



LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĢEOGRĀFIJAS UN ZEMES ZINĀTŅU FAKULTĀTE
VIDES ZINĀTNES NODAĻA

JUDĪTE DIPĀNE

LATVIJAS AUGŠŅU UN ŪDEŅU HUMUSVIELAS UN TO
LOMA VIDI PIESĀRŅOJOŠO VIELU DEGRADĀCIJAS
PROCESOS

Promocijas darbs

doktora grāda iegūšanai ķīmijas nozarē
vides ķīmijas apakšnozarē

Zinātniskais vadītājs: profesors
Dr. habil. ķīm. MĀRIS KĻAVIŅŠ

RĪGA
2007

Promocijas darbs izstrādāts

Latvijas Universitātes Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātē Vides zinātnes nodaļā no 1997.gada līdz 2006.gadam.

Promocijas darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā Fonda atbalstu.

Promocijas darba vadītājs:

Māris Kļaviņš, profesors, Dr.habil. ķīm. (Latvijas Universitāte)

Recenzenti:

Andris Zicmanis, profesors, Dr. Habil. ķīm. (Latvijas Universitāte)

Pēteris Mekšs, asoc. profesors, Dr. ķīm. (Latvijas Universitāte)

Magnuss Vircavs, asoc. profesors, Dr. ķīm. (Latvijas Universitāte)

Promocijas padomes sastāvs:

Viesturs Melecis, asoc. profesors, Dr. biol. – padomes priekšsēdētājs

Gunta Sprinģe, asoc. profesore, Dr. biol. – padomes sekretāre

Māris Kļaviņš, profesors, Dr. habil. ķīm.

Oļģerts Nikodemus, profesors, Dr. ģeogr.

Andris Zicmanis, profesors, Dr. habil. ķīm.

Artūrs Vīksna, profesors, Dr. ķīm.

Viesturs Jansons, profesors, Dr. inž.

Promocijas darbs pieņemts aizstāvēšanai ar LU Vides zinātnes promocijas padomes 2006.gada 21.decembra lēmumu Nr.2/2006.

Promocijas darba atklāta aizstāvēšana notiks LU Vides zinātnes promocijas padomes sēdē 2007.gada 16.martā, Rīgā, Alberta ielā 10, Jāņa un Elfrīdas Rutku auditorijā (313.telpa).

Ar promocijas darbu ir iespējams iepazīties Latvijas Universitātes Zinātniskajā bibliotēkā Rīgā, Kalpaka bulvārī 4 un Latvijas Akadēmiskajā bibliotēkā Rīgā, Lielvārdes ielā 4.

Atsauksmes sūtīt: Gunta Sprinģe, asoc. profesore, Dr. biol., Latvijas Universitātes Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātes Vides zinātnes nodaļa, Raiņa bulvāris 19, LV – 1586, Rīga, tālrun. +371 29403305

Latvijas Universitāte
www.lu.lv

SATURS

IEVADS	5
1. DABISKĀS IZCELSMES ORGANISKĀS VIELAS VIDĒ	9
1.1. HUMUSVIELAS VIDĒ UN TO NOZĪME ORGANISKĀ OGLEKĻA GLOBĀLAJĀ APRITES CIKLĀ	10
1.2. HUMUSVIELU IZDALĪŠANAS UN FRAKCIJĒŠANAS METODES	14
1.2.1. AUGŠŅU UN NOGULUMU HUMUSVIELAS	15
1.2.2. ŪDEŅU HUMUSVIELAS	18
1.3. HUMUSVIELU STRUKTŪRA – IESPĒJAMIE MOLEKULU UZBŪVES MODEĻI ..	21
1.4. HUMUSVIELU RAKSTUROJUMS	27
1.4.1. HUMUSVIELU MOLEKULMASA	28
1.4.2. HUMUSVIELU ELEMENTSASTĀVS UN NOZĪMĪGĀKĀS FUNKCIONĀLĀS GRUPAS	30
1.4.3. HUMUSVIELU SKĀBES-BĀZES ĪPAŠĪBAS	33
1.4.4. HUMUSVIELU KATALĪTISKĀ AKTIVITĀTE	36
2. MATERIĀLI UN METODES	40
2.1. HUMUSVIELU IZDALĪŠANAS UN ATTĪRĪŠANAS METODES	40
2.2. ŪDEŅU ORGANISKO VIELU SATURA RAKSTUROJOŠO PARAMETRU ĶĪMISKĀS ANALĪZES METODES	41
2.3. HUMUSVELU SASTĀVA (UZBŪVES) ANALĪZES METODES	43
2.4. HUMUSVIELU KATALĪTISKĀS AKTIVITĀTES IZPĒTES METODES	44
2.5. DATU APSTRĀDĒ IZMANTOTĀS STATISTISKĀS METODES	47
3. REZULTĀTI UN TO APSPRIEŠANA	49
3.1. HUMUSVIELU RAKSTUROJUMS	49
3.1.1. HUMUSVIELU ELEMENTSASTĀVS UN FUNKCIONĀLO GRUPU SATURS	49
3.1.2. HUMUSVIELU SPEKTRĀLĀ ANALĪZE	59
3.2. HUMUSVIELU SATURS LATVIJAS VIRSZEMES ŪDEŅOS	62
3.3. ORGANISKO VIELU ĪPATNĒJĀ NOTECE UN TO ILGTERMIŅU IZMAIŅAS	64
3.4. HUMUSVIELU KATALĪTISKĀ AKTIVITĀTE	69

3.4.1. HUMUSVIELU KATALĪTISKĀ AKTIVITĀTE KONDENSĀCIJAS REAKCIJĀS	69
3.4.2. HUMUSVIELU KATALĪTISKĀ AKTIVITĀTE p-NITROFENILACETĀTA HIDROLĪZES REAKCIJĀS.....	72
3.4.3. HUMUSVIELU KATALĪTISKĀ AKTIVITĀTE BĀZU NUKLEOFĪLĀS PIEVIENOŠANĀS REAKCIJĀ AR TRIFENILMETĀNA KRĀSVIELĀM	75
3.4.4. HUMUSVIELU KATALĪTISKĀ AKTIVITĀTE 6- NITROBENZIZOKSAZOL-3-KĀRBINSKĀBES DEKARBOKSILĀCIJAS REAKCIJĀS	80
SECINĀJUMI.....	85
LITERATŪRAS SARAĶSTS.....	86

IEVADS

Ūdeņu, augšņu un nogulumu (kūdras, lignīta) organiskās vielas galvenokārt sastāv no humusvielām. Humusvielas (HV) parasti definē kā fizikāli un ķīmiski heterogēnus savienojumus ar plašu krāsu spektru (no dzeltenas līdz melnai) un relatīvi augstu molekulmasu, kuriem vienlaikus piemīt gan alifātisko, gan aromātisko savienojumu īpašības un kuri veidojušies augu atlieku, mikrobu un dzīvnieku sadalīšanas produktu tālākās transformācijas procesa (humifikācijas) rezultātā. Humusvielu struktūru veido fenolkarbonskābes, cukuri, aminoskābes un lignīna atlikumi. Humusvielas iedala pēc to ķīmiskajām īpašībām, izdalīšanas vai frakcionēšanas metodēm. Tradicionālais humusvielu iedalījums balstās uz augsnes HV frakcionēšanu (pēc šķīdības ūdenī): *humīns* ir humusvielu frakcija, kas nešķīst ūdenī; *humīnskābes* ir humusvielu frakcija, kas šķīst ūdenī, ja $\text{pH} > 2$; *fulvoskābes* ir humusvielu frakcija, kas šķīst ūdenī pie jebkura pH (Aiken et al., 1985, Steinberg, 2003). Humusvielu īpašības un sastāvu ietekmē vairāki humifikācijas procesu raksturojošie parametri: materiāla daudzums, kas tiek iesaistīts humifikācijas procesā, humifikācijas procesa ātrums. Tādējādi humusvielu īpašības un sastāvu nosaka to veidošanās avoti un ir tipiskas noteiktam reģionam.

Tradicionāli humusvielas ir pētījuši augsnes zinātnieki, kas lielā mērā ir noteicis to izpētes raksturu. Vēlāk pētījuma rezultāti par humusvielu lomu hlororganisko savienojumu veidošanos (humusvielu oksidatīvās halogēnēšanas procesā, kā arī humusvielu tiešās hlorēšanas produktu veidošanās) dzeramā ūdens sagatavošanā, izmantojot hlorēšanas metodi (Rook, 1974, Yamada et al., 1998, Nikolaou, 2004) parādīja, ka humusvielas būtiski ietekmē arī ūdens vidē noritošos procesus. Humusvielu struktūrā vairākas funkcionālās grupas var veidot kompleksus (piemēram, ar metālu joniem), micellas (piemēram, ar hidrofobām vidi piesārņojošām vielām) (Wershaw, 1986, Perminova et al., 1999, Steinberg et al., 2000). Tādēļ ar HV bagātos ūdeņos metāli galvenokārt atrodas nevis brīvu jonu, bet gan humīnskābju un fulvoskābju sāļu un kompleksu savienojumu veidā. Rezultātā HV būtiski ietekmē metālu (īpaši smago metālu), kā arī dažādu vidi piesārņojošo vielu transportu un likteni vidē (Stevenson, 1985, Kļaviņš, 1997, Baker & Khalili, 2003).

Šobrīd HV netiek uzskatītas par viendabīgām ķīmiskām vielām, tādēļ HV fizikālo (piemēram, gaismas absorbcija) vai ķīmisko īpašību (piemēram, skābes īpašības) raksturojums nedod pilnīgu priekšstatu par humusvielu īpašībām un sastāvu.

Humusvielu izpētē jāvērtē arī HV loma apkārtējā vidē – ietekme un funkcijas vidē noritošajos procesos. Humusvielu lomu vidē raksturo gan to īstermiņa, gan ilgtermiņa ietekmes. Īstermiņa ietekmi raksturo HV loma metālu biokoncentrācijas līmeņa veidošanā un to toksisko īpašību izmaiņās, mijiedarbība ar neorganiskajām vai organiskajām vielām. Ilgtermiņa ietekme parāda HV būtisko ietekmi dabas ūdeņu sastāva veidošanā un organiskā oglekļa globālajā aprites ciklā.

Jāatzīmē, ka, neskatoties uz vairāk nekā divsimt gadu ilgo HV izpētes vēsturi, joprojām nav pilnīgi noskaidroti daudzi jautājumi par humusvielu ķīmiskajām īpašībām, uzbūvi, to veidošanos atkarībā no bioloģisko un ķīmisko procesu rakstura (šeit rodas nepieciešamība HV īpašības pētīt reģionāli), kā arī maz pētītas to praktiskās izmantošanas iespējas. Humusvielu iedarbības mehānisma raksturs ar, piemēram, vidi piesārņojošām vielām, un to ietekmējošie apstākļi ir vēl samērā nepilnīgi apzināti. Mūsdienās īpaši aktuāli ir pētīt un paplašināt humusvielu izmantošanu tādās jomās kā lauksaimniecība, rūpniecība, farmācija un, it īpaši, vides aizsardzība.

Viss iepriekš minētais nosaka **pētījuma aktualitāti**. Mūsu pētījuma pamatā ir Latvijas augšņu, purvu, virszemes ūdeņu, ūdenstilpņu nogulumu humusvielu paraugu iegūšana un to raksturošana. Humusvielu loma vidi piesārņojošo vielu degradācijas procesos raksturota, balstoties uz pētījumiem par humusvielu katalītisko aktivitāti reakcijās, kuras ievērojami paātrina vielas micellārā formā.

Darba mērķis ir veikt Latvijas augšņu, purvu, ūdeņu, ūdenstilpņu, nogulumu humusvielu sastāva izpēti, raksturot to sastāva mainību ietekmējošos procesos. Pētīt izdalīto Latvijas humusvielu lomu vidi piesārņojošo vielu degradācijas procesos.

Darba uzdevumi:

- izdalīt Latvijas augšņu, purvu, virszemes ūdeņu un ūdenstilpņu nogulumu humusvielas;
- analizēt Latvijas augšņu, purvu, ūdeņu un ūdenstilpņu nogulumu humusvielu elementu un funkcionālo grupu sastāvu, molekulasu sadalījumu, skābes – bāzes īpašības, spektrālās īpašības atkarībā no humusvielu veidošanās avotiem;
- pētīt organisko vielu noteci un analizēt to koncentrāciju ilgtermiņu izmaiņa raksturu;
- pētīt humusvielu katalītisko aktivitāti micellārās katalīzes reakcijās.

Darba novitāte. Pētījuma gaitā pierādīta humusvielu īpašību veidošanās atkarībā no to izcelsmes avota, izmantojot no dažādiem Latvijas dabas vides objektiem izdalītās humusvielas. Pētījumā iegūtais organisko vielu noteces raksturojums un to koncentrācijas izmaiņu ilgtermiņa analīze apstiprina gan vidē noritošo procesu, gan antropogēnās slodzes izmaiņu ietekmi uz virszemes ūdeņu kvalitāti. Kinētikas pētījumos pierādīts, ka humusvielas spēj ietekmēt vairāku reakciju ātrumu (kondensācijas, esteru hidrolīzes, bāzu nukleofīlas pievienošanās trifenilmetāna krāsvielām, dekarboksilācijas reakcijās), kuras varētu būt nozīmīgas vidi piesārņojošo vielu degradācijas un transformācijas procesos un kuras katalizē virsmas aktīvās vielas, veidojoties micellām, iespējams, pēc micellārās katalīzes mehānisma.

Darba aprobācija: galvenie darba rezultāti apkopoti 6 publikācijās, par darba rezultātiem sniegti 5 ziņojumi konferencēs, tai skaitā 4 starptautiskās konferencēs, saņemts 1 patents.

Publikācijas zinātniskajos žurnālos:

1. M.Kļaviņš, J.Seržāne, Kr.Babre. Catalytical activity of humic substances in degradation and transformation of xenobiotics: hydrolysis reactions of p-nitrophenyl acetate. *Latv. Ķīm. Ž.*, 1999, 1, 87 – 92.
2. M.Kļaviņš, J.Seržāne, A.Supe. Properties of soil and peat humic substances from Latvia. *Proc. Latv. Acad. Sci., ser. B*, 1999, 53 (5), 249-255.
3. M.Kļaviņš, J.Seržāne, L.Eglīte. Methods for analysis of aquatic humic substances. *Crit. Rev. Analyt. Chem.*, 1999, (29), 187-203.
4. M.Klavins, J.Serzane. Use of humic substances in remediation of contaminated environments. In: Ed. Wise R.A. et al., *Bioremediation of contaminated soils*, M.Dekker, 2000, 217-236.
5. M.Kļaviņš, J.Dipāne, K.Babre. Catalytical activity of humic substances . In: *Proceedings of 10th Interantional Meeting of the International Humic Substances Society*, 2000, Toulouse: IHSS, 425-428
6. M.Kļaviņš, J.Dipāne, K.Babre. Humic substances as catalysts in condensation reactions. *Chemosphere*, 2001, 44, 737 – 742.

Patenti:

1. M.Kļaviņš, J.Seržāne. Humīnskābes iegūšanas metode. LR Patents LV 12570 no 17.05.1999.

Konferenču tēzes:

1. M.Kļaviņš, J.Seržāne. Interaction of humic substances with xenobiotica. Proc.of SECOTOX 99, 1999, Munich, Germany, E6.
2. M.Kļaviņš, J.Seržāne. Humusvielas vidē un to satura un īpašību izmaiņu tendences. Starptautiskā konference EcoBalt-99, 1999, Rīga, 18-19.
3. M.Kļaviņš, J.Seržāne, Kr.Babre. Catalytical activity of humic substances in degradation and transformation of xenobiotics : hydrolysis and condensation reactions. In: Extend abstracts of 7th Nordic Symposium on Humic Substances in Soil and Water, 1999, Kristiansand, Norway, 40-43.
4. K.Babre, M.Kļaviņš, J.Dipāne. Humic substances in transformation of xenobiotica. In: Abstracts of 5th International symposium on environmental contamination in Central and Eastern Europe, Prague, Czech Republic, 2000, 223.
5. Dipāne, J. Latvijas augsnes un ūdeņu humusvielas un to loma vidē noritošos procesos. LU zinātniskās konferences tēzes, 2001, Rīga, 40.

