		dažādi

2.2. Materiālu apstrādes metožu raksturojums

2.2.1. SEM-EDX metode

Cietās daļiņas, kas iegūtas monitoringa stacijā Brīvības ielā 73 uz PM₁₀ filtra, analizētas LU Cietvielu fizikas institūtā ar ražotāja Tescan skenējošo elektronu mikroskopu (SEM) LYRA3 XMU, kas aprīkots ar rentgenstaru enerģijas dispersijas (EDX) analizatoru X-Max 50 mm². Ierīces palielinājuma diapazons ir 15-200 000, izšķirtspēja 2 nm, paātrinājuma spriegums 2-30 keV, noteikšanas robeža 0,1-100 % wt. Pirms analizēšanas, putekļu paraugi apputināti ar zeltu, lai palielinātu to elektrību vadošās īpašības. Attēlu paraugi apskatāmi 1.pielikumā.

SEM metodi izmanto, lai iegūtu mikro un nanostruktūru paraugu virsmas attēlu, izmantojot asa elektronu stara signālus. SEM priekšrocības ir augsta attēla izšķirtspēja (2.1.attēls), plašs palielināšanas diapazons, kā arī ir iespējams iegūt informāciju par materiāla sastāvu.



2.1. attēls. SEM izšķirtspējas diapazons salīdzinājumā ar citām mikroskopijas metodēm (adaptēts pēc Adhikari, Henning 2017)

Elektronu stars, kas vakuumā ceļo cauri elektromagnētiskajām lēcām veido elektronu zondi, kas rastra veidā skenē parauga virsmu. Sistēma ietver elektromagnētisku ierīci, kas novērš attēla izplūdumu vai izkropļojumus. Tā kā elektronu stara elektroni (primārie elektroni) ir lādētas daļiņas, tad tie mijiedarbojas ar parauga atomiem, un šie signāli var tikt izmērīti.

Signāla intensitāte ir atkarīga no daļiņu saturošo elementu atomskaitļa, tāpēc var veidoties atšķirīgu materiālu attēla kontrasts. Signālus var ietekmēt arī paraugu tekstūra un kristāliskā struktūra, kā arī daļiņa var tikt attēlota tumša, ja tā atrodas ēnā (nepiemērotā leņķī pret staru).

Paraugu sagatavošana SEM analīzei ir atkarīga no pētījuma materiāla, taču aerosolu paraugi visbiežāk tiek savākti filtros, no kuriem tiek izgriezta sekcija un, ja nepieciešams, paraugs tiek žāvēts un pārklāts ar konduktīvo pārklājumu. Tad to ievieto mikroskopā un nofiksē. Konduktīvs (elektrību vadošs) pārklājums nepieciešams elektrību nevadošiem materiāliem (polimēri, keramika, bioloģiskais materiāls u.c.), lai novērstu parauga uzlādi. Pārklājuma tehnika var uzlabot attēla kvalitāti, taču apgrūtina elementu analīzi. Pārklājumi kombinācijā vai atsevišķi var sastāvēt no 5-20 nm plāna oglekļa, platīna, zelta vai hroma slāņa, kas tiek izsmidzināts (zelta gadījumā) vai iztvaiko vakuumā (visu vaidu pārklājumiem). Zelta daļiņas ir rupjākas un netiek ieteiktas lietot ļoti augstas izšķirtspējas attēlu iegūšanai.

Papildus SEM tiek veikta rentgenstaru enerģijas dispersijas analīze (EDX). Rentgena stari rodas elektronu staram izsitot no atoma iekšējā enerģijas līmenī atrodošos elektronus. Brīvo elektronu orbitāli aizpilda elektroni no ārējiem līmeņiem. Šajā procesā tiek atbrīvota enerģija fotona veidā, un tās lielums ir atkarīgs no elektronu sakārtojuma atomā, kas ir atšķirīgs katram elementam. Šādā veidā var noteikt parauga ķīmisko sastāvu parauga mikroizpētes laikā, taču jāpiemin, ka izšķirtspēja ir zemāka nekā SEM attēliem. Savākto rentgena kvantu analīzi var veikt divos veidos, no kuriem EDX ir ātrāks, bet ar zemāku precizitāti. Atkarībā no elementa atomskaitļa, tā koncentrācijai jābūt vismaz 0,1 līdz 1 % wt (Adhikari, Henning 2017).

2.3. Rezultātu apstrādes metožu raksturojums

2.3.1. Galveno komponentu analīze (PCA)

Attēlu apstrādē iegūto daudzdimensiju datu matricas analīzei izmantota galveno komponentu analīze (PCA), kas ir viena no vecākajām un plašāk izmantotajām metodēm lielu datu kopu interpretēšanai (Jolliffe, Cadima 2016). Tā ļauj samazināt datu dimensionalitāti un saskatīt korelācijas datu kopā, lai, nezaudējot svarīgu informāciju, varētu izveidot jaunu, vienkāršāku un vieglāk interpretējamu datu kopu. Standarta datu kopa sastāv no skaitliskām p mainīgo vērtībām (piemēram, ķīmiskie elementi) katrai paraugkopas n vērtībai (cieto daļiņu paraugi), kas kopā veido $n \times p$ datu matricu X . Šīs matricas j -tā kolonna ir vektors x_j , kas satur paraugkopas n visas j -tā mainīgā vērtības. Matricā X nepieciešams atrast kolonnu lineāro kombināciju ar maksimālo dispersiju:

$$Xa = \sum_{j=1}^p a_j x_j, \quad (2.1)$$

kur a ir vektors no konstantēm a_1, a_2, \dots, a_p . Jebkuras šādas lineāras kombinācijas dispersiju izsaka kovariācijas matrica, kurai piemērojot Lagranža koeficientu λ tiek iegūti īpašvektori un īpašvērtības, kas padara PCA asis jeb galvenās komponentes ortogonālas.

Nereti datu kopām nepieciešama datu standartizācija, ja mainīgie lielumi vai to mērvienības ir atšķirīgas. To iespējams panākt katru datu vērtību x_{ij} centrējot un dalot ar mainīgā j standartnovirzi s_j :

$$z_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{s_j}. \quad (2.2)$$

Tādējādi sākotnējā matrica X tiek aizstāta ar standartizētu datu matricu Z , kuras j -tā kolonna ir vektors z_j , kas satur paraugkopas n visas j -tā mainīgā standartizētās vērtības (3.2).

Iegūtie īpašvektori jeb faktoru slodzes vērtības starp mainīgajiem, kā, piemēram, aerosolus saturošajiem elementiem, var norādīt uz kopēju cieto daļiņu izcelsmes avotu vai atrašanos atmosfērā (Satsangi, Yadav 2014).

2.3.2. Hierarhiskā klāsteranalīze (HCA)

Hierarhiskā klāsteranalīze datus identificē datu kopas, kas balstītas uz paraugu līdzību vai atšķirību. Aglomeratīvā klāsteranalīze, kas izmantota pētījumā, katru datu kopas vērtību uzskata par sākotnējo klāsteri. Tiek aprēķināts Eiklīda attālums starp klāsteriem, un tie, starp kuriem attālums ir vismazākais, tiek apvienoti. Lai atspoguļotu klāsteru apvienošanās procesu, tiek pārrēķināta attālumu matrica, kas rezultātā veido dendrogrammu, kur īsākie atzari liecina par vislielāko līdzību. Lai aprēķinātu saikni starp vērtībām, pētījumā izmantota Varda (*Ward*) metode, kuru raksturo mazākais kvadrātu summas pieaugums starp klāsteriem, kad tie tiek apvienoti:

$$d(A, B) = \frac{d(a, b)^2}{n_A^{-1} + n_B^{-1}}, \quad (2.3)$$

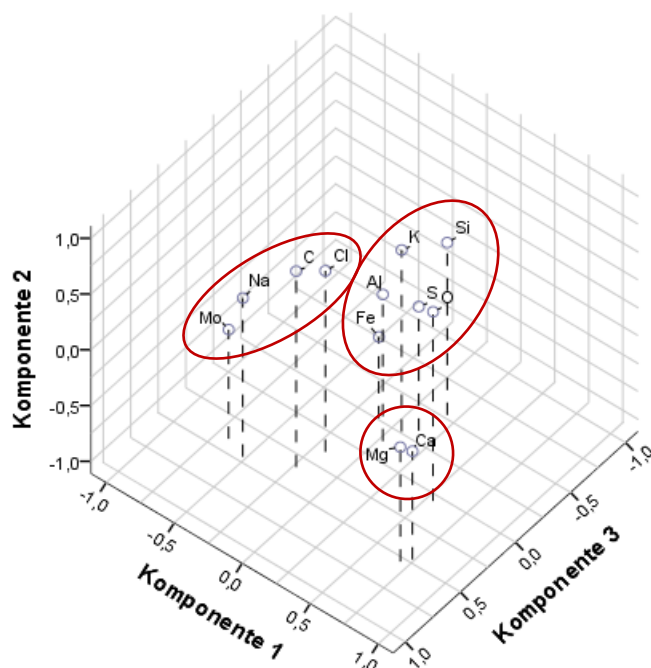
kur a un b ir kopu A un B centri, bet n_A un n_B frekvences (Govender, Sivakumar 2019). PCA un HCA tika veikta, izmantojot programmatūru IBM SPSS V22.0.

3. REZULTĀTU ANALĪZE

3.1. Ķīmiskā satura analīze

Galveno komponentu analīze (PCA) un hierarhiskā klāsteranalīze (HCA) tika veikta visai datu kopai (2.pielikums), kā arī dažādām apakškopām – ķīmisko elementu, meteoroloģisko datu un gaisa kvalitātes datu kopām – lai pētītu korelāciju starp mainīgajiem un paraugiem un lai iegūtu informāciju par iespējamiem cieto daļiņu izcelsmes avotiem un to pārveides procesiem atmosfērā.

No ķīmisko elementu analīzes tika izslēgti tādi elementi kā fluors (F) un zelts (Au), kuru klātesamība skaidrojama ar metodes specifiku – filtra materiāls satur fluoru, bet kā konduktīvais pārklājums izmantoti zelta putekļi. Jāņem vērā, ka arī ar oglekļa (C) koncentrācijas interpretāciju ir jābūt piesardzīgam paraugu savākšanai lietotā filtra materiāla teflona dēļ. Tāpat no analīzes tika izslēgts Mn, Zn, Ba, Ta, P, Pb un Nb, jo šādi elementi tika atrasti tikai atsevišķās daļiņās nelielā koncentrācijā, kas apgrūtināja rezultātu analīzi un interpretāciju. Ķīmisko datu PCA tika veikta, izmantojot 12 mainīgos: C, O, Fe, Ca, Si, S, Al, Mg, Na, K, Mo, Cl, kas kopā ar 32 daļiņu paraugiem veido daudzdimensionālu datu matricu. 3.1.attēlā redzams daļiņu sadalījums pirmajās trīs galvenajās komponentēs, kas izskaidro 46% kopējās korelāciju matricā ietverto mainīgo dispersijas.



3.1.attēls. Ķīmisko elementu izvietojums trīs galveno faktoru telpā (izdruka no statistiskās datu apstrādes programmatūras IBM SPSS V22.0)

Attēlā novērojama korelācija starp šādām individuālo ķīmisko elementu kopām: Ca-Mg, Si-Al-O-K-S un Fe, un starp Na-Cl-C-Mo. Šīs korelācijas ir rādītājs, ka izcelsmes avoti korelējošajiem elementiem ir līdzīgi: pirmo izcelsme varētu būt iežu un augsnes minerālā daļa vai celtniecības materiāls, kuru raksturo Latvijā bieži sastopamā minerāla dolomīta sastāvā esošais kalcijs (Ca) un magnijs (Mg). Arī otro avots varētu būt zemes garoza, kuras sastāvā dominē silīcija (Si) un alumīnija (Al) elementi. Trešās kopas avots varētu būt jūras aerosoli vai pretslīdes materiāls, kuru raksturo nātrijs (Na) un hlora (Cl) klātbūtne.

Apskatot tuvāk galveno komponentu struktūras matricu ar piecām komponentēm, kas izskaidro jau 66% dispersijas (3.1.tabula), novērojams, ka sadalījumu starp kopām uz pirmās komponentes ass veido iepriekš minētie Ca un Mg, ko papildina mērena skābekļa (O) slodze. Otro komponenti izšķir augsta oglekļa un skābekļa slodze, kas varētu norādīt uz antropogēno ietekmi un kvēpu daļiņām. Mērena slodze novērojama arī tādiem elementiem kā Si-O-K, kā arī Cl un Na, kas norāda uz daļiņu sajaukšanos un pārklāšanos. Vizuāli daļiņu pārklāšanās novērojama 3.2.attēlā, kurā, pateicoties augstajai SEM izšķirtspējai, var saskatīt daļiņu dimensijas.

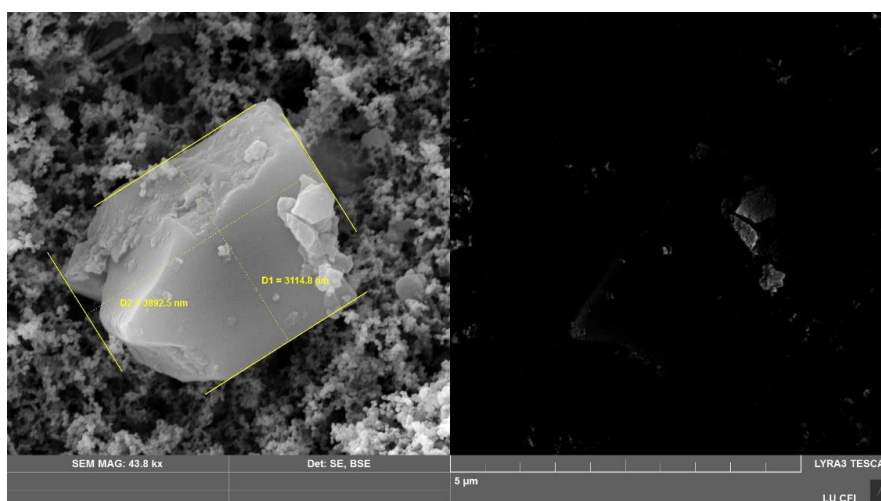
3.1.tabula

Galveno komponentu struktūras matrica

	Galvenās komponentes				
	1	2	3	4	5
	% dispersijas = 18,3	% dispersijas = 15,1	% dispersijas = 13	% dispersijas = 10,3	% dispersijas = 9,3
Ca	0,738		0,476		
Mg	0,694		0,532		
Mo	-0,671		0,405	0,400	
Na	-0,520	0,313	0,462	0,329	
C		0,647	0,334	-0,437	
O	0,543	0,587			
K		0,518			
Cl		0,512		-0,342	-0,414
Si		0,435	-0,525	0,426	
Al				-0,524	0,643
Fe		-0,380		-0,318	-0,466
S			-0,329		0,377

Trešo un ceturto komponenti izšķir molibdēna (Mo) un Na slodze vienā variantā kombinācijā ar Ca, Mg un C, bet otrā ar Si, kas varētu būt izskaidrojams ar Mo sajaukšanos ar viena vai otra veida zemes garozas materiālu. Molibdēna avoti atmosfērā var būt gan dabiskas izcelsmes materiāli, kā iežu un augsnes minerālā daļa, jūras aerosoli un vulkānu izvirdumi, taču