1. DABISKĀS IZCELSMES ORGANISKĀS VIELAS VIDĒ

Organiskās vielas vidē lielā mērā nosaka ne tikai ūdeņu un augsnes īpašības un šajās vidēs noritošos bioloģiskos procesus (Xu & Juma, 1993, Flessa et al., 2000), bet arī ietekmē metālu un citu piesārņojošo vielu plūsmas (Scnitzer & Khan, 1972, Römken & Dolfing, 1998) un to degradācijas un transformācijas raksturu vidē (Lassen, 1995, Steinberg, 2003).

Dabiskās izcelsmes organiskās vielas (cukuri, skābes, karbonilsavienojumi, aminoskābes u.c.) galvenokārt veidojas kā dzīvo organismu darbības produkti vai arī dzīvo organismu sadalīšanās rezultātā. Ūdenī izšķir šādas galvenās organisko vielu formas: suspendētās organiskās vielas, izšķīdušās organiskās vielas, kuras parasti atdala filtrējot caur 0,4-0,6 µm filtru (Kļaviņš, 1997, Chantigny, 2003).

Augstākās dabiskas izcelsmes organisko vielu koncentrācijas konstatējamas purvu ezeru ūdeņos un upēs, kuras no tiem iztek, kā arī produktīvās ūdenstilpēs (eitrofos un hipereitrofos ezeros) (Kļaviņš & Cimdiņš, 2004). Ūdeņos organisko vielu koncentrāciju sezonālās mainības raksturu ietekmē to koncentrācijas atkarība no noteces, kurai pieaugot, palielinās organisko vielu koncentrācija. Līdz ar to tajās sezonās, kurās novērojama noteces palielināšanās, tipiski pieaug organisko vielu koncentrācijas, bet palielinās arī to mainības intensitāte (Kļaviņš & Cimdiņš, 2004). Turpretim augsnēs organisko vielu veidošanos un koncentrāciju būtiski ietekmē augsnes tips, temperatūra, augsnes pH un citi faktori, tai skaitā augsnes izmantošanas veids (McDonnell et al., 2001).

Organisko vielu koncentrācija nepiesārņotā vidē ir daži mikrogrami līdz miligrami litrā, bet piesārņotos ūdeņos to koncentrācija var pieaugt līdz pat 400 miligramiem litrā.

Ievērojamos daudzumos vidē sastopamas humusvielas: tās var sastādīt gandrīz 70% augsnes organiskā oglekļa, ūdeņu humusvielas veido apmēram 50% izšķīdušā organiskā oglekļa savienojumu (IOC) virszemes ūdeņos un apmēram 75% gruntsūdeņos (Malcolm, 1985, Baker & Khalili, 2003). Par galveno organisko vielu grupu un vienu no nozīmīgākajiem vides ingredientiem tiek uzskatītas humusvielas (Scnitzer & Khan, 1972, Gorniak et al., 2002).

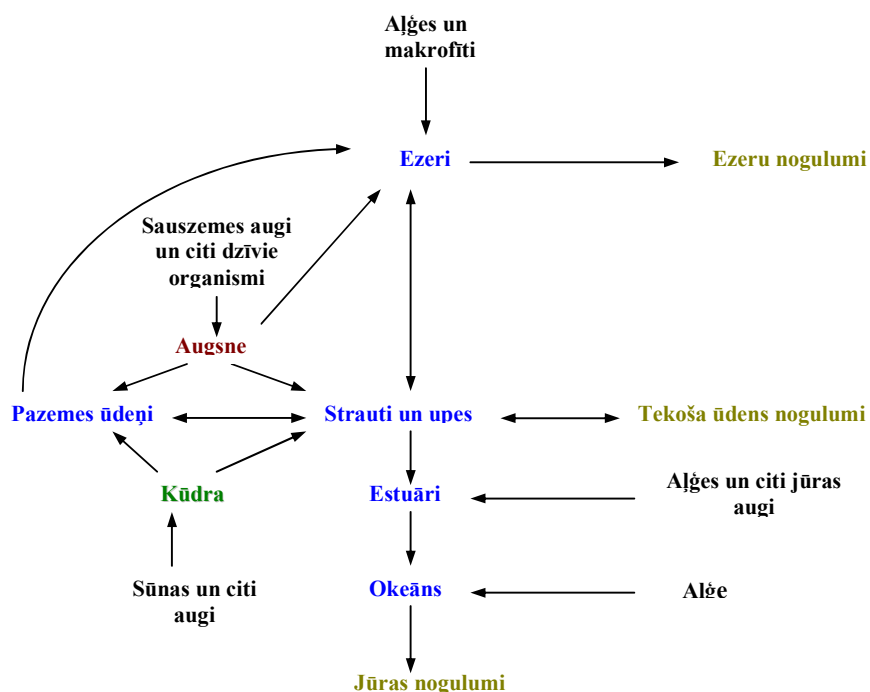
1.1. HUMUSVIELAS VIDĒ UN TO NOZĪME ORGANISKĀ OGLEKĻA GLOBĀLAJĀ APRITES CIKLĀ

Humusvielu (HV) atrašanos un daudzumu vidē nosaka galvenokārt divi faktori:

- humifikācijas process un akumulācija;
- humusvielu spēja pārvietoties no vienas ekosistēmas uz otru un akumulācijas raksturs (Kļaviņš, 1997).

Humifikācijas process pēc apjoma uzskatāms par vienu no nozīmīgākajiem procesiem uz Zemes, kas nodrošina globālo enerģijas un vielu aprites ciklu (Steinberg, 2003). Humifikācija ir ļoti sarežģīts bioķīmisks process (augu un dzīvnieku atlieku sadalīšanās, organisko vielu (OV) mineralizācija, mikroorganismu iedarbība uz organiskajām atliekām), kura rezultātā notiek organisko vielu sadalīšanās, tālāka transformācija un akumulācija kādā no vidēm. Kopumā uzskata, ka humifikācijas procesā pieaug karboksilgrupu koncentrācija organiskajās vielās (Stevenson, 1994), kuras humusvielās nosaka to skābes-bāzes īpašības, katjonu apmaiņu, spēju saistīt metāla jonus. Atkarībā no humifikācijas rakstura, par nozīmīgākajām uzskata augšņu, kūdras un ūdeņu organiskās vielas.

Humusvielu pārvietošanās no vienas ekosistēmas uz otru parādīta 1.1. attēlā un raksturo HV plūsmu ciešo saistību ar ūdeņu plūsmām sauszemē un to noteci uz Pasaules okeānu. Humifikācijas procesā radušās humusvielas, piemēram, kūdrā vai augsnē, tālāk tiek ieskalotas virszemes ūdeņos. Tieši virszemes ūdeņos un jūru piekrastes zonā ir augstākās humusvielu koncentrācijas. Jūrās un, it īpaši, okeānos humusvielu saturs samazinās, ko nosaka pazemināta polikatjonu šķīdība un dažādu jonu koncentrācija ūdenī. Kopumā uzskata, ka jūrās un okeānos humusvielu daudzumu ietekmē fitoplanktons. Protams, būtiska loma humusvielu sedimentācijai nogulumos un tālākam transportam ir suspendētajām daļiņām.



1.1. att. Humusvielu plūsmas dažādās vidēs (Aiken et al., 1985).

Vidi piesārņojošo vielu likteni vidē, to degradāciju un transformāciju ietekmē vesela virkne faktoru, starp kuriem nozīmīga loma ir humusvielu galvenajām īpašībām:

- *izturība pret mikrobu iedarbību* – humusvielu augsto izturību pret bioloģisko degradāciju nosaka minerālu organisko kompleksu veidošanās (Qualls et al., 2003). Minēto iemeslu dēļ humusvielas var sasniegt ievērojamu vecumu. Lai gan atkarībā no noteikšanas metodes humusvielu vecums variē samērā plašās robežās, uzskata, ka humusvielu vecums var sasniegt 6000 un vairāk gadus (Malcolm, 1985, Steinberg, 2003);
- *spēja saistīties ar augsnes un ūdens minerālajiem komponentiem un organiskajiem savienojumiem* (Stevenson 1985, Lassen, 1995, Paolis & Kukkonen, 1997). Ļoti svarīga šī HV īpašība ir pētījumos par augšņu un ūdeņu piesārņojumu un tā migrāciju;
- *spēja saistīties ar metālu joniem* – humusvielās ir augsts tādu funkcionālo grupu saturs, kuras ir spējīgas veidot kompleksus savienojumus ar metālu joniem. Tādēļ ar HV bagātos ūdeņos metāli galvenokārt atrodas nevis

brīvu jonu, bet gan humīnskābju un fulvoskābju sāļu veidā. Līdz ar to HV būtiski ietekmē metālu (īpaši smago metālu) transportu un likteni vidē.

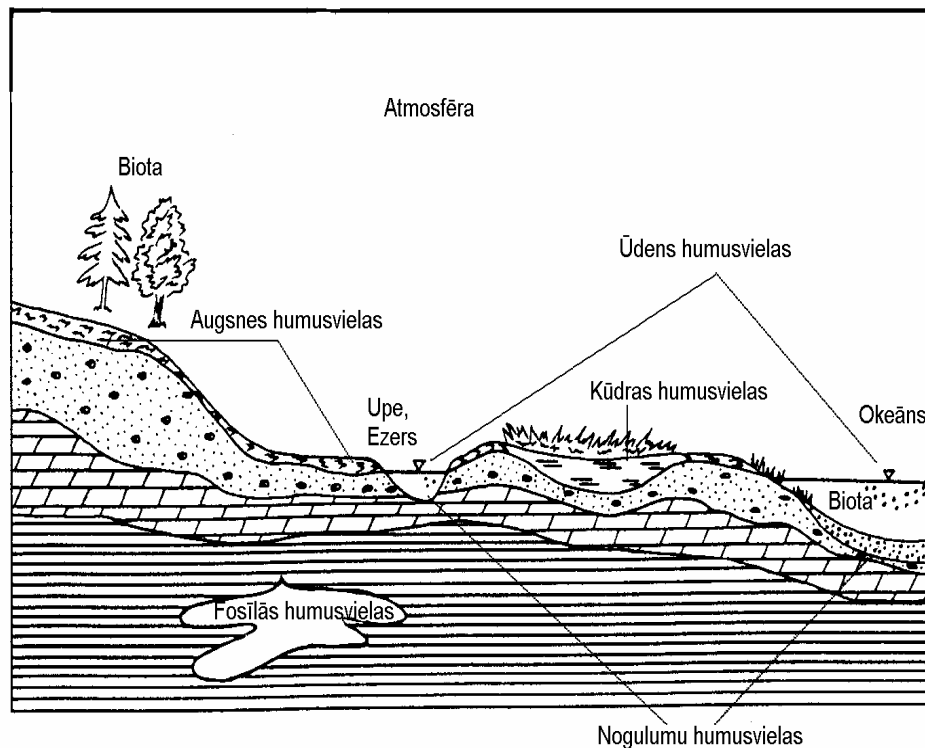
Saistībā ar vides piesārņojuma izpēti īpaši jāuzsver humusvielu spēja veidot stabilus kompleksus ar augšņu vai ūdeņu minerālajiem un organiskajiem komponentiem.

Humusvielas raksturo to funkcijas vidē noritošajos procesos (Orlovs, 1990):

- *akumulatīvā funkcija* – augsnē uzkrājas ar HV saistītie visi galvenie dzīvo organismu barošanās elementi: 90-99% N, ievērojama daļa P un S, kā arī K, Ca, C, Mn, Fe un gandrīz visi mikroelementi;
- *transportējošā funkcija* – to nosaka minerālo un organisko vielu ģeoķīmisko plūsmu veidošanās, īpaši ūdens vidē, kur veidojas noturīgi, bet salīdzinoši viegli šķīstoši HV savienojumi ar metālu joniem, hidroksīdiem, dažām organiskajām vielām un alumosilikātiem;
- *regulējošā funkcija* nosaka daudzus vidē noritošus procesus:
 - augsnes struktūras un fizikālo īpašību veidošanos;
 - līdzsvara uzturēšana jonu apmaiņas reakcijās, skābju-bāzu apmaiņu;
 - augu minerālo komponentu barošanos (regulē minerālo komponentu šķīšanu ūdenī un pieejamību dzīvajiem organismiem);
 - augsnes siltuma režīmu (iespaido spektrālās atstarošanās spējas, augsnes masas siltumietilpību un siltumvadāmību);
 - augsnes ķīmiskā sastāva diferenciacijas procesus;
- *protektorā funkcija* – HV darbojas kā “ģeoķīmiskā barjera”:
 - aizsargā augsni no sausuma un pārlietu liela mitruma;
 - pasargā augsni no erozijas un deflācijas;
 - saglabā augsnes fizikālās īpašības pie antropogēnām slodzēm;
 - mazina toksisko vielu negatīvo iedarbību un aiztur to migrāciju vidē u.c.
- *fizioloģiskā funkcija* – izpaužas galvenokārt kā humusvielu tiešā fizioloģiskā iedarbība uz augiem un mikroorganismiem.

Tātad humusvielu lomu vidē nosaka gan īpašības, gan funkcijas dažādās vidēs noritošajos procesos. Jāņem vērā arī fakts, ka humusvielām ir īpaša nozīme organiskā oglekļa globālajā aprites ciklā, nodrošinot organiskā oglekļa krājumus augsnēs un okeānos. Fotosintēzes procesā atmosfēras oglekļa dioksīds transformējas augu biomasā un mikroorganismu darbības rezultātā strauji sadalās (tiek mineralizēts). Šī plūsma sastāda apmēram 1,7 Gt organiskā oglekļa gadā, kamēr organiskā oglekļa daudzums (biomasa) augu un dzīvnieku biomasā un atmosfērā ir attiecīgi 620 Gt un 720 Gt. Jāatzīmē, ka pēc literatūras datiem (Gleixner et al., 2001) mazāk nekā 1% no augu biomasā saistītā organiskā oglekļa pāriet stabilākos augsnes organiskajos komponentos. Bet tanī pašā laikā litosfērā akumulētā organiskā oglekļa daudzums (1580 Gt) pārsniedz atmosfērā un augu biomasā akumulētā organiskā oglekļa daudzumu.

Humusvielu plūsmas vidē ir cieši saistītas ar ūdens plūsmām vidē, sākot ar atmosfēras nokrišņiem, ūdens plūsmām sauszemē un tā noplūdi uz Pasaules okeānu (1.2. att.). Ūdens plūsmas mehānisms ūdenstīlpēs nosaka humusvielu pārvietošanos no vienas ekosistēmas uz otru un akumulācijas raksturu (McCarthy, 1992).



1.2. att. Humusvielu sastopamība dažādās vidēs (Kļaviņš, 1997).

Pētījumos par humusvielu transportu upju grīvās konstatēts, ka vairāk nekā 50% Pasaules okeānā izšķīdušā organiskā oglekļa veidojas no saldūdens un sauszemes organiskajām vielām (Mantoura & Woodward, 1983). Turpretī no Pasaules okeāna izdalīto humusvielu īpašības norāda, ka to veidošanās avoti ir upju ūdeņi.

Lai labāk izprastu organiskā oglekļa dinamiku saistībā ar ūdeni, svarīgi zināt galvenos HV izcelsmes veidus ūdenstilpnēs un tecēs (Degens, 1982):

- alohtonās izcelsmes – HV, kas ienesta no sauszemes;
- autohtonās izcelsmes – HV, kas veidojušās ūdeņos *in-situ* reakcijās;
- antropogēnās izcelsmes – HV, kas radušās lauksaimniecības, sadzīves un rūpnieciskās darbības rezultātā.

Galvenā nozīme ir pirmajiem diviem HV izcelsmes veidiem – alohtonai un autohtonai (Degens, 1982, Hope et al., 1994) izcelsmei. Tomēr jāatzīmē, ka pēdējās desmitgadēs, pieaugot vides piesārņojumam, būtiska loma ir arī antropogēnajiem avotiem (Apsīte & Kļaviņš, 1997). Savukārt organiskā oglekļa noteci būtiski regulē arī ūdenstilpnēs un tecēs noritošie procesi. Kā galvenie procesi būti minami šādi (Hope et al., 1994):

- organiskā oglekļa veidošanās un plūsmu veidi sateces baseinā;
- organisko vielu (galvenokārt humusvielu) biosintēze ūdens vidēs;
- organiskā oglekļa asimilācijas procesi ūdenstilpnēs un tecēs;
- klimats, ģeoloģiskā uzbūve, reljefs u.c.