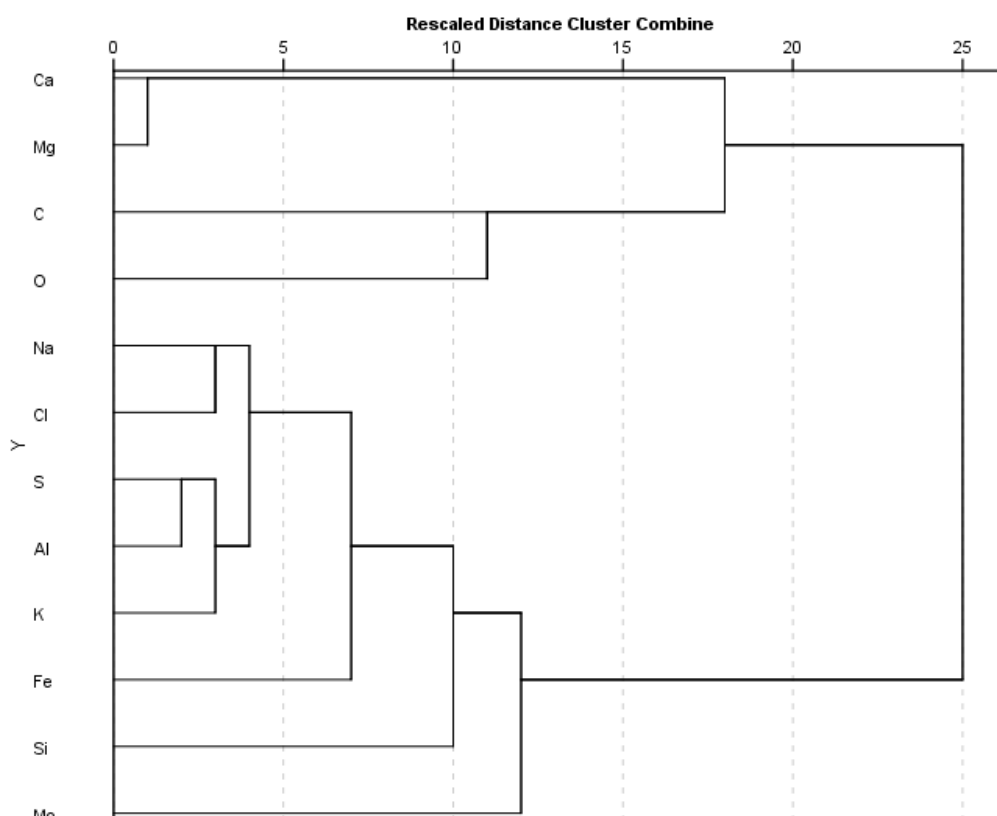
tas raksturīgs vairāk arīdiem un semiarīdiem apgabaliem (Wong et al. 2020). Antropogēni avoti saistīti ar molibdēna rūdas ieguvu, kas Eiropā iespējama Zviedrijas un Norvēģijas teritorijā (Hallberg, Reginiussen 2019). Tā kā paraugu ņemšanas mēnesī valdošie vēji bija ZR (3.pielikums), tad molibdēna koncentrāciju paraugos iespējams saistīt ar pārrobežu piesārņojuma ietekmi. Vēl molibdēna izcelsme atmosfērā saistāma ar tērauda ražošanu (Querol et al. 2007). Rīgā ir vairākas tērauda ražošanas un metāla apstrādes rūpnīcas, kā, piemēram, Rīgas Kuģu būvētava, Rīgas elektromašīnbūves rūpnīca u.c. (Krizbergs 2020). Piekto faktoru raksturo alumīnija korelācija ar sēru, kas varētu liecināt par sekundāro aerosolu veidošanos.



3.2. attēls. Cietās daļiņas SEM attēls, kas iegūts no filtra materiāla 2013.gada 18.jūnijā

Hierarhiskā klāsteranalīze, kurā kā klasificējošais kritērijs izmantots Varda (*Ward*) līdzības princips, apvienojot pazīmes ar minimālajām dispersijām, un Eiklīda attālums (3.3.attēls), apstiprina korelācijas starp dažādiem mainīgajiem, kas novērotas PCA: Ca-Mg cieši korelē savā starpā un ar C-O, kas ļauj ticēt tam, ka minētās daļiņas ir karbonātu minerāls. Tas var būt gan dolomīts $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, gan kalcīts CaCO_3 , arī magnēzīts MgCO_3 . Novērojama saistība arī starp Na-Cl elementiem, kas liecina par sāls klātbūtni. Nātrija hlorīda izcelsme atmosfērā visbiežāk ir dabiskie jūras aerosoli vai antropogēnais ceļu sāls, kas tiek kaisīts sniega un ledus atkausēšanas nolūkos (Kolesar et al. 2018). Tā kā paraugu ievākšanas laiks ir vasaras sezona, tad lielāka iespēja, ka nātrija hlorīda avots ir jūras aerosoli, plašākai interpretācijai trūkst izejas datu. Cieša saistība novērojama arī starp Al-S, kas varētu liecināt par antropogēnu ietekmi – sēra dioksīda oksidēšanos alumīnija oksīda klātbūtnē. Alumīnija oksīds ir plaši sastopama oksīdu klases minerāla – korunda – ķīmiskajā sastāvā (Al_2O_3), bet sēra dioksīds veidojas degvielas sadegšanas procesā. Alumīnija saistība arī ar K-Fe-Si liecina par to, ka minētais minerāls varētu būt arī silikātu klases – kaolinīts $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, muskovīts

$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH},\text{F})_2$, glaukonīts $\text{K}(\text{Fe}^{3+},\text{Al},\text{Fe}^{2+},\text{Mg})_{2-3}(\text{OH})_2[(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, otroklāzs $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ vai mikroklīns $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$.

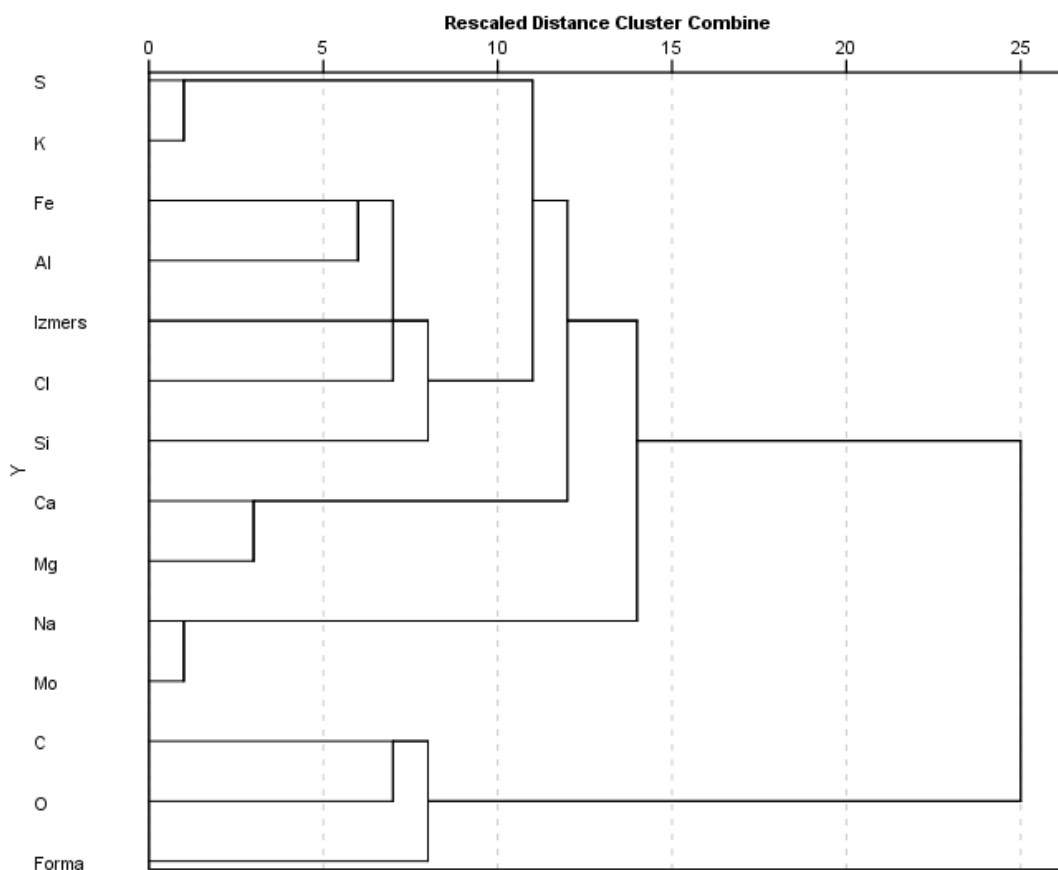


3.3.attēls. Hierarhiskās klāsteranalīzes dendrogramma, kas iegūta pēc Varda (*Ward*) metodes (izdruka no statistiskās datu apstrādes programmatūras IBM SPSS V22.0)