1.2. HUMUSVIELU IZDALĪŠANAS UN FRAKCIONĒŠANAS METODES

Humusvielu izdalīšanu apgrūtina tas, ka tās atrodas sarežģīta sastāva vidēs, kurās līdzās HV atrodami identificējama sastāva lielmolekulāri savienojumi (aminoskābes, ogļhidrāti, lipīdi), kā arī tas, ka HV var būt stabili saistītas ar dažādiem vides ingredientiem, piemēram, alumosilikātiem. Sākotnēji humusvielas definēja kā nātrija hidroksīdā (NaOH) šķīstošas vielas, bet, ņemot vērā, ka NaOH šķīst ne tikai humusvielas, izdalīšanas metodes tika papildinātas ar diviem soļiem: humīnskābju izgulsnēšanu pie pH 1 un fulvoskābju adsorbciju uz hidrofoba sorbenta (Swift, 1996). Attīstot organisko vielu izdalīšanas metodes, iespējams iegūtās humusvielas sadalīt

hidrofilās skābēs, hidrofobos neitrālos savienojumos, hidrofilās bāzēs un hidrofilos neitrālos savienojumos (Leenheer, 1981).

Šobrīd ir izstrādātas daudzas HV izdalīšanas un attīrīšanas metodes, bet katrā konkrētajā gadījumā viena metode var būt labāk pielietojama nekā citas, un iegūtos rezultātus līdz ar to ir grūtāk salīdzināt. Tādēļ humusvielu izdalīšanai no dažādām vidēm ir izstrādātas standartmetodes, lai iegūtie rezultāti būtu salīdzināmi. Optimāli HV izdalīšanas metodei no augsnes (līdzīgas prasības tiek izvirzītas arī HV izdalīšanai no citām dabas vidēm) jāatbilst četriem kritērijiem (Stevenson, 1982):

- metode nedrīkst izmainīt izolētā materiāla dabiskās īpašības;
- ekstrahētajām HV jābūt brīvām no neorganiskajiem piemaisījumiem, tādiem kā māla daļiņas un daudzvērtīgie katjoni;
- ekstrahēšanā iegūtās HV frakcijas pārstāv visu molekulu masu rindu;
- metode pielietojama dažādām vidēm.

Nemot vērā, ka HV ir sarežģīts lielmolekulāru savienojumu maisījums, būtisks ir jautājums par HV frakcionēšanu, t.i., atsevišķu savienojumu, jeb, humusvielu gadījumā, savienojumu grupu izdalīšanu ar līdzīgām īpašībām vai līdzīgām atsevišķām īpašībām. Vidē nepastāv striktu robežu starp humusvielām un citiem savienojumiem, jo tās var būt savstarpēji saistītas. Tātad jebkuras frakcionēšanas metodes uzdevums ir atdalīt humusvielas no citiem savienojumiem. Tradicionālās organisko vielu vai polimēru frakcionēšanas metodes nevar pielietot humusvielu hidrofilā rakstura dēļ, bet arī metodēm, ko izmanto daudzfunkcionālo bioloģiski aktīvo savienojumu (piemēram, olbaltumvielu) frakcionēšanai izmantošanas iespējas arī ir ierobežotas.

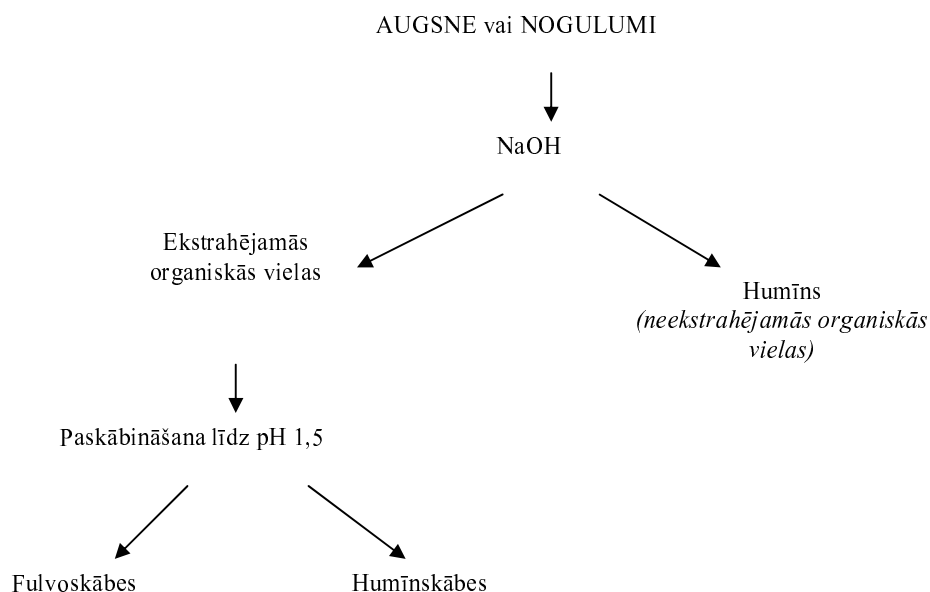
Viena no vienkāršākajām HV frakcionēšanas metodēm ir izgulsnēšana skābā vidē, ko plaši izmanto, lai atdalītu humīnskābes (šķīst ūdenī, ja $\text{pH} > 2$) no fulvoksābēm (šķīst ūdenī pie jebkura pH). Plaši izmanto hromatogrāfiskās metodes, kuras pamatojas uz humusvielu īpašību mijiedarbības ar dažādu tipu sorbentu virsmu.

1.2.1. AUGŠŅU UN NOGULUMU HUMSVIELAS

Galvenā atšķirība starp ūdeņu un augsnes humusvielām ir humīna frakcijas klātbūtne augsnes humusvielās. Tipiski tā ir lielākā organisko viela frakcija un var

ietekmēt HV izdalīšanas stratēģiju. Jāņem vērā, ka ekstrakcija varētu būt mazāk efektīva, ja augsnei ir bāziska reakcija, kas nozīmē humusa un māla daļiņu, daudzvērtīgo katjonu stabilu kompleksu veidošanos.

Tradicionāli HV izdalīšanai izmanto nātrija hidroksīda šķīdumu (1.3. att.) (Kononova, 1966, Schnitzer & Schuppli, 1989).



1.3. att. Augšņu vai nogulumu humusvielu ekstrakcijas un frakcionēšanas shēma.

Tomēr jāņem vērā, ka sārma klātbūtne pārveido iegūto humusvielu īpašības un struktūru, hidrolīzes un oksidēšanās rezultātā (Stevenson, 1982). Tiek rekomendēts HV ekstrahēšanu ar nātrija hidroksīda (NaOH) šķīdumu veikt slāpekļa atmosfērā, kas samazina negatīvās izmaiņas humusā (Anderson & Schoenau, 1993).

Ievērojamas priekšrocības piemīt minerālskābju sāļu, īpaši nātrija pirofosfāta ($\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$) izmantošanai. Šo šķīdumu pielietojuma efektivitāti nosaka veidoto humusvielu sāļu labā šķīdība, lai gan pastāv uzskats, ka HV atrodas sarežģītās formās saistībā ar augsnes minerālo daļu un, pielietojot pirofosfāta vai citus šķīdumus, ekstrakcijas efektivitāte ir zemāka nekā HV ekstrahējot ar sārmiem. Tomēr atsevišķos gadījumos, piemēram, ekstrahējot HV no karbonātiskām augsnēm (Choudri &

Stevenson, 1957) un kūdras augsnēm (Drozdova, 1959), nātrija pirofosfāta pielietojums dod labākus rezultātus.

Humīna izdalīšanai rekomendēts augsni apstrādāt ar sālskābes (HCl), fluorūdeņražskābes (HF) un minēto skābju maisījuma (HCl-HF) šķīdumiem (Choudri & Stevenson, 1957, Kononova, 1966). Tomēr metilizobutilketona (MIBK) metodes (Rice & MacCarthy, 1989) izmantošana atstāj mazāku iespaidu uz organisko vielu ķīmisko struktūru. Saskaņā ar šo metodi pēc nogulumu apstrādes ar MIBK humīns tiek izolēts suspensijas veidā. Tādā veidā tiek samazināta ekstrakcijas procesa ietekme uz izdalītā materiāla īpašībām.

Humusvielu izdalīšanai ir izmantoti arī sintētiskie katjonīti (Bremner & Ho, 1961, Levesque & Schnitzer, 1966) un organiskie šķīdinātāji (Bremner & Lees, 1949). Tomēr ne visi izmantotie pielietojamie šķīdinātāji šim nolūkam ir efektīvi, jo nevar izdalīt pietiekami daudz HV un pēc tam ir nepieciešama to attīrīšana no piemaisījumiem. Tādēļ par labāku ekstrahentu tiek atzīts NaOH, kā arī $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ šķīdums.

Pēc Starptautiskās Humusvielu asociācijas (IHSS) ieteiktās standartizētās metodikas (Schnitzer, 1978, Thurman & Malcolm, 1981) augsnes tiek ekstrahētas ar 0,1 N NaOH, 0,5 N NaOH vai 0,1 N NaOH – 0,1 N $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$. HV izdalīšana un frakcionēšana no ūdenstilpņu nogulumiem praktiski tiek veikta tāpat kā no augsnes, jo abos gadījumos humusvielas tiek izdalītas no cieta pamatmateriāla.

Augsni vai nogulumus ekstrahējot ar NaOH šķīdumu, iegūst:

- augšņu (nogulumu) neekstrahējamās organiskās vielas (OV) jeb ūdenī nešķīstošo humusvielu frakciju (humīnu);
- augšņu (nogulumu) ekstrahējamās organiskās vielas (OV) jeb ūdenī šķīstošās humusvielu frakcijas pie dažādām pH vērtībām.

Humīnskābes iegūst, ekstrahējāmās organiskās vielas paskābinot ar HCl šķīdumu līdz pH 1,5. Humīnskābe izgulsnējas kā tumši brūnas vai melnas krāsas nogulsnes, bet ekstraktā paliek fulvoskābes, kas parasti ir dzeltenā krāsā. Humīnu galvenokārt veido organiskais materiāls, kam ir cieša saistība ar augsnes (nogulumu) minerālo daļu un kuru raksturo liels daudzums kondensētu struktūru (Anderson & Schoenau, 1993).

1.2.2. ŪDEŅU HUMUSVIELAS

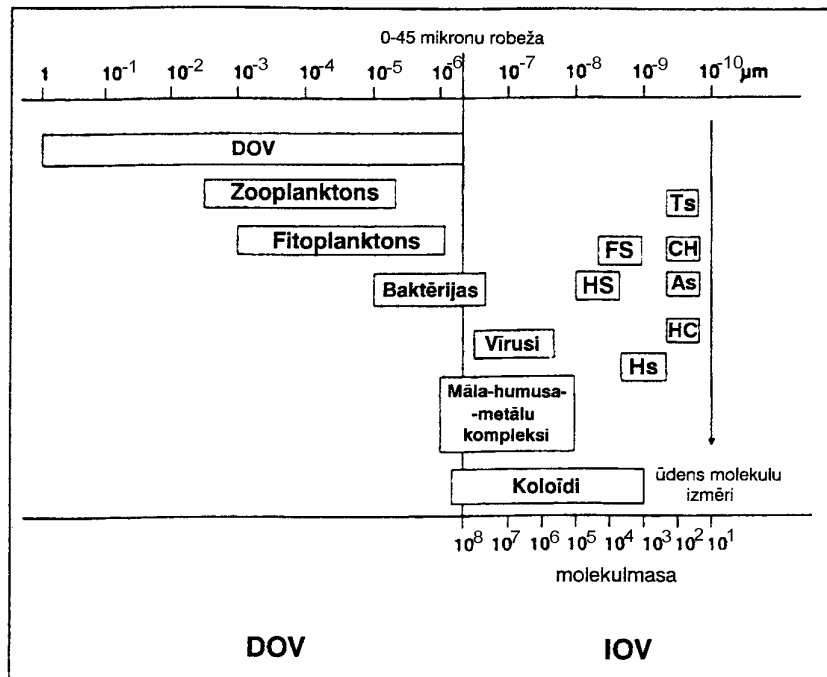
Salīdzinot ar augsni, humusvielu izdalīšana no ūdens ir sarežģītāka procedūra. HV koncentrācijas ūdenī ir nesalīdzināmi mazākas (pat 1-10 mg/l). Tomēr ir iespējams izdalīt HV pat pie zemām organiskā oglekļa koncentrācijām (Kļaviņš, 1997), ņemot vērā, ka ūdeņu humusvielas ir:

- maz gaistošas;
- tām ir augsta molekulmasa;
- molekulā ir skābju funkcionālās grupas un hidrofobs uzbūves bloks;
- spēj veidot nešķīstošus kompleksus ar smagajiem metāliem;
- spēj mijiedarboties ar anjoniem;
- spēj mijiedarboties ar hidrofobām molekulām.

Vienlaicīgi arī jāatceras, ka ūdeņu humusvielas veidojas un pastāv dažādās formās pirms tiek izdalītas. Ar filtrēšanas palīdzību var atdalīt izšķīdušos organiskā oglekļa savienojumus no dzīviem organismiem kā, piemēram, zooplanktona, aļģēm, baktērijām, kā arī no augsnes un augu detritu organiskām vielām. Izšķīdušais organiskais ogleklis nosacīti ir tā organiskā oglekļa daļa, kuru veido molekulas un to agregāti, kuri ir mazāki par 0,45 μm (1.4. att.).

Faktiski ūdeņu HV īpašības arī noteica to izdalīšanas metožu attīstību. Viena no pirmajām metodēm, ko lietoja humusvielu izolēšanā no ūdens, pamatojās uz to, ka ūdeņu HV ir maz gaistošas. Šīs metodes bija ietvaicēšana vakuumā vai arī liofilā žāvēšana (Black & Christman, 1963, Shapiro, 1967). Tās galvenokārt izmantotas galvenokārt HV pētniecības sākumperiodā, kad HV tika izdalītas no purva ūdeņiem. Vēlāk izrādījās, ka no purva ūdens izolētās HV strukturāli bija līdzīgas augsnes HV, un neparādīja būtiskas atšķirības HV struktūrā un īpašībās.

Pateicoties HV spējai veidot stabilus kompleksus ar metālu joniem, humusvielas no ūdens var izolēt *sāļu* veidā, īpaši, ja sāļu šķīdība ir zema (dzelzs, svina, vara fulvāti un humāti) (Berzelius, 1839, Sipos, 1978, Aiken, 1985). Vēlāk šo metodi modificēja, kas ļāva apstrādāt lielus ūdens daudzumus un labāk izolēt humīnskābes, kā arī iegūt fulvoskābes (Kļaviņš, 1997).



1.4. att. Daļiņu, izšķīdušo organisko vielu un oglekļa savienojumi dabas ūdeņos (DOV- daļiņu organiskās vielas, IOV – izšķīdušās organiskās vielas, FS – fulvoskābes, HS – humīnskābes, Ts – tauksābes, CH – ogļhidrāti, As – aminoskābes, HC – ogļūdeņraži, Hs – hidrofilās skābes (Kļaviņš, 1997)).

Humusvielu augstā molekulmasa ir galvenais princips HV izdalīšanas metodē izmantojot ultrafiltrāciju (Wershaw & Aiken, 1985). Šo metodi galvenokārt lieto humusa frakcionēšanai.