3.2.Cieto daļiņu morfoloģijas analīze

Tika pētīta arī formas un izmēra loma, ķīmisko elementu datu kopai pievienojot datus par daļiņu morfoloģiju. Morfoloģijas analīzi apgrūtināja izejas datu trūkums – dati pieejami 14 paraugiem, kas kopā ar 12 ķīmisko elementu datiem veido datu matricu, kurai tika veikta HCA, izmantojot Varda (*Ward*) metodi un Eiklīda attālumu (3.4.attēls).

Dendrogramma neparāda acīmredzamu cieto daļiņu diferenciāciju, taču novērojams, ka morfoloģiskie parametri atšķir divus klāsterus: (1) izmērs raksturo elementus, kuru iespējamais avots ir augsnes minerālais materiāls vai jūras aerosoli, bet (2) forma – oglekli un skābekli saturošās kvēpu daļiņas. Līdzīgā pētījumā, kurā morfoloģijas analīzei izmantota attēlu apstrādes programmatūra *Image Pro Analyzer 6.3*, bija iespējams izšķirt kvēpu daļiņas no bioloģiskajām daļiņām, kuru ķīmiskais sastāvs ir praktiski vienāds, bet kvēpu daļiņas raksturo gluda sfēriskā forma, bet bioloģiskās - nelīdzena (Genga et al. 2012).



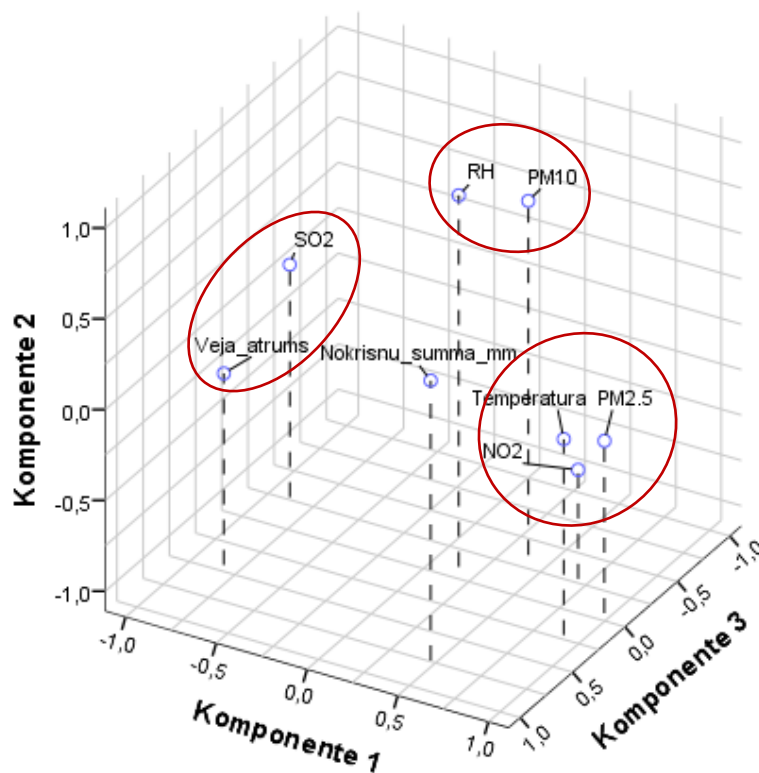
3.4.attēls. Klāsteranalīzes rezultāti daļiņu morfoloģijas analīzei (izdruka no statistiskās datu apstrādes programmatūras IBM SPSS V22.0)

3.3.Meteoroloģisko faktoru ietekmes analīze

Laikapstākļu ietekme uz PM koncentrāciju un gaisa kvalitāti paraugu ievākšanas dienās noteikta, izmantojot PCA, kas veikta izmantojot 8 mainīgos: vēja ātrums, relatīvais mitrums, nokrišņi, temperatūra, PM₁₀, PM_{2,5}, kā arī slāpekļa dioksīds un sēra dioksīds. Pirmās trīs komponentes izskaidro 91% kopējās dispersijas (3.5.attēls).

Novērojama cieša korelācija starp relatīvā mitruma vērtībām un PM₁₀, kas varētu liecināt par to, ka relatīvais mitrums gaisā atstāj ietekmi uz daļiņu izmēra sadalījumu. Pie noteiktas relatīvā mitruma vērtības daļiņas higroskopiski aug un to sastāvā lielu daļu aizņem ūdens molekulas. Novērojumus papildina temperatūras vērtību ciešā korelācija ar PM_{2,5} vērtībām – palielinoties temperatūrai, pastiprinās iztvaikošanas process, kas samazina ne tikai daļiņu izmērus, bet arī to koncentrāciju atmosfērā. Novērojama arī slāpekļa dioksīda korelācija ar PM_{2,5} un temperatūru, liecinot par satiksmes un transportlīdzekļu emisiju ietekmi uz smalko daļiņu koncentrāciju. Dažādi pētījumi gan Eiropā, gan Āzijā norāda (Galindo et al. 2010; Chen et al. 2020), ka daļiņu izmērs Saules radiācijas ietekmē var arī palielināties, fotoķīmisko

reakciju rezultātā veidojot sekundāros aerosolus, līdz ar ko secināms, ka paraugu vākšanas brīdī sekundāro aerosolu veidošanās ar slāpekļa oksīdiem nav bijis dominējošais rupjo daļiņu izcelsmes avots.



3.5.attēls. PM, gaisa kvalitātes un meteoroloģisko datu izvietojums trīs galveno faktoru telpā (izdruka no statistiskās datu apstrādes programmatūras IBM SPSS V22.0)

Vēja ātruma vērtības negatīvi korelē ar PM vērtībām (3.2.tabula), kas ir raksturīgi vasaras sezonai, kad uz ielām ir mazāk resuspendējamā materiāla un temperatūra palielina gaisa masu sajaukšanās augstumu, kas rada labvēlīgus apstākļus daļiņu izkliedei (Lin, Lee 2004). Vēja ātruma pieaugums arī pastiprina iepriekš minēto daļiņu iztvaikošanu.

SO₂ koncentrācija pozitīvi korelē tikai ar vēja ātruma vērtībām ($r=0,625$), liecinot par statistisku SO₂ emisiju avotu vai par tādu novērojumu stacijas konfigurāciju, kas ir ceļā piesārņojuma plūsmas virzienam. Plašākai interpretācijai būtu nepieciešama papildu temporālā gaisa piesārņojuma analīze. Līdzīgs novērojums aprakstīts pētījumā Serbijā (Tasić et al. 2013), kur trīs no novērojumu stacijām uzrādīja negatīvu korelāciju, norādot uz sēra dioksīda izkliedi, palielinoties vēja ātrumam, bet ceturtajā stacijā pozitīva korelācija tika saistīta ar vēja virzienu un to, ka piesārņojums pārvietojas uz novērojumu stacijas pusi. SO₂ koncentrācijas negatīvā korelācija ar PM_{2,5} koncentrāciju un temperatūru papildina iepriekš novēroto korelāciju starp Al-S: SO₂ iesaistās gan fotoķīmiskās, gan nefotoķīmiskās (3.1) reakcijās ar skābekli (vai ozonu), oksidējot SO₂ par SO₃:



Sēra trioksīds tālāk iesaistās reakcijās ar ūdens molekulām, veidojot sērskābi H₂SO₄, kas savukārt izkrīt kā skābie nokrišņi vai reakcijās ar amonjaku vai nātrija hlorīdu viedo sulfātus (Sodhi 2009).

Nokrišņu ietekme uz PM novērojama minimāla, taču netipiski pozitīva. Parasti nokrišņi veicina daļiņu izskalošanos un to koncentrācijas samazināšanos, taču pie zemas nokrišņu intensitātes, daļiņu koncentrācija var arī palielināties higroskopiskās augšanas dēļ (Chen et al. 2020; Liu et al. 2020). Paraugu ievākšanas mēnesī novērotas retas neliela lietus epizodes jeb zema nokrišņu intensitāte, maksimālo diennakts nokrišņu summas vērtību sasniedzot 28.jūnijā – 12,6 mm (4.pielikums). Tomēr apgalvot, ka nokrišņi paraugu vākšanas brīdī veicina daļiņu higroskopisko augšanu nevar, jo nokrišņu epizodes ir bijušas retas un korelāciju matricā var neatspoguļot patieso situāciju.

3.2.tabula

PM, meteoroloģisko un gaisa kvalitātes datu korelāciju matrica (izdruka no statistiskās datu apstrādes programmatūras IBM SPSS V22.0)

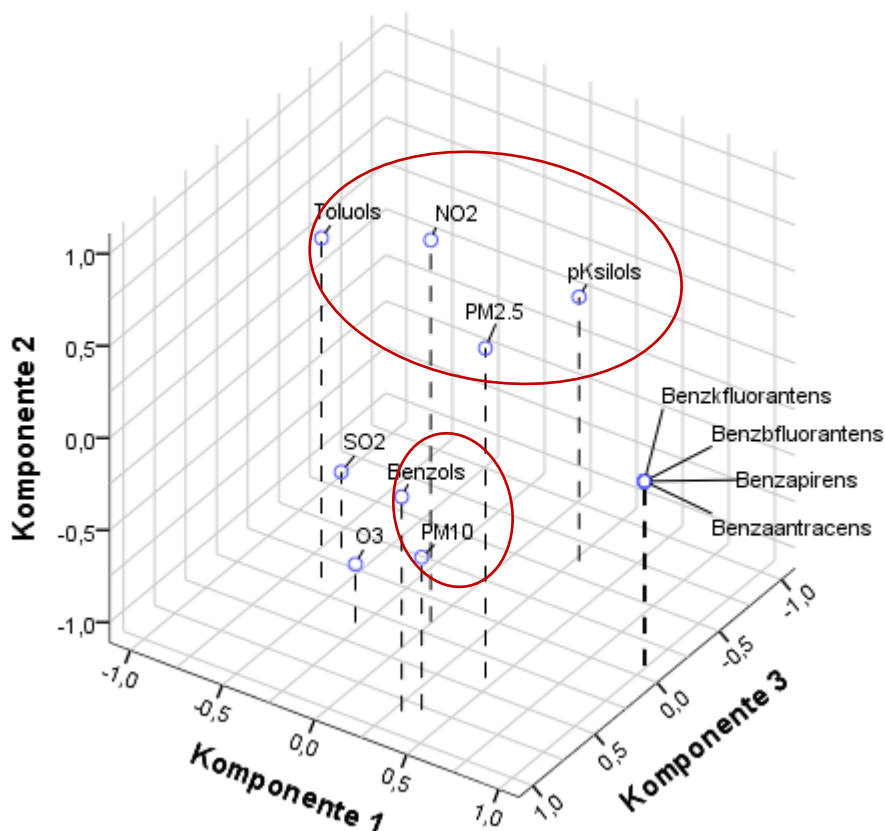
	PM10	PM2,5	Vēja ātrums	Nokrišņi	Temperatūra	RH	NO2	SO2
PM10	1							
PM2,5	,270	1						
Vēja ātrums	-,506**	-,800**	1					
Nokrišņi	,246	,290	-,125	1				
Temperatūra	,288	,911**	-,615**	,523**	1			
RH	,832**	-,047	-,177	,407*	-,009	1		
NO2	-,121	,693**	-,646**	-,055	,488**	-,242	1	
SO2	-,052	-,855**	,625**	-,538**	-,767**	,000	-,648**	1

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

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

3.4. Sēra un slāpekļa oksīdu, ozona un aromātisko ogļūdeņražu ietekmes analīze

Tika veikta PCA, izmantojot 13 mainīgos: PM_{2,5}, PM₁₀, SO₂, NO₂ un O₃, 5 dažādu policiklisko aromātisko ogļūdeņražu (PAH) un 4 monociklisko aromātisko ogļūdeņražu (MAH) koncentrācijas mērījumus. Pirmās trīs komponentes izskaidro 89% kopējās dispersijas (3.6.attēls).



3.6.attēls. PM un gaisa kvalitātes datu izvietojums trīs galveno faktoru telpā (izdruka no statistiskās datu apstrādes programmatūras IBM SPSS V22.0)

Novērojama korelācija starp $PM_{2,5}$, NO_2 , toluolu un p-ksilolu, kas norāda uz transportlīdzekļu izplūdes gāzu emisijām. Ekskluzīva ogļūdeņražu korelācija ar PM norādītu uz iztvaikošanas emisijām, kas rodas transportlīdzekļa motoram atdziestot vai iztvaikojot no degvielas tvertnes degvielas uzpildīšanas laikā (Sodhi 2009). Tā kā LVĢMC policiklisko aromātisko ogļūdeņražu analīzes veic 1-2 reizes mēnesī, tad datu iztrūkuma dēļ, nav iespējams interpretēt PAH ietekmi uz PM koncentrāciju. Tie korelē savā starpā, liecinot par vienādu vai līdzīgu izcelsmi, bet, papildinot analīzi ar transportlīdzekļu plūsmas datiem un samazinot koncentrācijas noteikšanas eksponēcijas laiku, būtu iespējams noteikt atbildīgos transportlīdzekļu veidus par konkrētu ogļūdeņražu emisiju (Truc, Oanh 2007). Benzola un PM_{10} korelācija līdzīgi kā ar $PM_{2,5}$ varētu norādīt uz transportlīdzekļu radītām emisijām. Ozona negatīvā korelācija ar NO_2 papildina iepriekš izteikto pieņēmumu, ka NO_2 neiesaistās fotoķīmiskās reakcijās.

SECINĀJUMI

1. Ar SEM-EDX metodi iegūtas datu kopas statistiskā analīze ir ļāvusi identificēt vairākus cieto daļiņu klāsterus, kurus var iedalīt grupās: karbonātu minerālu daļiņas, alumosilikāti, kvēpi, nātrija hlorīds un metāliskas daļiņas.
2. Ķīmisko elementu, morfoloģijas, meteoroloģisko apstākļu un gaisa kvalitātes datu statistiskā analīze, izmantojot PCA un HCA, ir palīdzējusi interpretēt iegūtos rezultātus un identificēt kopīgus aerosolu izcelsmes avotus – augsnes minerālā daļa, transportlīdzekļi, jūras aerosoli, metalurģija, pārrobežu piesārņojums un sekundāro aerosolu veidošanās.
3. Kā būtiskākie meteoroloģiskie rādītāji, kas ietekmē aerosolu piesārņojuma izplatību, identificēti relatīvais mitrums un temperatūra.
4. SEM-EDX metodes iespējas atmosfēras aerosolu analīzē ierobežo izmantotais filtra materiāls un EDX analīzei izmantotais konduktīvais pārklājums – tas var ietekmēt konkrētu ķīmisko elementu koncentrācijas vērtības, līdz ar ko ietekmēt arī datu statistiskās apstrādes rezultātus.
5. SEM-EDX metodes priekšrocības ir ļoti augstas izšķirtspējas attēls, kuru var izmantot aerosolu morfoloģijas analīzei. Aerosolu morfoloģija ir viens no galvenajiem rādītājiem, kas nosaka cieto daļiņu ietekmi uz veselību.
6. Ar SEM-EDX metodi iegūto aerosolu attēlu morfoloģisko analīzi lielai datu kopai ieteicams veikt ar attēlu apstrādes programmatūru, lai viegli iegūtu datus ne tikai par aerosolu izmēru un formu, bet arī to dimensijām, kas palīdzētu atšķirt, piemēram, kvēpu daļiņas no bioloģiskajām.
7. Ar SEM-EDX metodi ieteicams papildināt pētījumus, kas balstās uz cieto daļiņu temporālās mainības novērtējumu, skatot koncentrācijas, ķīmiskā satura un morfoloģijas analīzi kontekstā ar meteoroloģisko apstākļu ietekmi. Pilnvērtīgai datu apstrādei vēlams vienāds mērījumu ekspozīcijas laiks.