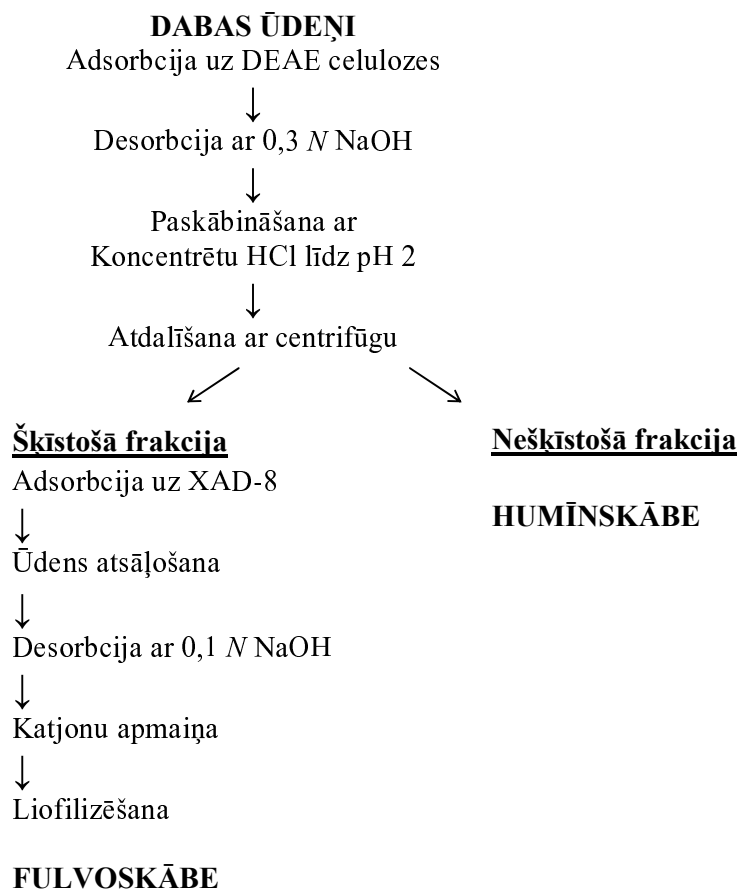
Skābju grupu klātbūtne humusa molekulā un to spēja mijiedarboties ar anjoniem, kā arī hidrofobais uzbūves bloks ļauj HV izdalīt izmantojot *organiskos šķīdinātājus* (Rochus, 1969).

Krass pavērsiens ūdeņu HV pētniecībā notika, kad to izolēšanai sāka pielietot *sorbentus*. Veiksmīgi HV ekstrahēšanā, attīrīšanā un koncentrēšanā tika izmantots sorbents XAD. Šie sorbenti ir makroporaini, nejogēni polimēri materiāli, kurus iegūst stirola (XAD-1, XAD-2, XAD-3) vai akrilskābes ēteru (XAD-7, XAD-8) kopolimerizācijas procesā ar divinilbenzolu. Humusvielu izolēšanu ar XAD polimēriem pirmo reizi lietoja J. Reiljs un D. Teilors (Riley & Taylor, 1969), bet plašāk šī metode pielietota pēc tās modificēšanas (Aiken, 1985).

Metodes, kurās izmanto XAD sorbentus ieteica lietot vairāku iemeslu dēļ:

- vieglāk apstrādāt lielus ūdens daudzumus;
- var frakcionēt iegūtās HV;
- viegli reģenerēt sorbentus;
- sorbenti ir samērā lēti.

Laika gaitā HV izdalīšanai no ūdens ir izmēģināti dažādi XAD sorbenti. Pašlaik no šīs grupas visbiežāk lieto XAD-8 sorbentu (Thurman & Malcolm, 1981). Šī ir standartizētā metodika paraugu iegūšanai, kā arī apstrādājot lielus ūdens daudzumus (1.5.att.).



1.5. att. Humusvielas izolēšana un frakcionēšana no dabas ūdeņiem izmantojot XAD-8 un DEAE sorbentus (Kļaviņš, 1997).

Metodes būtība ir tāda, ka ūdens paraugs pirms apstrādes tiek filtrēts caur 0,45 μm filtru, tad paskābināts ar HCl līdz pH 2 un filtrēts caur kolonnu ar XAD-8 sveķiem. Adsorbētās HV tiek skalotas, lai atdalītu neorganiskās un zemmmolekulārās skābes un

eluētas no kolonnas ar NaOH. Tālāk, izmantojot tradicionālo atdalīšanas metodi pie pH 2, ūdeņu humusvielas tiek izolētas, sadalot humusvielas HS un FS frakcijās (HS izkrīt nogulsnēs, bet FS paliek šķīdumā). Lai gan šī izolēšanas metode ir diezgan laikietilpīga, to izmanto visbiežāk.

Jāatzīmē, ka pēdējā laikā humusvielu izolēšanai no ūdens rekomendē lietot polimērus: Dowex A-7, Lewatit MP-500, dažādus Sephadex jonītus (DEAE-Sephadex) un DEAE celulozi (diethylaminoethylceluloze). XAD un DEAE sorbenti (1.5. att.) tiek izmantoti HV izolēšanā, apstrādājot lielus ūdens daudzumus, pat ja humusa koncentrācijas ir niecīgas (Aiken 1985, Kļaviņš 1997). Jāatzīmē, ka izmantojot DEAE sorbentus, mazāk tiek pārveidots ūdens HV dabiskais sastāvs (Hejzals et al., 1994). Darba gaita ir līdzīga kā metodei, kurā par sorbentu izmanto XAD-8.

1.3. HUMUSVIELU STRUKTŪRA – IESPĒJAMIE MOLEKULU UZBŪVES MODEĻI

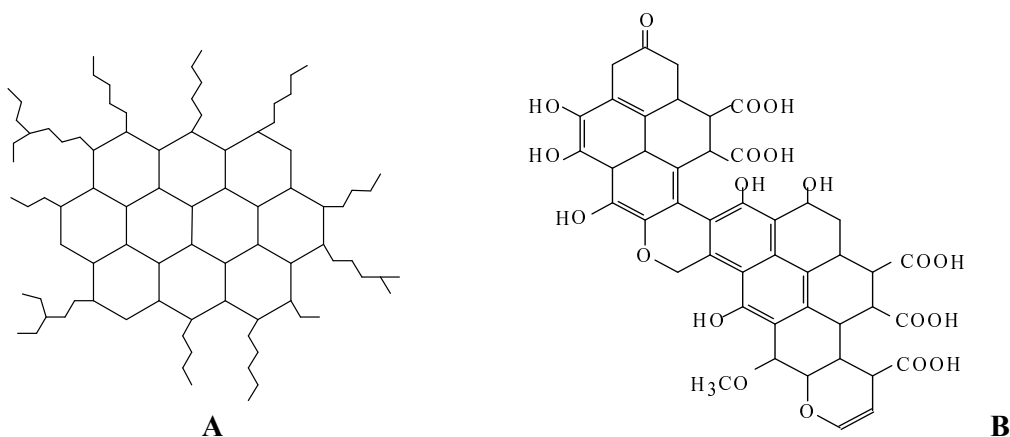
Joprojām pastāvot atšķirīgām teorijām par humusvielu veidošanos ir akceptēts vienots uzskats, ka humusvielas ir lielmolekulāri savienojumi (>700 dal), kuras satur karbonskābes, fenolu hidroksilgrupas un aromātiskās funkcionālās grupas (Qualls et al., 2003).

Attīstoties jaunām pētniecības metodēm un apkopojot pieredzi par humusvielu veidošanos un lomu vidē vēsturiski ir mainījušies arī priekšstati par HV molekulas uzbūvi. Runājot par HV molekulu modeļiem parasti neizdala ūdens, augsnes un kūdras humusvielas, bet gan definē atšķirīgās pieejas humusvielu struktūras noteikšanai:

- *teorētiskā* – humusvielu molekulu raksturošanai izmanto atsevišķus HV raksturlielumus: elementsastāvu, spektrālās īpašības, skābes-bāzes īpašības, esošos HV molekulu uzbūves modeļus;
- *degradācijas* - pamatojas uz zem molekulāro savienojumu analīzi, kurus iegūst sadalot humusvielas. Iegūtos datus izmanto HV modeļu izveidošanai;
- *nedegradācijas* - pamatojas uz analīzes metodēm, kuras minimāli iespaido humusvielu oriģinālo struktūru;

- *vides analīzes* - attīsta humusvielu struktūru modeļus pamatojoties uz pētījumiem par HV lomu apkārtējā vidē.

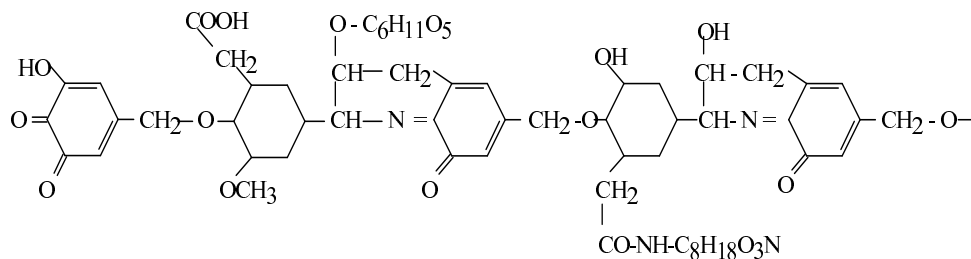
Ņemot vērā to, ka ilgu laiku nebija vienotas koncepcijas par standartizētām HV paraugu iegūšanas metodēm, aprakstītie HV struktūras modeļi bija principiāli atšķirīgi. Pirmos HV struktūru modeļus izstrādāja pamatojoties uz tā laika priekšstatiem par augsnes humusa struktūru un izmantojot samērā trūcīgo informāciju par pētāmo materiālu. Humusvielu pirmie uzbūves modeļi, kuri parādīja HV nozīmi organiskā materiāla transformēšanā un to iespējamo lomu ogļu, naftas un citu fosilo kurināmo veidošanā, tika attēloti kā telpiskas struktūras, kuras veidoja kondensēti aromātiskie gredzeni ar alifātiskām sānu virknēm – karboksilgrupām un hidroksilgrupām (Fuchs, 1930, Kasatockhin, 1951) (1.6.att.).



**1.6. att. Humīnskābes hipotētiskā struktūra : (A) (Kasatockhin, 1951)
(B) (Fuchs, 1930).**

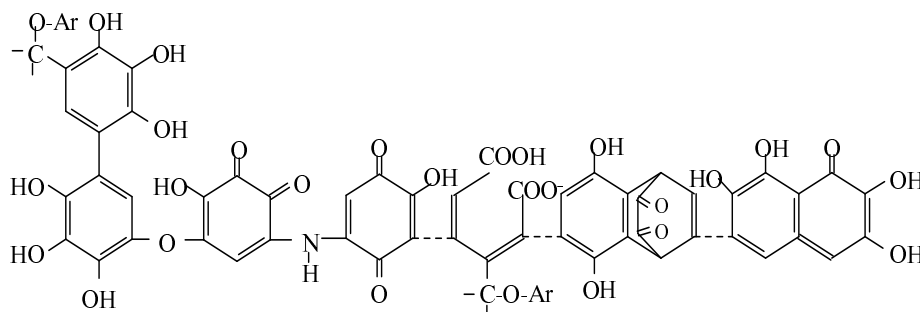
Atšķirīga pieeja, kura pamatojās uz humusvielu daudzveidīgajām īpašībām balstījās uz dažādu struktūrelementu (kondensētu hinoīdālu struktūru, lignīnu, karboksilgrupu u. c.) grupēšanu (Dragunov et al., 1948). Šajā modelī (1.7. att.) apvienoja pieejamos datus par humusvielu un zemmmolekulāro savienojumu pamatīpašībām.

Lai gan Dragunova izstrādātais modelis balstījās uz teorētiskiem pieņēmumiem, vairākas atziņas eksperimentāli apstiprinājās 90.-tajos gados. Dragunova modelis sastāv no kondensētām hinoīdgrupu struktūrām (kondensācija notiek caur aminogrupām), lignīnu struktūrvienībām un karboksilgrupām. Šo modeli iespējams izmantot HV raksturošanai, jo tas atspoguļo humusvielu pamatīpašības, ļauj paredzēt HV lomu un īpašības apkārtējā vidē.



1.7. att. Humīnskābes hipotētiskā struktūra (Dragunov, 1948).

Flaiga (Flaig, 1960) (1.8. att.) piedāvātā HV molekulas struktūra tika balstīta uz zināšanām par lignīna struktūru 60.-tajos gados. Šajos modeļos ir apzināta hinoīdgrupu nozīme.



1.8. att. Hipotētiskā humīnskābes struktūra (Flaig, 1960).

Kļūdaina datu interpretācija un būtiskas informācijas trūkums par humusvielu struktūru noteica tīri teorētisku HV modeļu izveidošanu, kas galvenokārt izpaudās kā zināmu ideju brīva kombinācija, piemēram, Kleinhempela modelis (Kleinhempel, 1970).

Būtisku pavērsienu humusvielu īpašību izpētē izraisīja HV makromolekulu degradēšanas metodes izmantošana. Šo metodoloģiju plaši izmanto arī šodien.

Humusvielu sadalīšanai izmanto oksidēšanu, reducēšanu, hidrolīzi un termisko degradēšanu (pirolīzi). Galvenie etapi HV degradācijas analīzē ir:

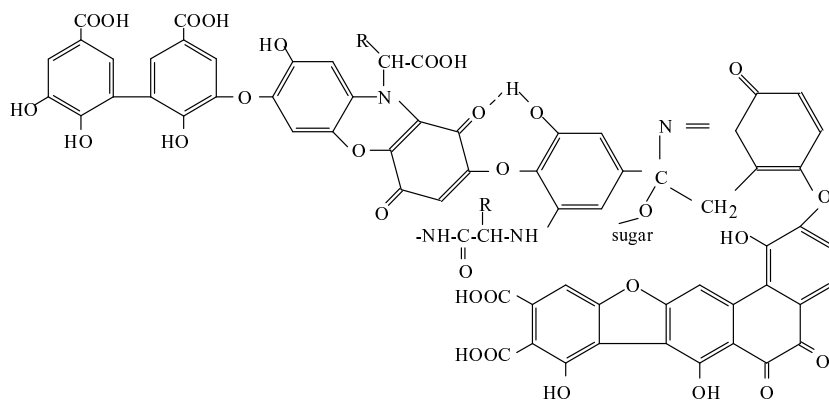
- izdalītā humusvielas parauga attīrīšana;
- priekšapstrāde, lai aizsargātu pret oksidēšanu labilās HV struktūras;
- humusvielu degradācija;
- degradācijas produktu izdalīšana;
- Degradācijas produktu frakcionēšana, identificēšana un kvantitatīvā analīze.

Tomēr, ņemot vērā HV izteikti heterogēno dabu, iespējams noteikt tikai daļu humusvielu struktūrvienību degradācijas produktu maisījumā, un šī metode nedod tik labus rezultātus kā analizējot citas biomolekulas (nukleīnskābes, lignīnus).

Humusvielu struktūras analīzei izmanto arī nedegradācijas metodes: ultravioleto spektru analīzi (UV-Vis), infrasarkanā spektru analīzi (IR), elektronu paramagnētisko rezonansi (EPR), kodolmagnētisko rezonansi, rentgenstruktūru analīzi, elektronmikroskopiju, elektrondifrakciju, viskozitātes un virsmas spraiguma noteikšanu, dažādas metodes molekulmasas noteikšanai (piemēram, gelfiltrāciju), titrimetrijas metodes u.c. Pēdējā laikā šīm metodēm ir bijusi noteicošā loma humusvielu struktūras noteikšanā. Piemēram, izmantojot infrasarkanā spektru analīzi, var noteikt saišu tipus humusvielas molekulā un ar elektronu paramagnētiskās rezonanses metodi – atšķirt grupas, kuras satur brīvos radikāļus.

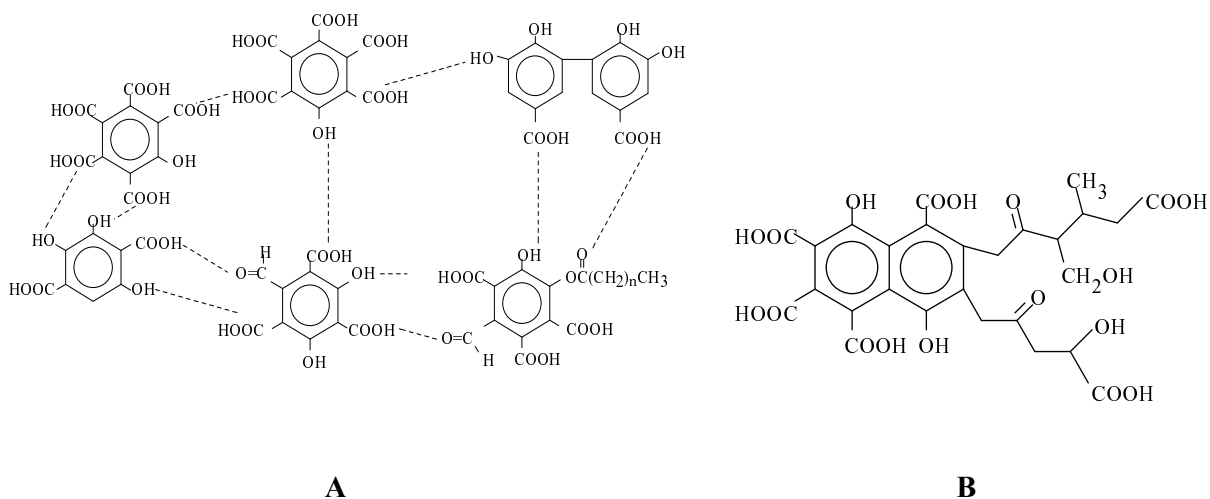
Tomēr neviena no šīm metodēm nedod visu informāciju, kura nepieciešama humusvielu struktūras noteikšanai. Tādēļ, lai izveidotu humusvielu molekulu uzbūves modeļus nepieciešams izmantot vairākas metodes. Līdz ar to jaunākās humusvielu struktūras koncepcijas pamatojas uz detalizētāku izpratni par HV lomu vidē un neuzskata tās par viendabīgām ķīmiskām vielām (Stevenson, 1982) (1.9. att.).

Šobrīd dominējošais uzskats ir tāds, ka humīnskābes molekulu veido polimēras dabas šūnas, kuru galvenajā struktūrā ietilpst divas vai trīs hidroksilgrupas saturoši fenolu aromātiskie gredzeni ar -O-, -CH₂-, -NH-, -N=, -S- u.c. grupu saitēm, kā arī slāpekļa savienojumi cikliskās formās un peptīdu ķēdēs. Šajā modelī N parādās visās struktūrās (Stevenson, 1982).



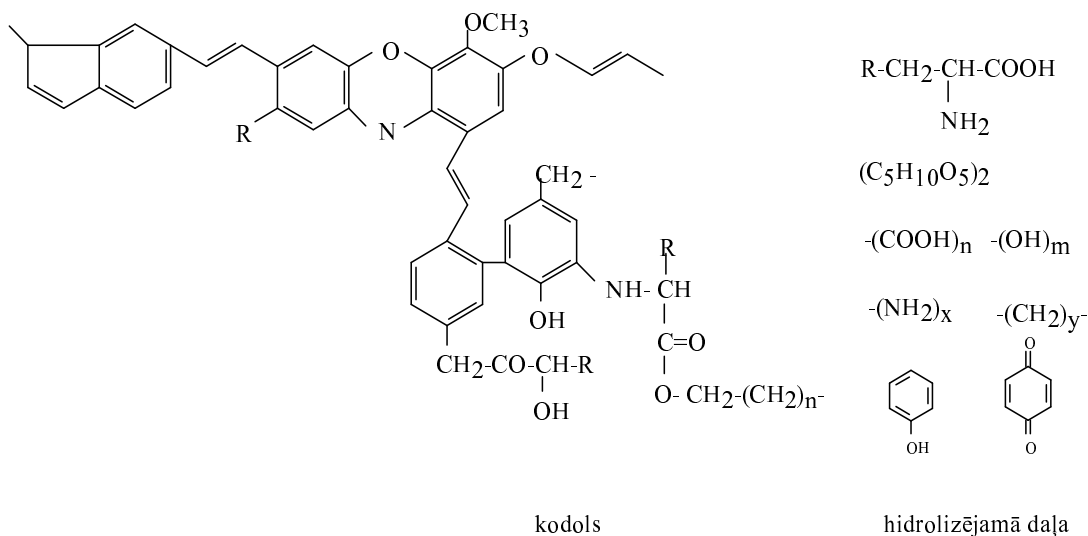
1.9. att. Humīnskābes hipotētiskā struktūra (Stevenson, 1982).

Attiecībā uz fulvoskābju (FS) molekulu uzbūvi arī pastāv vairāki atšķirīgi uzskati, piemēram, ka tās veido fenol- un benzokarbonskābes, kuras kopā satur ūdeņraža saites, veidojot stabilas polimēra struktūras (Schnitzer & Khan, 1972) (1.10. att. A), bet savukārt cita pieeja parāda FS molekulas struktūrā aromātiskos un alifātiskos komponentus, kas aizstāj skābekli saturošās funkcionālās grupas (Buffle, 1977) (1.10. att. B). Abos modeļos dominē COOH funkcionālās grupas (Stevenson, 1985).



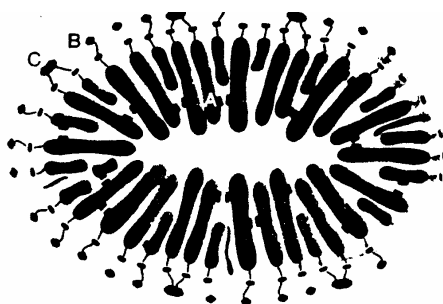
1.10. att. Fulvoskābes hipotētiskā struktūra : (A) (Schnitzer & Khan, 1972); (B) (Buffle, 1977).

Fulvoskābes molekulai ir mazāk izteiktas aromātiskās struktūras nekā humīnskābes molekulai, jo tā satur mazāk C un vairāk H. Tādēļ FS ir vāji izteikts kodols (aromātisko ogļūdeņražu kodols) un tās vairāk satur alifātiskās sānu virknes (Orlovs, 1990) (1.11.att.).



1.11. att. Humīnskābes hipotētiskā struktūra (Orlovs, , 1990).

Struktūru modeļi, kuros humusvielas tiek aprakstītas kā membrānu vai micellu kopums, fizikālās un ķīmiskās īpašības vairāk nosaka struktūrā esošo molekulu un funkcionālo grupu savstarpējā mijiedarbība nevis atsevišķu komponentu īpašības. (Wershaw, 1990) (1.12. att). Līdz ar to netiek izmantots tradicionālais HV iedalījums humīnskābēs, fulvoskābēs un humīna daļā.



1.12. att. Humusvielu micellas shematisks attēls : A – amfifilā molekula; B – vienvērtīgs katjons; C – divvērtīgs katjons (Wershaw, 1990).

Humusvielu struktūrā karboksilgrupas saistītas ar hidrofobām vai mazāk polārām funkcionālām grupām, tādēļ HV agregātu sastāvdaļas ir amfifilas. Amfifilās molekulas pārsniedzot kritisko koncentrāciju spontāni veido sakārtotus agregātus (micellu vai membrānu struktūras), kuras sastāv no daudz hidrofobākām molekulas daļām, bet to virsmu galvenokārt veido polāras grupas, piemēram, karbonskābju funkcionālās grupas. Pētot humusvielu virsmas aktīvās īpašības (Guetzloff and Rice, 1994) un pirēna

fluorescences dzēšanos (Engbretson & von Wandruszka, 1994) ir iegūti rezultāti, kas apstiprina humusvielu micellu formu eksistenci.

Micellās struktūrvienībām ir būtiska brīvības pakāpe un tās ir vāji saistītas savā starpā, t.i., agregāti ir saistīti ar ūdeņraža saitēm vai Van der Vālsa spēku mijiedarbības rezultātā. Līdz ar to micelārās struktūras var disociēt sārmu klātbūtnē (tas izskaidro sārmu šķīdumu spēju ekstrahēt humusvielas) un mijiedarboties ar cietām virsmām (HV micellas disociē gēlhromatogrāfijas laikā).

Koncepcija par jaunu fāžu veidošanos ļauj apskatīt HV fizikālās un ķīmiskās īpašības, kuras nosaka to mijiedarbības raksturu ar organiskajām un neorganiskajām vielām dabas vidē. Turklāt humusvielu frakciju analīze parādīja būtiskas atšķirības starp humusvielu dabu cietā stāvoklī un šķīdumā. Dažādu humusvielu frakciju īpašību izpēte dod iespēju aprakstīt tādu ģeoķīmiskos procesus, kā organisko koloīdu agregātu veidošanos, organisko vielu struktūras izmaiņas transformācijas laikā, humusvielu un antropogēnas izcelsmes organisko vielu savstarpējo mijiedarbību.

Kā jau iepriekš minēts, pašreizējās humusvielu struktūras noteikšanas koncepcijas balstās uz izpratni par HV lomu apkārtējā vidē un neuzskata HV par viendabīgām ķīmiskām vielām. Tomēr joprojām nav izstrādāta teorija, kas atbildētu uz visiem jautājumiem. Jāatzīst, ka šobrīd ar humusvielu struktūru tiek apzīmētas arī tās HV daļas, kas neatbilst noteiktu grupu, piemēram, proteīnu/peptīdu vai lipīdu definīcijām. Iespējams, ka pieeju veidot humusvielu molekulas uzbūvi pamatojoties uz ķīmiskās un pirolītiskās deģrādācijas produktu datu kombinēšana ar datiem, kas iegūti veicot kodolmagnētisko rezonansi aizstās cita: proti, ka humusvielas ir augu sastāvdaļu, mikroorganismu un to mikrobiālās sadalīšanās produktu gandrīz viendabīgi maisījumi (Burdon, 2001). Tādējādi pilnīgas HV struktūras definīcijas izveidošana ir viena no vissvarīgākajām humusvielu ķīmijas problēmām.

1.4. HUMUSVIELU RAKSTUROJUMS

Nemot vērā faktu, ka humusvielas nav viendabīgas ķīmiskas vielas (Aiken et al., 1985), tās nevar aprakstīt kā precīzi definētas struktūras vai pēc noteiktām funkcijām vidēm. Parasti humusvielas raksturo pēc to vispārīgajiem parametriem: molekulmasas sadalījuma, elementsastāva un dažādu funkcionālo grupu klātbūtnes, spektrālajām īpašībām, skābes-bāzes īpašībām u.c.

1.4.1. HUMUSVIELU MOLEKULMASA

Humusvielu molekulmasa un daļiņu izmēri ir nozīmīgs lielums to fizikālo un ķīmisko īpašību raksturošanā. Humusvielu molekulmasa (M) svārstās no 500 līdz 100000 daltonu, tomēr bieži tās veido koloīdas un suspendētas daļiņas. Attiecību starp vidējo aritmētisko molekulmasu (M_w) un vidējo aritmētisko molekulu skaitu ar noteiktu masu (M_n) izmanto, lai raksturotu humusvielu molekulu masas sadalījuma viendabīgumu. Raksturīgi, ka gan augsnes, gan ūdens fulvoskābju molekulmasa ir tipiski zemāka (attiecīgi 1000 - 30 000 dal un 500 - 2000 dal) nekā humīnskābēm (augsnēs: 10 000 – 100000 dal, ūdeņū: 2000 – 5000) (Paul & Clark, 1989) (1.1. tab.).

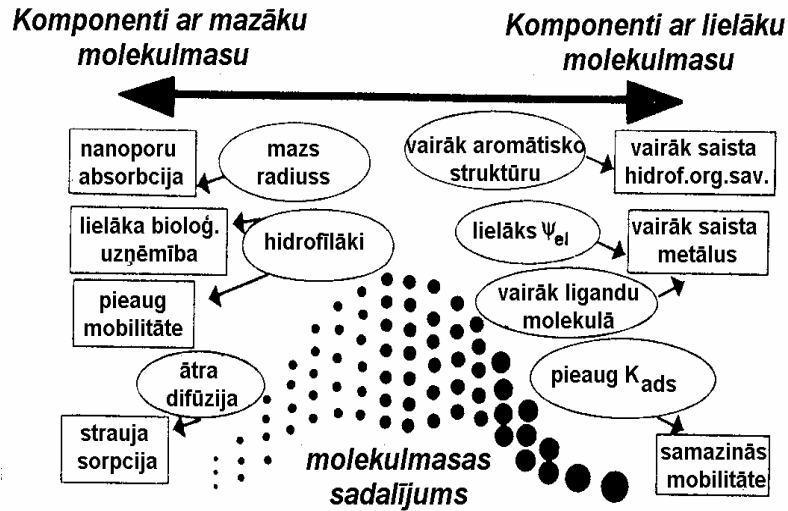
Iespējams, ka tieši HV molekulu izmērs nosaka HV lomu smago metālu īpašības (piemēram, toksiskums) un likteni vidē, kā arī hidroforu piesārņotāju šķīdību un adsorbciju, dezinfekcijas blakusproduktu (DBP) veidošanos u.c. (Cabaniss et al., 2000).

1.1. tabula.

Dažādu humīnskābju un fulvoskābju molekulmasas (Kļaviņš 1997).

Humusvielas	M_n	M_w	M_w/M_n
<i>Fulvoskābes</i>			
Pazemes ūdeņos	<1250	<1850	1,2-1,4
Virszemes ūdeņos	860-2200	1340-2200	1,5-1,7
<i>Humīnskābes</i>			
Virszemes ūdeņos	1600-4600	3100-8500	1,8-6,4
Augsnēs	700-100 000	1000-120 000	

Faktiski pastāv noteiktas likumsakarības starp humusvielu molekulmasu un organisko vielu (daļiņu) īpašībām un reakcijas spējām (1.13.att.). Acīmredzot savienojumi ar zemu molekulmasu ir ar mazāku izmēru, tādēļ var iekļūt porās, kurās makromolekulas nespēj. Pēc molekulas izmēra mazāki savienojumi ir ar augstāku difūzijas koeficientu, tādējādi to adsorbcija ir ātrāka.



1.13. att. Sakarība starp molekulmasu un organisko vielu (daļiņu) īpašībām (Cabanis et al., 2000).

Salīdzinot savienojumus ar līdzīgu struktūru, savienojumi ar mazāka izmēra molekulām labāk šķīst ūdenī, tos daudz vairāk saista dzīvie organismi un tie raksturojas ar augstu mobilitāti apkārtējā vidē.

Gluži pretēji ir savienojumi ar lielu molekulmasu – tie mazāk šķīst ūdenī, un tiem piemīt liela brīvā adsorbcijas enerģija. Pēc izmēra lielākām molekulām ir lielāks elektrostatisks lauks un vairāk iespēju veidot saites ar metāliem, tās satur vairāk aromātisko oglekli – vairāk saista hidrofobos savienojumus.

Tradicionāli humusvielu molekulmasas un molekulu izmēra noteikšanai izmanto vairākas metodes: gēlfiltrāciju, augstas izšķiršanas spējas hromatogrāfiju, tvaika spiediena osmometriju, plūsmas lauka frakcionēšanu, ultracentrifugēšanu, ultrafiltrāciju, viskozimetriju, elektronmikroskopiju un citas. Tomēr jāievēro, ka, atkarībā no humusvielu izolēšanas un analīzes metodes, iegūtie dati par HV molekulmasu atšķiras. Tas lielā mērā izskaidrojams ar humusvielu polifunkcionālītāti un sarežģīto struktūru. Zemākas molekulmasas parasti tiek noteiktas izmantojot metodes, kurās tiek novērtēts kopējais daļiņu skaits šķīdumā. Turpretī metodes, kurās analizē daļiņu skaitu vai tilpumu šķīdumā biežāk uzrāda lielākas molekulmasas. Tas ir īpaši jāņem vērā novērtējot iespējamo humusvielu sadalīšanu frakcijās, ko var panākt mainot pH, jonu spēku, pievienojot organiskos šķīdinātājus u.c. (Schnitzer, 1978). Līdz ar to nozīmīgus rezultātus var iegūt tikai pēc rūpīgas sākotnējo datu apstrādes un

izvērtēšanas, kā arī vairāku neatkarīgu metožu izmantošanas un rūpīgas standarta paraugu izvēles.