PATEICĪBA

Darba autore izsaka pateicību darba vadītājai Ivetai Šteinbergai par sniegto materiālu darba izstrādei, par zinātniskās literatūras ieteikšanu, par konsultācijām un galvenokārt atbalstu darba tapšanā.

LITERATŪRA UN AVOTI

Publicētie avoti

- Adhikari, R., Henning, S. 2017. Scanning Electron Microscopy, ESEM, and X-ray Microanalysis. *Thomas, S. et al. (eds.) Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*. Amsterdam (etc.), Elsevier, 1-30.
- Aguado, E., Burt, J.E. 2004. *Understanding weather and climate*. 3rd edn. New Jersey, Pearson Education.
- Amaral, S.S., Costa, M.A.M., de Carvalho, J.A., Pinheiro, C. 2015. An overview of particulate matter measurement instruments. *Atmosphere*. 6(9), 1327–1345.
- Balakrishnaiah G., Chakradhar Rao, T., Elijabetthamma, B., Lokeswara Reddy, T., Manjunatha, C., Narasimhulu, K., Raja Obul Reddy, K., Rama Gopal, K., Ramakrishna Reddy R., Shalini, V. 2020. Chemical characterization and source identification of particulate matter at Ballari (15.15°N, 76.93°E), Karnataka over Southern Indian region. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*. 200, 105192.
- Boys, B.L., Cooper, M.J., Hsu, N.C., Yantosca, R.M., Lu, Z., MacDonell, R.J., Martin, R.V., Streets, D.G., van Donkelaar, A., Wang, S.W., Zhang, Q. 2014. Fifteen-year global time series of satellite-derived fine particulate matter. *Environmental Science and Technology*. 48(19), 11109-11118.
- Chen, Z., Chen, D., Zhao, C., Kwan, M., Cai, J., Zhuang, Y., Zhao, B., Wang, X., Chen, B., Yang, J., Li, R., He, B., Gao, B., Wang, K., Xu, B. 2020. Influence of meteorological conditions on PM_{2.5} concentrations across China: A review of methodology and mechanism. *Environment International*. 139, 105558.
- Cooter, E. J., Rea, A., Bruins, R., Schwede, D., Dennis, R. 2013. The role of the atmosphere in the provision of ecosystem services. *Science of The Total Environment*. 448, 197–208.
- Eiropas Parlamenta un Padomes direktīva 2008/50/EK par gaisa kvalitāti un tīrāku gaisu Eiropai. Pieņemts 11.06.2008.
- European Environment Agency. 2020. Air quality in Europe - 2020 report. Sk. 06.05.2021. Pieejams <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2020-report>
- Fuller, G.W., Green, D. 2006. The implications of tapered element oscillating microbalance (TEOM) software configuration on particulate matter measurements in the UK and Europe. *Atmospheric Environment*. 40(29), 5608-5616.
- Galindo, N., Varea, M., Gil-Moltó, J., Yubero, E., Nicolás, J. 2010. The Influence of Meteorology on Particulate Matter Concentrations at an Urban Mediterranean Location. *Water, Air, & Soil Pollution*. 215(1-4), 365–372.

- Genga, A., Baglivi, F., Siciliano, M., Siciliano, T., Tepore, M., 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(2), S3.
- Goodfellow, H., Ingham, D.B., Lehtimäki, M., Perttu-Roiha, L., Sjöholm, P., Torvela, H. 2001. Gas-cleaning technology. *Goodfellow, H. et al. (eds.) Industrial Ventilation Design Guidebook*. San Diego (etc.), Academic Press, 1197–1316.
- Govender, P., Sivakumar, V. 2019. Application of k-means and hierarchical clustering techniques for analysis of air pollution: a review (1980-2019). *Atmospheric Pollution Research*. 11(1), 40-56.
- Hallberg, A., Reginiussen, H. 2019. Mapping of innovation-critical metals and minerals. Geological Survey of Sweden report 2019:20. Sk. 06.05.2021. Pieejams <https://www.sgu.se/globalassets/mineralnaring/mineralinformation/pdac-2021/mapping-of-innovation-critical-metals-and-minerals.pdf>
- Hobbs, P.V., Wallace, J.M. 2006. Atmospheric Chemistry. *Atmospheric Science*. 2nd edn. Amsterdam (etc.), Academic Press, 153–207.
- Husar, R.B. 2011. Satellite-Based Measurement of Atmospheric Aerosols. *Baron, P.A. et al. (eds.) Aerosol Measurement*. 3rd edn. New Jersey, John Wiley & Sons, 667–680.
- Jolliffe, I. T., Cadima, J. 2016. Principal component analysis: a review and recent developments. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 374(2065), 20150202.
- Jonsson, H., Wilson, J.C. 2011. Measurement of Cloud and Aerosol Particles from Aircraft. *Baron, P.A. et al. (eds.) Aerosol Measurement*. 3rd edn. New Jersey, John Wiley & Sons, 655–665.
- Kļaviņš, M., Zaļoksnis, J. 2005. Ekotoksikoloģija. Rīga, LU.
- Kolesar, K. R., Mattson, C. N., Peterson, P. K., May, N. W., Prendergast, R. K., & Pratt, K. A. 2018. Increases in wintertime PM 2.5 sodium and chloride linked to snowfall and road salt application. *Atmospheric Environment*. 177, 195–202.
- Krieger, U.K., Marcolli, C. 2020. Relevance of Particle Morphology for Atmospheric Aerosol Processing. *Trends in Chemistry*. 2(1), 1-3.
- Krieger, U.K., Marcolli, C., Reid, J.P. 2012. Exploring the complexity of aerosol particle properties and processes using single particle techniques. *Chemical Society Reviews*. 41(19), 6631–6662.
- Krizbergs, J. 2020. Metalurģija, metālapstrāde un mašīnbūve Latvijā. Nacionālā enciklopēdija. Sk. 06.05.2021. Pieejams <https://enciklopedija.lv/skirklis/24332-metalur%C4%A3ija,->