Joprojām nav noskaidrots mijiedarbības raksturs starp apkārtējās vides faktoriem un humusvielu molekulmasu. Tomēr, izmantojot pieejamo informāciju, var secināt, ka HV molekulmasa pieaug palielinoties to koncentrācijai (izņemot brūno ūdeņu HV – distrofiem ezeriem). Humusvielu molekulmasas parasti pieaug šādi: eitrofi ūdeņi > pazemes ūdeņi > distrofi ūdeņi > oligotrofi ūdeņi. Raksturojot klimatisko faktoru ietekmi var secināt, ka siltāka klimata reģionos humusvielu molekulmasas ir zemākas (Kļaviņš, 1997).

1.4.2. HUMUSVIELU ELEMENSASTĀVS UN NOZĪMĪGĀKĀS FUNKCIONĀLĀS GRUPAS

Humusvielu (HV) elementsastāvs ir daudz pētīts un ilgu laiku tā analīze bija viena no galvenajām metodēm HV aprakstīšanā. Joprojām datus par HV elementsastāvu izmanto, lai raksturotu HV struktūru un pamatelementu daudzumu. Piemēram, elementu attiecība C/H parāda alifātisko struktūru humusvielās, C/O – aromātiskās struktūras, N/O – ļauj novērtēt slāpekli saturošo savienojumu daudzumu. Tomēr izmantojot dažādas metodes HV elementsastāva noteikšanā ne visi dati ir salīdzināmi. HV pamatelementu sastāvs ir maz mainīgs (Kononova, 1966, Orlovs, 1990). Pamatojoties uz samērā ilgo pieredzi humusvielu elementsastāva izpētē, var diezgan precīzi raksturot HV. Humīnskābes (HS) un fulvoskābes (FS) elementsastāvu 98-100% veido: C, H, O, N, S un P (neieskaitot pelnu saturu) (Varanini & Pinto, 1995). Humīnskābes satur 50-60% C, 30-35% O, 4-6% H, 2-4% N, bet fulvoskābes raksturo mazāks C (40-50%) un lielāks O (~40%) saturs salīdzinot ar humīnskābēm (1.2. tab.).

1.2. tabula.

Humīnskābju un fulvoskābju elementsastāvs (Kļaviņš, 1997).

Humusvielas	C %	H %	N %	S %	O %	Pelni %
Humīnskābes	56,4	5,5	4,1	1,1	32,9	0,9
Fulvoskābes	49,5	4,5	0,8	0,3	44,9	2,4

Humusvielu sastāvā ietilpst vesela virkne mikroelementu, bet tikai dažiem elementiem, piemēram, C, H un O (Ziechmann, 1994) (1.3.tab.), kā arī atsevišķām funkcionālajām grupām, piemēram, COOH, OH ir būtiska loma HV uzbūves veidošanā (Schnitzer & Khan, 1972).

1.3. tabula.

Humusvielu elementsastāvs un tā mainības intervāli (Ziechmann, 1994).

Ķīmiskie elementi	Vidējās vērtības (%)	Novirzes (%)
C	54	± 3
O	44	± 4
H	4,5	2
N	2,7	2,6

Analizējot HV elementsastāvu ir konstatētas noteiktas atšķirības starp fulvoskābēm un humīnskābēm (1.4.tab.). Piemēram, kopējā karboksilgrupu koncentrācija fulvoskābēs ir lielāka nekā humīnskābēs. Gandrīz visi skābekļa atomi, kas veido fulvoskābes, ietilpst galveno funkcionālo grupu sastāvā (COOH, OH, C=O), bet humīnskābēm raksturīgs, ka skābekļa attiecība parādās kodola uzbūves struktūrās (Stevenson, 1985).

1.4. tabula.

Humīnskābju un fulvoskābju funkcionālo grupu vidējās vērtības (mmol/g) (Schnitzer&Khan, 1972).

Funkcionālās grupas	Humīnskābe	Fulvoskābe
Kopējais skābums	6,7	10,3
COOH	3,6	8,2
Fenolu OH	3,9	3,0
Spirtu OH	2,6	6,1
Karbonilgrupas (C=O)	2,9	2,7
Metoksigrupas (OCH ₃)	0,6	0,8

Atšķirīgs ir arī elementu un funkcionālo grupu sadalījums starp dažādas izcelsmes humusvielām (1.5. tab., 1.6.tab.). Ūdeņu HV satur ievērojami vairāk C, bet mazāk O, ja salīdzina ar augsnes humusvielām. Turklāt C/N attiecība ūdens fulvoskābēm (45-55 : 1) un humīnskābēm (18-30 : 1) ir ievērojami lielāka nekā augšņu FS (vidēji 20 : 1) un HS (vidēji 10 : 1), kā arī ūdenstilpņu nogulumu HV (Senesi, 1993). Ūdeņu HV ir raksturīgs daudz mazāk N salīdzinot ar HV no augsnēm un nogulumiem. Arī fenolu OH grupu saturs ir ievērojami mazāks ūdens HV nekā augsnes HV.

1.5. tabula.

Ūdens un augsnes humusvielu elementsastāva vidējās vērtības (Senesi, 1993).

Paraugs	Humus- vielas	C %	H %	O %	N %	P %	S %	Pelni %
Augsnes	FS	48,0	4,5	45,0	1,0	-	0,4	1,2
	HS	56,0	4,5	37,0	1,6	-	0,3	2,4
Ezera ūdens	FS	52,0	5,2	39,0	1,3	0,1	1,0	5,0
Pazemes ūdens	FS	59,7	5,9	31,6	0,9	0,3	0,6	1,2
	HS	62,1	4,9	23,5	3,2	0,5	1,0	5,1
Jūras ūdens	FS	50,0	6,8	36,4	6,4	-	0,5	3,4
Upes ūdens	FS	51,9	5,0	40,3	1,1	0,2	0,6	1,5
	HS	50,5	4,7	39,6	2,0	-	-	5,0
Pārmitro vietu ūdens	FS	51,0	4,3	40,2	0,7	0,2	0,4	2,0
	HS	51,2	4,4	40,9	0,6	0,1	0,6	2,0

1.6. tabula.

Ūdens un augsnes humusvielu galveno funkcionālo grupu sastāva vidējās vērtības (Senesi, 1993).

Paraugs	Humusvielas	Karboksilgrupas (mmol/g)	Fenolu grupas (mmol/g)
Augsnes	FS	5,2-11,2	0,3-5,7
	HS	1,5-5,7	2,1-5,7
Ezera ūdens	FS	5,5-6,2	0,3-0,5
Pazemes ūdens	FS	5,1-5,5	1,4-1,6
Jūras ūdens	FS	5,5	-
Upes ūdens	FS	5,5-6,0	1,5
	HS	4,0-4,5	2,0
Pārmitro vietu ūdens	FS	5,0-5,5	2,5
	HS	4,0-4,5	2,5

Kopumā uzskata, ka augsnes HS un FS ir atšķirīgas gan pēc elementsastāva, gan pēc molekulmasas (Schnitzer, 1978). Skābekli saturošo funkcionālo grupu

koncentrācija tipiski ir augstāka fulvoskābēs (Schnitzer & Khan, 1972), bet humīnskābes satur garākas taukskābju virknes.

Humusvielu elemensastāva vērtības variē samērā plašās robežās, ko, acīmredzot, nosaka vairāki faktori: HV izcelsmes avots, humifikācijas process, kā arī izmantotās metodes HV paraugu izdalīšanai un analīzei.

1.4.3. HUMUSVIELU SKĀBES-BĀZES ĪPAŠĪBAS

Humusvielu ķīmiskās īpašības nosaka vairāku funkcionālo grupu klātbūtne to struktūrā. HV funkcionālo grupu analīze ir sarežģīts un darbietilpīgs process, kurā ietilpst:

- funkcionālo grupu koncentrāciju noteikšana;
- iespējamo funkcionālo grupu daudzumu un īpašību identificēšana;
- funkcionālo grupu sadalījuma analīze.

Humusvielu skābes-bāzes īpašības nosaka noteiktu funkcionālo grupu klātbūtne humusvielu molekulā, piemēram, karboksilgrupas, fenolu hidroksilgrupas, spirti, tioli, sulfonskābes un aktīvās metilēngrupas. Faktisko skābju grupu koncentrāciju, pieejamību un skābju disociācijas konstantes (pK_a) vērtības nosaka HV struktūra, to izolēšanas procedūra un analīzes apstākļi. Pat nelielas atšķirības šajos procesos būtiski ietekmē iegūto datu vērtības.

Galvenais parametrs, kuru izmanto, lai aprakstītu HV skābju-bāzu īpašības ir skābju saturošo funkcionālo grupu kopējais saturs. Ilgajā humusvielu izpētes vēsturē ir izmēģinātas daudzas analītiskās metodes skābju saturošo funkcionālo grupu satura noteikšanai (tiešā titrēšana, attitrēšana kombinācijā ar destilēšanu vai ultrafiltrēšanu, reakcijas ar dažādiem organiskiem un neorganiskiem reaģentiem, kompleksometriskā titrēšana u.c.). Galvenā problēma, nosakot kopējo skābju saturošo funkcionālo grupu saturu, ir hidrolīzes procesa ietekmes uz humusvielu struktūru (HV oksidēšanās gaisa skābekļa klātbūtnē) samazināšana vai novēršana, un bāzu (parasti izreaģē bāzu pārākumā) satura noteikšana. Plašāk izmantotās metodes ir tiešā titrēšana - bārija hidroksīda metode, kalcija acetāta jonu apmaiņas metode, potenciometriskā titrēšana ūdens vidē un bezūdens vidē.

Dažādas izcelsmes humusvielām ir raksturīgas atšķirīgas skābju saturošo funkcionālo grupu koncentrācijas (1.7. tab.).

1.7. tabula.

Funkcionālo grupu koncentrācijas ūdens humusvielās (mmol/g) (Kļaviņš, 1997).

Humusvielas (parauga ņemšanas vieta)	Skābju saturošās funkcionālās grupas	-COOH	Ar-OH
HS (Daugava)	4,86	4,34	1,38
HS (Isliena)	3,75	2,86	1,85
FS (Daugava)	5,12	4,95	1,11
FS (Seda)	4,65	3,76	1,18
FS (Islienas)	3,87	3,22	1,43

Funkcionālajām grupām humusvielās ir atšķirīga protonu saistīšanas kapacitāte, kā arī saites ar humusvielu molekulām. Līdz ar to ir svarīgi noteikt gan HV kopējo skābju saturošo funkcionālo grupu koncentrāciju, gan to sadalījumu. Vairāki matemātiskie modeļi (Dempsey & O'Melia, 1983, Perdue, 1985) apraksta humusvielu skābes-bāzu īpašības. Vienkāršākie modeļi parāda HV kā vairāku vienkāršu skābju maisījumu, bet plašāk tiek izmantoti modeļi, kas pamatojas uz nepārtrauktu saistīšanās vietu sadalījumu. Saskaņā ar šo modeli humusvielu makromolekulu potenciometriskās titrēšanas līknes apraksta pēc modificēta Hendersona-Haselbaha vienādojuma, kas apraksta šķīduma pH un neitralizēšanas pakāpi α (Ephraim et al., 1989):

$$pH = pK_{int} + \log \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) + (0,434/kT) \delta G_e / \delta z$$

$\delta G_e / \delta z$ – darbs, kas jāpatērē, lai atrautu vienu protonu no molekulas;

z – jonizācijas laiks;

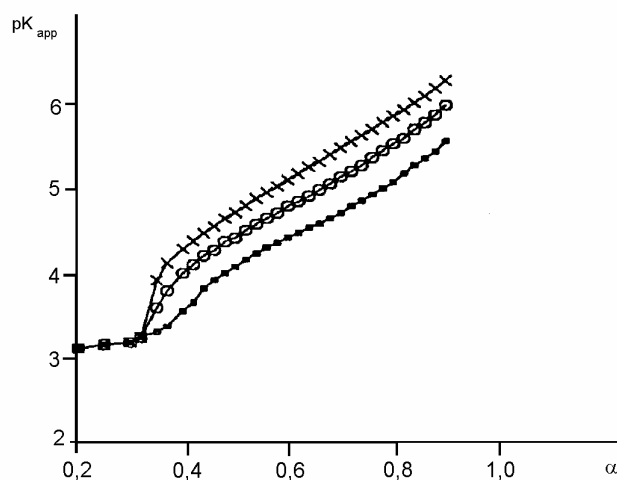
pK_{int} – iekšējās disociācijas konstante;

pK_{app} - disociācijas līdzsvara konstante

$$pK_{app} - pK_{int} = \Delta pK = (0,434/kT) \delta G_e / \delta z \quad pK_{app} = pH - \log \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right)$$

Attiecība pK_{app} / α kvantitatīvi parāda poliskābju daudzumu. Iekšējās disociācijas konstanti (pK_{int}) iegūst ekstrapolējot titrēšanas līkni. Iegūtā taisne raksturo jonu spēku,

jo taisnes slīpums atkarīgs no tā, vai humusvielu makromolekulas eksistē lineārā vai globulārā formā. Šī sakarība ir acīmredzama potenciometriski titrējot humusvielas pie dažāda jonu spēka (Pettersen et al., 1989, Kļaviņš, 1993) (1.14.att.).



1.14. att. Fulvoskābes potenciometriskās titrēšanas līknes pie dažādām elektrolītu koncentrācijām (+++ 0,1; ooo 0,01; ■-■-■ 0,001 M NaClO₄) (Pettersen et al., 1990).

Potenciometrisko līkņu novirzi pie dažādiem jonu spēkiem var attiecināt uz polikatjonu molekulu noturību pret sāļiem, kas veidojas selektīvi izslēdzot pretēji lādētus jonus hidrofobām polielektrolītu molekulām, kā arī uz makromolekulas iekšienē esošo funkcionālo grupu pieejamību titrēšanas procesā izmantotajiem joniem (Ephraim et al., 1989). Titrēšanas līknes, protams, ir atkarīgas no karboksilgrupu tipa, koncentrācijas un polimēru kodola hidrofobajām īpašībām, kā arī no HV izcelsmes.

Skābju saturošās grupas ūdeņu humusvielās tiek pētītas izmantojot spektrālanalīzi (¹³C NMR (kodolmagnētiskā rezonanse), IR (infrasarkanie spektri), UV (ultravioletie spektri)) un titrimetriskās metodes. Ja skābju funkcionālās grupas tiek identificētas izmantojot bezūdens titrēšanu (Ephraim, 1989) vai potenciometriski titrējot metālu jonu klātbūtnē, tad šīs grupas un to pK vērtības var raksturot atkarībā no HV izcelsmes avota. Izmantojot šādu pieeju ir iespējams identificēt skābju grupas.

Eksperimentāli ir noskaidrots, ka, piemēram, fulvoskābēs tikai ketogrupu un aromātisko karboksilgrupu struktūras dod skābju raksturīgās īpašības (pK_a ~2) un procentuāli tas sastāda ~ 43% (alifātiskās grupas ~ 57%). Pētot modeļu savienojumus stipras skābes īpašības uzrāda galvenokārt α-ēteru un α-esteru grupas cikliskās

struktūrās ar divām vai trijām pievienotām elektronegatīvi lādētām funkcionālajām grupām (karboksil, esteru un ketonu grupas).

Lai pētītu HV skābes-bāzes īpašības izmanto arī statistiskos modeļus (Gamble, 1972, Burch et al., 1978), kuros summē atsevišķas funkcionālās grupas.

Funkcionālo grupu nepārtraukta sadalījuma modeļi parāda karboksilgrupu (tāpat kā hidroksilgrupu un citu funkcionālo grupu) sadalījumu, kas atbilst Gausa sadalījumam (Perdue & Parrish, 1987, Parrish & Perdue, 1989). Šo līdzību nosaka nenoteiktais molekulu skaits un atšķirīgais saistīšanās tips katrā humusvielu molekulā.