met%C4%81lapstr%C4%81de-un-ma%C5%A1%C4%ABnb%C5%ABve-
Latvij%C4%81

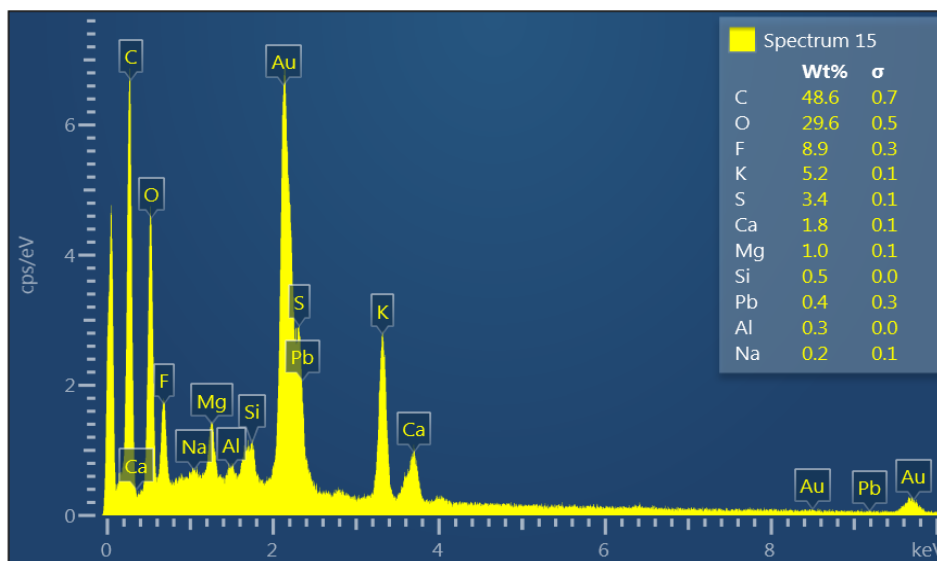
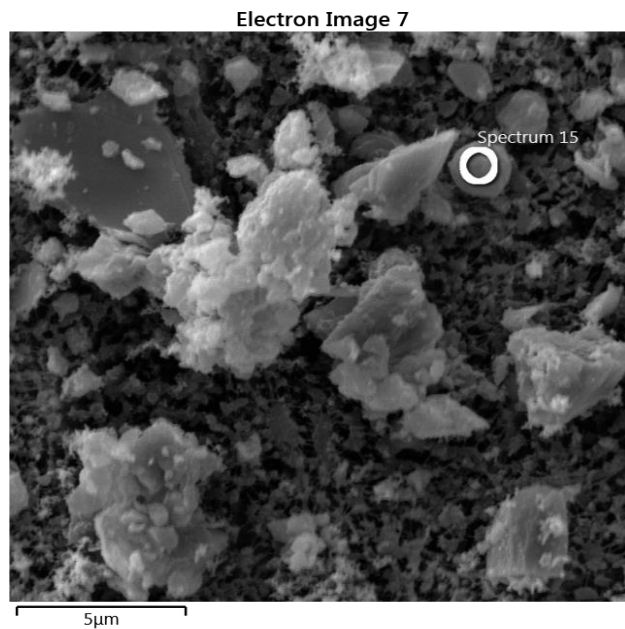
- Latvijas Republikas Veselības ministrija Veselības inspekcija. 2014. *Gaisā suspendēto cieto daļiņu ietekme uz veselību*. Sk. 23.03.2020. Pieejams <http://www.vi.gov.lv/lv/vides-veseliba/gaiss/ara/gaisa-suspendeto-cieto-dalinu-ietekme-uz-veselibu>
- Latvijas Vides, ģeoloģijas un meteoroloģijas centrs. 2014. Atskaite par Valsts monitoringa tīkla izvietojuma pārskatīšanu atbilstoši MK noteikumu Nr.1290 „Noteikumi par gaisa kvalitāti” 14.punktam un 11.pielikuma 4.punktam. Sk. 04.05.2020. Pieejams [https://www.meteo.lv/fs/CKFinderJava/userfiles/files/Vide/Gaiss/Gaisa_kvalitate/Parskat_i/Atskaite_par_Valsts_monitoringa_tikla_izvietojumu_\(2\).pdf](https://www.meteo.lv/fs/CKFinderJava/userfiles/files/Vide/Gaiss/Gaisa_kvalitate/Parskat_i/Atskaite_par_Valsts_monitoringa_tikla_izvietojumu_(2).pdf)
- Lin, J., Lee, L.C. 2004. Characterization of the concentration and distribution of urban submicron (PM1) aerosol particles. *Atmospheric Environment*. 38(3), 469–475.
- Liu, Z., Shen, L., Yan, C., Du, J., Li, Y., Zhao, H. 2020. Analysis of the Influence of Precipitation and Wind on PM2.5 and PM10 in the Atmosphere. *Advances in Meteorology*. 2020 1-13.
- LVĢMC. 2013. Laika apstākļi Latvijā 2013. gadā. Sk.16.05.2021. Pieejams <https://meteo.lv/lapas/laiks/laika-apstaklu-raksturojums/2013/gads/laika-apstakli-latvija-2013-gada/gads-2013-meteo-latviski?id=1876&nid=885>
- McMurry, P.H. 2015. Aerosols: Observations and Measurements. *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*. 2nd edn. Elsevier, 53-65.
- Noteikumi par gaisa kvalitāti. Ministru kabineta noteikumi Nr.1290. Pieņemti 03.11.2009.
- Peters, A. 2011. Ambient Particulate Matter and the Risk for Cardiovascular Disease. *Progress in Cardiovascular Diseases*. 53(5), 327–333.
- Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Artíñano, B., Salvador, P., García Dos Santos, S., Fernández-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M. C., Monfort, E., Gil, J. I., Inza, A., Ortega, L. A., Santamaría, J. M., Zabalza, J. 2007. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment*. Pergamon, 41(34), 7219–7231.
- Satsangi, P.G., Yadav, S. 2014. Characterization of PM_{2.5} by X-ray diffraction and scanning electron microscopy-energy dispersive spectrometer: its relation with different pollution sources. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 11(1), 217–232.
- Sodhi, G.S. 2009. Fundamental Concepts of Environmental Chemistry. 3rd edn. Oxford, Alpha Science International Ltd.

- Tasić, V., Kovačević, R., Milošević, N. 2013. Investigating the Impacts of Winds on SO₂ Concentrations in Bor, Serbia. *Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems*. 1(2), 141-151.
- Truc, V. T. Q., Oanh, N. T. K. 2007. Roadside BTEX and other gaseous air pollutants in relation to emission sources. *Atmospheric Environment*. 41(36), 7685–7697.
- Whalley, J., Zandi, S. 2016. Particulate Matter Sampling Techniques and Data Modelling Methods. *Sallis, P.J. (ed.) Air Quality – Measurement and Modeling*. Croatia, InTech, 29-54.
- Wong, M. Y., Mahowald, N. M., Marino, R., Williams, E. R., Chellam, S., Howarth, R. W. 2020. Natural atmospheric deposition of molybdenum: a global model and implications for tropical forests. *Biogeochemistry*. Springer, 149(2), 159–174.
- World Health Organization. 2006. Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Germany, Druckpartner Moser.

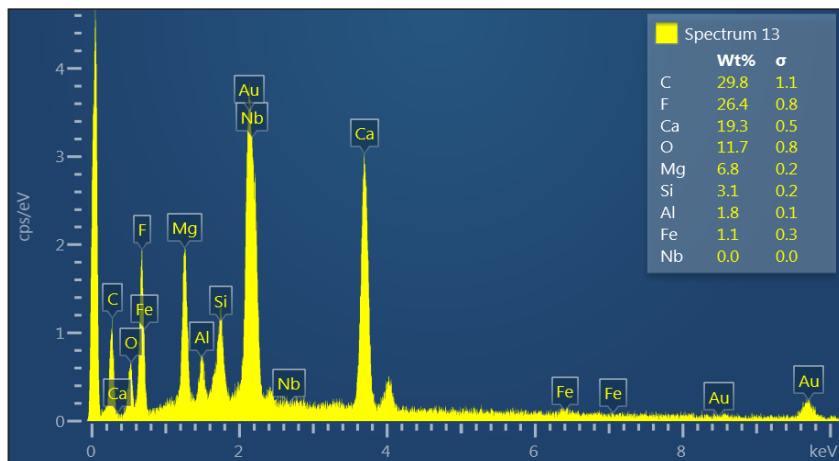
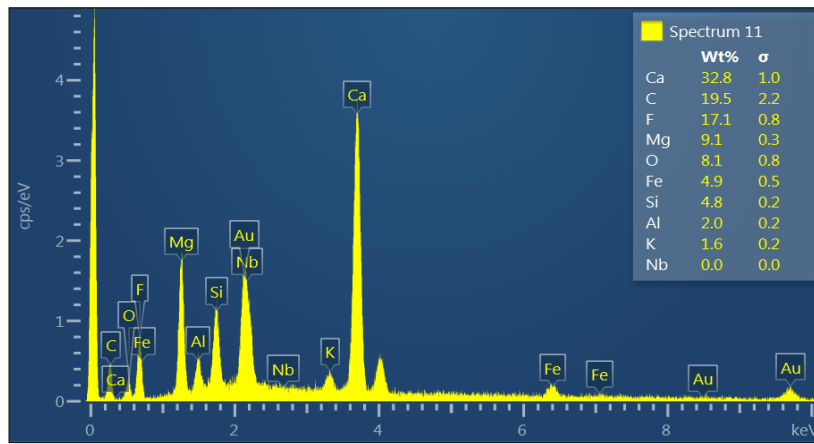
PIELIKUMS