1.4.4. HUMUSVIELU KATALĪTISKĀ AKTIVITĀTE

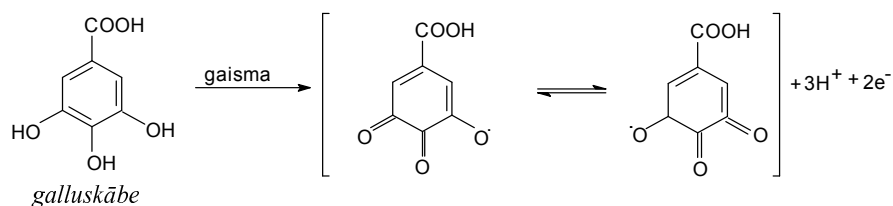
Daudzas biomolekulas vidē paātrina ķīmiskās reakcijas, bet reakciju rezultātā nemaina savu struktūru, un līdz ar to uzskatāmas par katalizatoriem vai biokatalizatoriem. Ūdens vidē gan metālu joni, gan minerāldaļiņas un dažādas organiskās vielas var darboties kā katalizatori. Arī tādām makromolekulām kā nukleīnskābes ir vairāk vai mazāk izteikta katalītiskā aktivitāte, bet par stipri izteiktiem katalizatoriem dabas vidē uzskatāmi fermenti.

Šajā sakarībā interesi piesaista pētījumi arī par humusvielu katalītisko aktivitāti vidē, it īpaši saistībā ar sekojošām HV īpašībām:

- HV ūdens vidē atrodamas augstās koncentrācijās;
- HV vidē var būt saistītas ar katalītiski aktīvām vielām, piemēram, metālu joniem, minerāldaļiņām;
- HV uzbūve (gan hidrofilā, gan hidrofobā) pieļauj selektīvu sorbciju, kā rezultātā notiek reakcijas substrāta un reaģenta koncentrēšana, kas ir priekšnosacījums vairākām katalītiskām reakcijām;
- ūdeņu HV satopamas vairākas struktūras, kuras ir arī citās katalītiski aktīvās molekulās (hinonu struktūras, aminoskābju atlikumi u.c.);
- HV ūdens šķīdumos var veidot micellas, līdz ar to ir iespējama micellārā katalīze.

Saules gaisma ir vislielākais enerģijas avots dabas vidē (Wang et al., 1995) un līdz ar to organisko vielu fotokatalītiskās degradācijas reakcijas uzskatāmas par vienu no

visnozīmīgākajiem abiotiskās degradācijas procesiem. Humusvielu sastāvā ietilpstošās kondensētās aromātiskās struktūras, ketonu un hinoidālās funkcionālās grupas spēj absorbēt ultravioleto starojumu un tādā veidā paātrināt fotodegradācijas reakcijas ātrumu. Tādējādi humusvielas ir galvenās organiskās vielās, kuras absorbē ultravioleto starojumu dabas ūdeņos un var būtiski ietekmēt piesārņojošo vielu fotoreakcijas, piemēram, var ierosināt pesticīdus, poliaromātiskos ogļūdeņražus un citus savienojumus (Zepp, 1988). Šajās reakcijās novēro enerģijas pārnēsi no humusvielām uz substrāta molekulām, veidojoties reaģētspējīgiem starpproduktiem, piemēram, organiskiem peroksiradikāļiem un hidroksiradikāļiem (Kļaviņš, 1987). Jāņem vērā, ka ūdeņraža peroksīds ir viens no svarīgākajiem piesārņojošo vielu oksidētājiem to degradācijas procesā un dabas vidē iespējama ūdeņraža peroksīda fotoierosinātā veidošanās ūdens vidē humusvielu klātbūtnē (Fukushima & Tatsumi, 1999), ko raksturo, piemēram, galluskābes fotooksidēšanas process (1.15. att.).



1.15. att. Galluskābes fotooksidēšanas reakcija (Fukushima & Tatsumi, 1999).

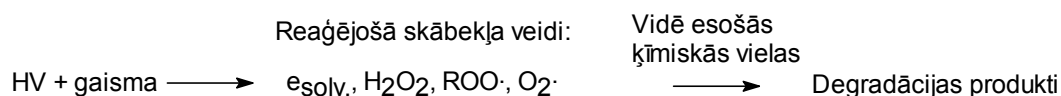
Elektroni, kas atbrīvojas galluskābes fotooksidācijas rezultātā, tālāk piedalās skābekļa reducēšanas reakcijā, kuras rezultātā notiek superoksīda jonu (O_2^-) veidošanās. Protonējoties O_2^- jonam veidojas ūdeņraža peroksīds.

Dabas ūdeņos humusvielu fotoķīmiskajā degradācijā, kas norisinās gaismas ietekmē, veidojas nitrītjoni vai amonija joni (Kieber et al., 1999). Interesanti, ka reakcijas ātrumi ir atšķirīgi, veidojoties nitrītjoniem vai amonija joniem. Faktiski nitrītjonu veidošanos nosaka arī humusvielu izcelsme, humusvielu koncentrācijas ūdens šķīdumā un apstarošanas ekspozīcijas laiks (Kieber et al., Corin et al., 2000). Acīmredzot humusvielu (to fotodegradācijas procesi) klātbūtne ietekmē arī slāpekļa bioloģiski ģeoķīmisko apriti dabā.

Humusvielu klātbūtne ietekmē arī vairāku organisko vielu, piemēram, anilīna (Fukushima et al., 1999, Fukushima et al., 2000) un pentahlorfenola (Fukushima et al., 2000) degradāciju. Anilīns tiek pārveidots Fe (III) fotokatalītiskās reakcijas rezultātā, kur starpnieka lomā ir humusvielas. Šāda reakcija nevar notikt, ja reakcijas vidē ir tikai Fe (III) joni vai tikai humusvielas, vai arī abi kopā, bet bez gaismas piekļūšanas. Analogi norit arī pentahlorfenola fotodegradācija ūdens vidē Fe (III) un humusvielu klātbūtnē. Tātad šāda tipa reakcijas ir atkarīgas gan no humusvielu un Fe (III) koncentrācijām, gan vides pH un gaismas klātbūtnes.

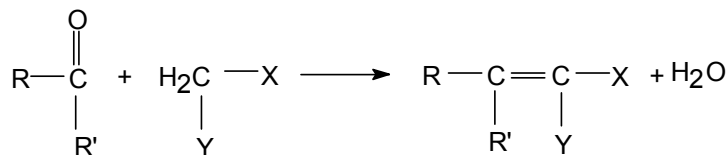
Vairākas reakcijas norisinās fotoierosinātu humusvielu klātbūtnē. Piemēram, fenantrēna fotodegradācijas process dažādu fulvoskābju un ūdeņraža peroksīda klātbūtnē (Wang et al., 1995). Fenantrēna atvasinājumi veidojas dažādos ražošanas procesos un raksturojas ar augstu toksiskuma pakāpi, kancerogēnām un mutagēnām īpašībām. Fenantrēna fotodegradācijas produktus 9,10-fenantrēnhinonkvonons, 2-fenilbenzaldehīds, 2,2-difenildialdehīds nosaka izmantojot augstefektīvo šķidrums hromatogrāfijas (HPLC) metodi. Ūdeņraža peroksīda klātbūtnē palielinās minētās reakcijas ātrums, bet fulvoskābju ietekme ir atkarīga no to izcelsmes – tās var gan paātrināt, gan inhibēt reakciju. Tāpat arī fenilglicīna sadalīšanos izsauc fotoierosināta humīnskābe, un reakcija notiek, pateicoties elektronu pārejai no fenilglicīna uz ierosināto humīnskābi. Šo reakciju paātrina arī metālu jonu klātbūtnē.

Humusvielas ūdens vidē raksturojas ar fotojutīgumu. Tātad pastāv tieša reakcija starp substrātu un ierosinātu HV, kas nodod tālāk savu absorbēto enerģiju vai arī notiek reakcija starp substrātu un dažādām oksidējošām daļiņām, kuras veidojušās no HV (1.16. att.).



1.16. att. Iespējamais brīvo radikāļu mehānisms vidē esošo ķīmisko vielu fotodegradācijas procesos humusvielu klātbūtnē

Humusviela uzrāda katalītisko aktivitāti karbonilsavienojumu kondensācijas reakcijās (Kļaviņš, 1997):



kur: R - C₆H₅, CH₃, ClC₆H₄, NO₂C₆H₄, (CH₃)₂NC₆H₄, CH₃OC₆H₄, HOC₆H₄

R' - H, CH₃

Y - H, CN, NO₂, COOH, COOC₂H₅, COCH₃

X - C₆H₅, CN, COOH, COCH₃

HV katalītiskā aktivitāte šajās reakcijās ir atkarīga no pH, humusa koncentrācijas un substrāta struktūras. Kondensācijas reakcijās HV var būt arī kā substrāts.

Humusvielu klātbūtne ietekmē arī dažādu pesticīdu transformācijas procesus apkārtējā vidē ūdens šķīdumā, piemēram, fungicīta triadimefona fotostabilitāti (Moza et al., 1995). Ņemot vērā, ka daudzi pesticīdi ir esteri interesi izraisa arī humusvielu katalītiskā aktivitāte esteru hidrolīzes reakcijās (Perdue, 1983). Aktivēto esteru hidrolīzes reakcija ir atkarīga no vides pH un HV koncentrācijas. Humusvielas kā polikatjonīti var ietekmēt šo reakciju ātrumu. Humusvielas katalizē atrazīna un aktivēto esteru hidrolīzes reakcijas (Khan, 1978, Kļaviņš, 1994), reakcijas ātrums ir atkarīgs no vides pH un humusvielu koncentrācijas. Tomēr atsevišķās hidrolīzes reakcijās ir novērots, ka humusvielas darbojas kā inhibitori (Perdue, 1983).

Humusvielu katalītiskā aktivitāte izpaužas arī metālu oksidēšanās-reducēšanās reakcijās (Matthiessen, 1989).

Humusvielu katalītiskā aktivitāte ietekmē amīnu nitrozēšanas reakcijas (Weerasooriya et al., 1989). Šīs ir nozīmīgas reakcijas vidē, jo N-nitrozoamīniem piemīt augsts kancerogēnums un dažkārt virszemes ūdeņos konstatē lielas nitrītjonu un humusvielu koncentrācijas, pat dzeramajā ūdenī. Nitrozēšanās reakciju ātrums palielinās humusvielu klātbūtnē. Tomēr humusvielu katalītiskā aktivitāte ir pēģta tikai pie salīdzinoši augstām HV koncentrācijām.

Tātad humusvielu katalītiskās aktivitātes pētījumi skar ļoti nozīmīgus vides jautājumus attiecībā gan uz piesārņojošo vielu likteni vidē, gan arī attiecībā uz humusvielu struktūru veidošanos.

2. MATERIĀLI UN METODEDES

2.1. HUMUSVIELU IZDALĪŠANAS UN ATTĪRĪŠANAS METODEDES

Pētījumā izmantotās humusvielas tika izdalītas no paraugiem, kuri ņemti no Latvijas augsnēm (A_p horizonts), kūdras tipiēm un virszemes ūdeņiem. Augšņu paraugi ievākti 1991., 1997. un 1998.gadu vasaras un rudens sezonās Madonas rajona Vējaves stacionārā, Cēsu rajona Taurenē un Dzērbenes pagastos. Kūdras paraugi ņemti no šādiem Latvijas kūdras laukumiem: Olainē, Secē un Spīgu purvā. Augšņu paraugi tika raksturoti pēc Latvijā pieņemtās augšņu klasifikācijas, tiem tika noteikts organiskā oglekļa daudzums (%), lai parādītu organisko vielu (OV) daudzumu augsnē, un augsnes pH_{KCl} šķīdumā.

Latvijas Universitātes (LU) Bioloģijas institūta Hidrobioloģijas laboratorija (Salaspils) nodrošināja virszemes ūdeņu paraugu ievākšanu 0,5 m dziļumā vasaras sezonās no 1992. līdz 1995.gadam. Ūdenstilpņu (ezeru) trofiskais stāvoklis noteikts pēc hidrobioloģijā pieņemtas klasifikācijas (Wetzel, 1983).

Humusvielas tika izdalītas preparatīvos daudzumos no augšņu paraugiem izmantojot IHSS (Starptautiskā Humusvielu asociācijas rekomendācijām) rekomendēto standartmetodi (Kļaviņš, 1998). Humusvielu paraugu iegūšana pēc standartmetodēm balstās uz humusvielu ekstrakciju no augsnes un kūdras paraugiem ar nātrija hidroksīda šķīdumu, bet no ūdeņu paraugiem – HV sorbciju uz vāji bāziska anjonīta (DEAE celuloze) (Schnitzer, 1978, Thurman & Malcolm, 1981).

Augsnes humusvielu izdalīšana un attīrīšana (Kļaviņš et al., 1999). Savāktie augsnes paraugi laboratorijā tika izžāvēti līdz gaissausam stāvoklim un izsijāti caur 2 mm sietu. 1 kg augsnes parauga tika izturēts kopā ar 10 l 0,1 M HCl 1 stundu. Pēc šķidrās fāzes dekantēšanas nogulsnēm pievieno apmēram 1 l H_2O un pēc 30 minūtēm pievieno 1 M NaOH līdz sasniedz pH 7. Noteiktās porcijās pievienojot 0,1 M NaOH (N_2 atmosfērā) kopējo tilpumu palielina līdz 10 l un izpūš cauri ar N_2 . Pēc 24 stundām bāzisko maisījumu izfiltrē caur stikla filtru un, filtrātam pievienojot 6 M HCl, paskābina to līdz pH 1. Šo šķīdumu nostādina un centrifugē. Nogulsne, kuras satur humīnskābes, mazgā ar destilētu ūdeni un atkārtoti centrifugē. Iegūtās nogulsnes apstrādā ar 0,1 M HCl un 0,3 M HF maisījumu, lai nodrošinātu minerāldaļiņu aizvākšanu.

Minēto procedūru atkārtu līdz pelnu saturs iegūtajos paraugos tiek samazināts zem 2% robežas. Humīnskābju (HS) frakciju atsāļo dializējot pret destilētu ūdeni un liofilizē.

Fulvoskābju saturošo šķīdumu (brūnā krāsā), ko iegūst pēc paskābināšanas ar HCl, pārveido H^+ formā izmantojot apstrādi ar katjonītu KY-23.

Lai nodrošinātu reprezentatīvu paraugu iegūšanu, katram augsnes paraugam veic divas ekstrakcijas

Virszemes ūdeņu humusvielas tika izdalītas no dabas ūdeņiem izmantojot Turmana–Malkolma metodi (Thurman and Malcolm, 1981). Ūdens paraugu, no kura paredzēts izdalīt humusvielas, pumpē caur kolonnu (pildīta ar DEAE celuloze). Piesātināto celulozi mazgā ar 1 M NaOH šķīdumu, pēc 24 stundām nofiltrē un atkārtu minēto procedūru. Iegūto šķīdumu paskābina ar koncentrētu H_2SO_4 līdz pH 2. Lai attīrītu humusvielas no sāļiem, tās filtrē, mazgā ar ūdeni un etanolu vai izmantojot dialīzes membrānu. Izdalītās humusvielas žāvē.

Augsnes un kūdras paraugi analizēti LU Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātes Vides monitoringa kvalitātes laboratorijā, Latvijas Organiskās sintēzes institūtā (Rīgā). Ķīmiskās analīzes veiktas LU Vides monitoringa kvalitātes laboratorijā, Latvijas Organiskās sintēzes institūtā. Ūdens ķīmiskais sastāvs noteikts pēc standarta metodēm (APHA, 1988).

Rezultātu salīdzināšanai izmantoti rūpnieciski ražoti humusvielu preparāti, kuri iegūti no augsnes: humīnskābes nātrija sāls (firma “Aldrich”, ASV) un fulvoskābe (firma “Fertilizante Organico”, Meksika).

2.2. ŪDEŅU ORGANISKO VIELU SATURA RAKSTUROJOŠO PARAMETRU ĶĪMISKĀS ANALĪZES METODES

Ūdens krāsainība (grādos). Krāsu nosaka, izfiltrējot ūdens paraugu caur 0,45 μm filtru, un salīdzinot ar kālija hloroplatīna un kobalta hlorīda standarta šķīdumu krāsu skalu. Mērvienību sauc par platīnkobalta vienību Pt mg/l jeb skaitliski šī vērtība vienāda ar 1 krāsainības grādu (Chapman & Kimstach, 1992, Tsirkunov et al., 1992, Bidēns u.c., 1997, Latvijas Standarts, 1998).