- 1.pielikums* Ar SEM-EDX metodi iegūtu atmosfēras aerosolu attēlu un to ķīmiskā satura analīžu paraugi
- 2.pielikums* Hierarhiskās klāsteranalīzes rezultāti pilnai datu kopai
- 3.pielikums* Vēja virzienu atkārtotības procentos no kopējā gadījumu skaita 2013.gada jūnijā
- 4.pielikums* Diennakts PM_x vidējās koncentrācijas un nokrišņu summas 2013.gada jūnija mēneša profils

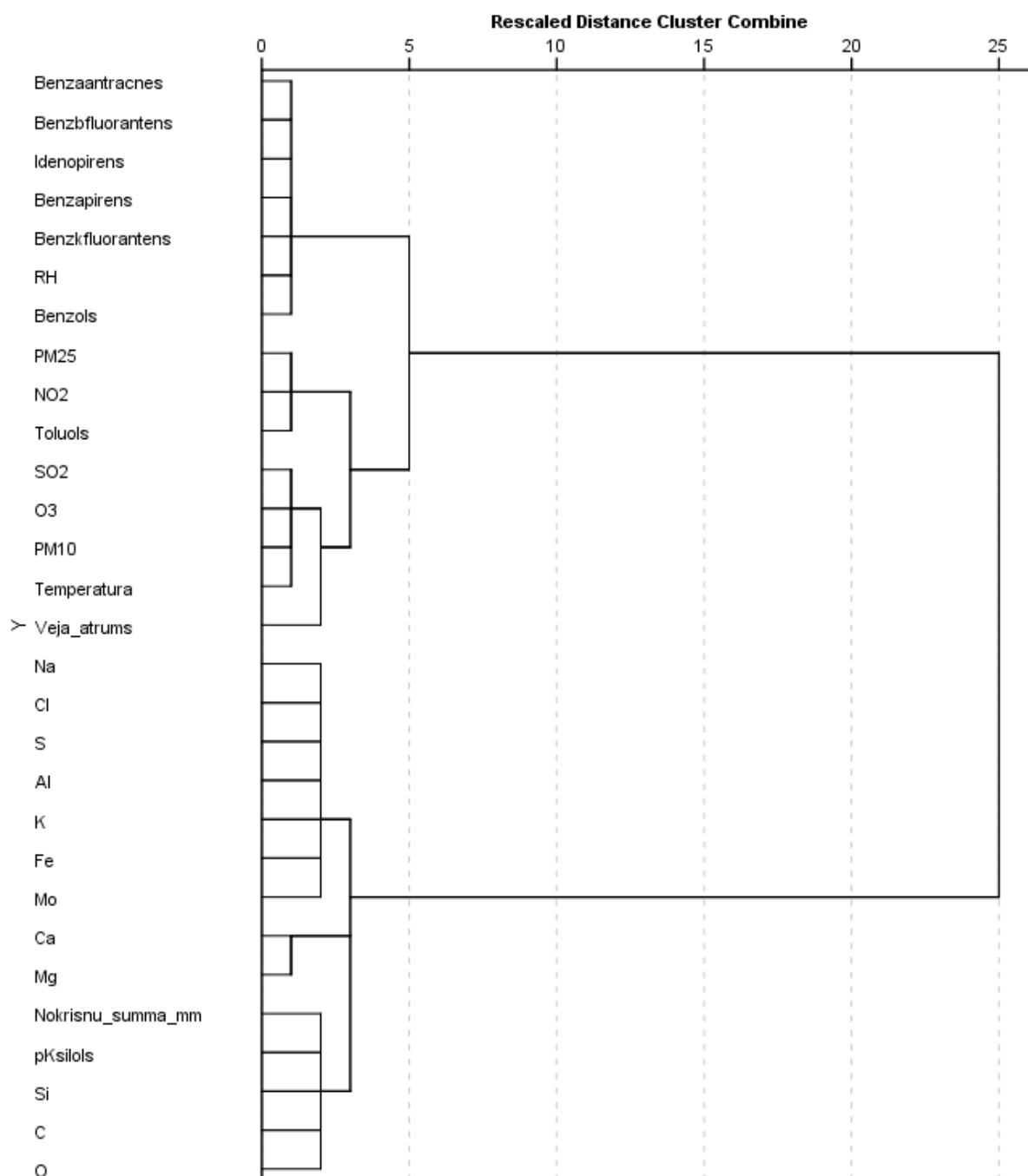
Ar SEM-EDX metodi iegūtu atmosfēras aerosolu attēlu un to ķīmiskā satura analīžu paraugi



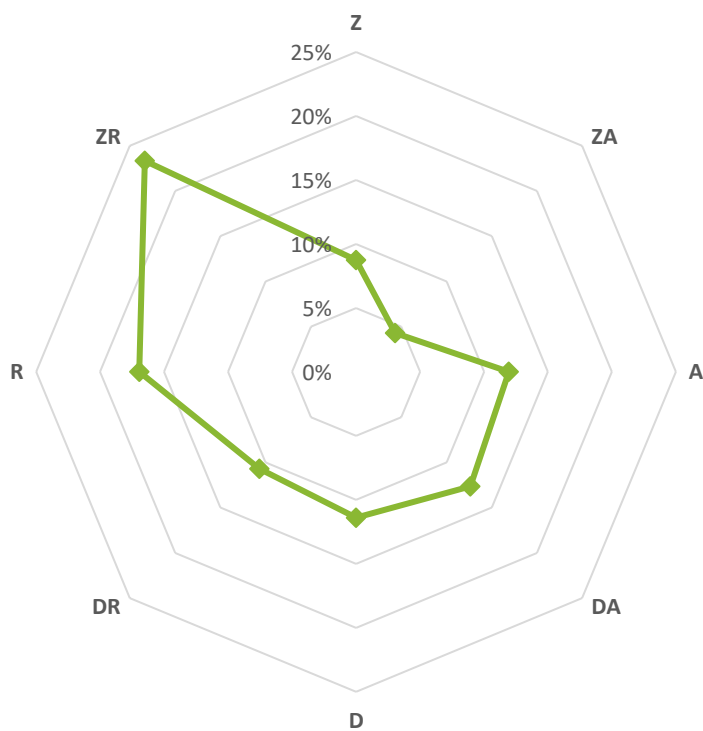
Electron Image 5



Hierarhiskās klāsteranalīzes rezultāti pilnai datu kopai
 (izdruka no statistiskās datu apstrādes programmatūras IBM SPSS V22.0)



Vēja virzienu atkārtšanās procentos no kopējā gadījumu skaita 2013.gada jūnijā
(izstrādājusi autore, izmantojot LVĢMC novērojumu datus)



Diennakts PM_x vidējās koncentrācijas un nokrišņu summas 2013.gada jūnija mēneša profils
(izstrādājusi autore, izmantojot LVĢMC datus)