Ūdens ķīmiskā skābekļa patēriņu (ĶSP, mg/l) var uzskatīt par teorētiskā skābekļa patēriņa novērtējumu, t.i., skābekļa daudzumu, kas patērēts organisko sastāvdaļu pilnīgai ķīmiskai oksidēšanai līdz neorganiskiem gala produktiem. Pakāpe, līdz kurai testa rezultāti tuvojas teorētiskajai vērtībai, galvenokārt atkarīga no tā, cik pilnīga ir oksidēšan. Oksidēšanas līmenis atkarīgs no ūdens paraugā esošā organiskā materiāla veida un koncentrācijas, oksidētāja reaģenta koncentrācijas, reakcijas temperatūras un laika (Water Analysis, 1988). Tradicionāli izmanto divas metodes, kuras atšķiras ar oksidēšanas reaģentu:

- *Oksidējamība ar kālija permanganātu* (ĶSP_{Mn}). Lai samazinātu ūdens parauga bioloģisko sadalīšanos, pirms analīzes ieteicams pievienot 1 ml 4 M HNO₃ uz 100 ml ūdens parauga. Oksidējamība ar kālija permanganātu (KMnO₄) notiek pie temperatūras +27 °C. Ar šo metodi var oksidēt 30-50% organisko un neorganisko vielu;
- *Oksidējamība ar kālija dihromātu* (ĶSP_{Cr}). Paraugs tiek karsēts pie temperatūras 150 °C divas stundas ar kālija dihromāta (K₂Cr₂O₇), pirms tam ūdens paraugu paskābinot ar H₂SO₄. Parauga oksidējamās vielas reaģē ar dihromāta joniem un tā pārākumu nosaka titrējot ar divvērtīgo dzelzs amonija sulfātu (Fe(NH₄)₂SO₄). Liela daļa organisko savienojumu tiek oksidēti 90-100% apjomā, un ūdeņos, kuros organiskie savienojumi ir pārsvarā (piem., sadzīves notekūdeņi), ĶSP vērtība ir reāls novērtējums teorētiskajam skābekļa patēriņam. Šī metode lietojama ūdenim ar ĶSP vērtību no 30 mg/l līdz 700 mg/l. Hlorīdu saturs nedrīkst pārsniegt 1000 mg/l. Norādītajos reakcijas apstākļos organiskie savienojumi pamatā tiek oksidēti. Izņēmums ir savienojumi ar noteiktu struktūras elementiem, piemēram, pīridīna gredzeni, aromātiskie ogļūdeņraži. Lai oksidētu šādus savienojumus, tiek lietots sudraba sulfāts (Ag₂SO₄) vai dzīvsudraba sulfāts (HgSO₄) kā katalizatori (Latvijas Standarts, 1998 (LVS ISO 6060:1989)). K₂Cr₂O₇ ir stiprāks oksidēšanas reaģents salīdzot ar KMnO₄, kas ir visbiežāk pielietojamākais un rekomendētais ūdens kvalitātes monitoringā (Dix, 1981, Greyson, 1990, Bidēns u.c., 1997).

Organisko slāpekli (ON, mg/l) nosaka pēc Kjeldāla metodes. Ūdens paraugu filtrē un analizē 24 stundu laikā. Organiskā slāpekļa savienojumus pārvērš par amoniju. To panāk par katalizatoru izmantojot sērskābi un selēnu. Šādā veidā analizētu slāpekļa

daudzumu sauc par Kjeldāla slāpekli, kas ir amonija slāpekļa un organiskā slāpekļa summa (Jönsson, 1966).

2.3. HUMUSVIELU SASTĀVA (UZBŪVES) ANALĪZES METODES

Lai raksturotu iegūtos Latvijas augšņu, kūdras un virszemes ūdeņu humusvielu paraugus tika noteikti šādi parametri:

- *Elementu sastāvs* (C, H, N) un pelnu saturs, ko noteica ar Perkin Elmer 240/A CHN analizatoru. Skābekļa saturs aprēķināts pēc elementu starpības metodes. Pelnu saturs noteikts pēc paraugu sadedzināšanas pie 500°C temperatūras;
- *Funkcionālo grupu saturs* tika noteikts pēc standarta metodēm (APHA 1992);
- *Molekulmasas sadalījums* tika noteikts pēc gēlfiltrācijas metodes ar Sephadex G-100 (daļiņu diametrs 40-120µm, kolonnas izmērs 1x 40 cm). Eluents (0,01 M Tris-HCl buferšķīdums pH 9,0) tika pumpēts caur kolonnu ar ātrumu 1ml/min., savācot 1 ml frakcijas. 25 mg humusvielas ar 1% 0,1 M NaOH šķīdumu tika uznestas kolonnas augšgalā. Kolonnas kalibrēšanai tika lietots proteīnu standarta komplekts;
- *Skābes bāzes īpašības* noteiktas ar potenciometrisku titrēšanu ūdens vidē (Ephraim et al., 1989). 20 g humīnskābes izšķīdināja ar 0,1 M NaOH (10 ml) un titrēja pievienojot 0,1 M HCl, izmantojot mikropipeti;
- *Ultravioletie spektri* tika noteikti viļņu garumos no 200 līdz 700 nm, izmantojot Specord UV 40 UV-Vis spektrofotometru. Tika izmantoti šādi šķīdumi: 50 mg/l HS un 33 mg/l FS šķīdumi, 0,05 N NaHCO₃ šķīdums (pH 8-9). E₄/E₆ attiecība tika noteikta pēc I.Čena un līdzautoru metodes (Chen et al., 1977). HV paraugu (2 mg) izšķīdina ar 10 ml 0,05 M NaHCO₃ un mēra sorbciju pie viļņu garumiem 465 nm un 665nm;
- *Fluorescences emisijas spektri* ierosināti pie viļņu garuma 335 nm un uzņemti, izmantojot Hitachi 850 fluorescences spektrometru;
- *Infrasarkanie spektri* uzņemti no 4000 līdz 500 cm⁻¹ (viļņa garuma numurs), izmantojot Perkin Elmer 400 IS spektrofotometru;

- *Elektronu spina rezonanses (EPR) mērījumi* veikti ar spektrometru RE-1306 ar 100-kHz magnētiskā lauka modulāciju;
- *Van-Krevelena grafiski-statistiskā metode*, lai aprakstītu humusvielu struktūru pamatojoties uz elementu analīzes rezultātiem.

Lai analīzei izmantotu Van-Krevelena grafiski-statistisko metodi nepieciešams aprēķināt elementu atomu attiecības, kas var ievērojami atšķirties no elementu procentuālās attiecības, it īpaši, ja salīdzina elementus, kuru atommasa būtiski atšķiras, piemēram, C : H, O : H. Gadījumā, ja elementu atommasas ir līdzīgas iespējams, ka elementu procentuālās attiecības un atommasu attiecības praktiski sakrīt. Humīnskābju un fulvoskābju elementu atomu attiecības aprēķina dalot elementa koncentrāciju (procentuālo) ar attiecīgo atommasu, respektīvi, nosaka elementu molu skaitu uz 100 g vielas.

2.4. HUMUSVIELU KATALĪTISKĀS AKTIVITĀTES IZPĒTES METODES

4-Dimetilaminobenzaldehīda un hidrazīna sulfāta kondensācijas reakcija. 4-Dimetilaminobenzaldehīda un hidrazīna sulfāta kondensācijas reakcijā nodrošina viena reaģenta (4-dimetilaminobenzaldehīda) ievērojamu pārkumu, t.i., pseidopirmās kārtas reakcijas kinētikas apstākļus (Yatsimirskii et al., 1992). Kondensācijas produkta iznākumu nosaka spektrofotometriski, mērot šķīduma optisko blīvumu pie 468 nm pret destilētu ūdeni.

Pie 100 ml 4-dimetilaminobenzaldehīda šķīduma ($5 \cdot 10^{-4}$ M, pH 2 iestāda ar 6 N HCl šķīdumu) pievieno katalizatoru šķīdumus, lai to koncentrācija būtu 0,01 M šķīdumā (nātrija dodecilsulfātu, Triton X - 100, pH 2 iestāda ar 6 N HCl šķīdumu) vai arī mainīgu daudzumu (3.10. att.) humusvielu šķīdumus (pH 2 iestāda 6 N HCl šķīdumu). Pēc šķīduma absorbcijas nomērīšanas pie 468 nm, kura tiek pieņemta par reakcijas maisījuma sākotnējo absorbciju (D_0), pievieno 1 ml hidrazīna sulfāta šķīdumu ($1 \cdot 10^{-3}$ M, pH 2 iestāda ar 6 N HCl šķīdumu) un uzsāk šķīduma optiskā blīvuma mērīšanu ik pēc piecām minūtēm (D_t). Reakcijas gaita tika kontrolēta vienu stundu. Pēdējais mērījums tika veikts pēc 24 stundām (D_∞).

Reakcijas ātruma konstanti k aprēķina kā taisnes slīpuma koeficientu reakcijas produkta iznākuma un reakcijas laika (t , sek.) grafikā (Dunn & Bruice, 1970).

Bāzu nukleofilās pievienošanās reakcijas malahītzaļajam. Bāzu nukleofilās pievienošanās reakcijas malahītzaļajam (malahītzaļā atkrāsošanās sārmainā vidē) ātrumu ietekmē katjonu virsmas aktīvās vielas (Tsuneo & Norio, 1973). Reakcija norit pseidopirmās kārtas reakcijas kinētikas apstākļos. Malahītzaļā atkrāsošanos nosaka spektrofotometriski, mērot šķīduma optisko blīvumu pie 620 nm pret destilētu ūdeni.

Pie 100 ml malahītzaļā šķīduma ($1,25 \cdot 10^{-5}$ M) pievieno katalizatora (N-cetilpiridīnija hlorīda) šķīdumu, lai tā koncentrācija būtu 0,05 M, vai arī mainīgu daudzumu (3.21., 3.22., 3.25. att.) humusvielu šķīdumus. Pēc $3,5 \cdot 10^{-3}$ M NaOH šķīduma pievienošanas uzsāk šķīduma optiskā blīvuma mērīšanu pie 620 nm ik pēc divām minūtēm (D_t). Reakcijas gaita tiek kontrolēta divdesmit minūtes. Pēdējais mērījums tika veikts pēc 24 stundām (D_∞).

Reakcijas ātruma konstanti k aprēķina kā taisnes slīpuma koeficientu reakcijas produkta iznākuma un reakcijas laika (t , min.) grafikā (Albrizzio, 1971).

Bāzu nukleofilās pievienošanās reakcijas kristālvioletajam. Bāzu nukleofilās pievienošanās reakcijas kristālvioletajam (kristālvioletā atkrāsošanās sārmainā vidē) ātrumu ietekmē katjonās virsmas aktīvās vielas (Albrizzio, 1971). Reakcija norit pseidopirmās kārtas reakcijas kinētikas apstākļos. Kristālvioletā atkrāsošanās tika noteikta spektrofotometriski, mērot šķīduma optisko blīvumu pie 590 nm pret destilētu ūdeni.

Pie 100 ml kristālvioletā šķīduma ($2 \cdot 10^{-6}$ M) pievieno katalizatora (N-cetilpiridīnija hlorīda) šķīdumu, lai tā koncentrācija būtu 0,05 M, vai arī mainīgu daudzumu (3.20, 3.23., 3.24. att.) humusvielu šķīdumus. Pēc 0,003 M NaOH šķīduma pievienošanas uzsāk šķīduma optiskā blīvuma mērīšanu ik pēc divām minūtēm (D_t). Reakcijas gaita tiek kontrolēta divdesmit minūtes. Pēdējais mērījums tika veikts pēc 24 stundām (D_∞).

Reakcijas ātruma konstanti k aprēķina kā taisnes slīpuma koeficientu reakcijas produkta iznākuma un reakcijas laika (t , min.) grafikā (Albrizzio, 1971).

p-Nitrofenilacetāta hidrolīze. Imidazolu saturošie polimēri uzrāda katalītisko aktivitāti aktivēto esteru hidrolīzes reakcijās. p - Nitrofenilacetāta hidrolīze pie pH 8, kuru katalizē L-histidīns norit pseidopirmās kārtas kinētikas apstākļos (Overberger et

al., 1964). p-Nitrofenolāta rašanos nosaka spektrofotometriski, mērot šķīduma optisko blīvumu pie 400 nm pret destilētu ūdeni.

Pie 1 ml p-nitrofenilacetāta šķīduma ($2 \cdot 10^{-5}$ M, 1,4 - dioksānā) pievieno buferšķīdumu ar pH 8 līdz 100 ml. Pagatavotā šķīduma sorbcija pie 400 nm tiek pieņemta par reakcijas maisījuma sākotnējo sorbciju (D_0), tad pievieno katalizatoru (0,1 g L - histidīnu) vai arī mainīgu daudzumu (3.14., 3.15. att.) humusvielu šķīdumus, un uzsāk šķīduma optiskā blīvuma mērīšanu pie 400 nm ik pēc divām minūtēm (D_t). Reakcijas gaita tika kontrolēta divas stundas. Pēdējais mērījums tika veikts pēc 24 stundām (D_∞).

Reakcijas ātruma konstanti k aprēķina kā taisnes slīpuma koeficientu reakcijas produkta iznākuma un reakcijas laika (t, min.) grafikā.

6-Nitrobenzizoksazol-3-karbonskābes dekarboksilācijas reakcija.

6-Nitrobenzizoksazol-3-karbonskābes dekarboksilācijas reakcijas produkta (2-ciāno-5-nitrofenolāta) iznākumu nosaka spektrofotometriski, mērot šķīduma optisko blīvumu pie 426 nm pret destilētu ūdeni. Vielas stabilitāte tika pārbaudīta, izmantojot spektrofotometrisko metodi, mērot šķīduma optisko blīvumu pie 398 nm pret dioksānu (Bunton & Minch, 1970).

Pie 50 ml 6-nitrobenzizoksazol-3-karbonskābes šķīduma (0,0133 M, pH 9 iegūšanai, izmantojot $\text{NH}_4\text{OH}/\text{CH}_3\text{COONH}_4$ buferšķīdumu) pievieno katalizatoru šķīdumus, lai to koncentrācija būtu 0,02 M šķīdumā (nātrija dodecilsulfātu, Triton X-100, N-cetilpiridīnija hlorīda, pH 9 iegūšanai, izmantojot $\text{NH}_4\text{OH}/\text{CH}_3\text{COONH}_4$ buferšķīdumu) (3.27 att.) vai arī humusvielu šķīdumu (pH 9 izmanto $\text{NH}_4\text{OH}/\text{CH}_3\text{COONH}_4$ buferšķīdumu) (3.28., 3.29. att). Reakcijā izmanto dažādas izcelsmes un koncentrāciju humusvielas, pievienojot arī N-cetilpiridīnija hlorīdu 0,02 M, lai novērotu 6-nitrobenzizoksazol-3-karbonskābes dekarboksilācijas reakcijas gaitu (3.30., 3.31. att.). Pagatavotā šķīduma sorbcija pie 426 nm tiek pieņemta par reakcijas maisījuma sākotnējo sorbciju (D_0), tad pievieno katalizatoru un veic šķīduma optiskā blīvuma mērīšanu ik pēc divdesmit minūtēm (D_t). Reakcijas gaita tika kontrolēta divas stundas. Pēdējais mērījums tika veikts pēc 24 stundām (D_∞).

Reakcijas ātruma konstanti k aprēķina kā taisnes slīpuma koeficientu reakcijas produkta iznākuma un reakcijas laika (t, sek.) grafikā (Dunn & Bruice, 1970).

Kritiskās micellu koncentrācijas noteikšanas metode Kritiskās micellu koncentrācijas (KMK) noteikšanai izmanto konduktometriju, kuru parasti izmanto

jonogēno virsmas aktīvo vielu gadījumā (Dominguez et al., 1997). Elektrovadītspējas (EVS) izmaiņa virsmas aktīvo vielu ūdens šķīdumos pie kritiskās micellu koncentrācijas notiek, pateicoties virsmas aktīvo vielu dažāda jonizācijai virs (virsmas aktīvās vielas molekulas šķīdumā darbojas kā stipri elektrolīti) un zem (micellas ir daļēji lādētas) kritiskās micellu koncentrācijas.

Nātrija dodecilsulfāta kritiskās micellu koncentrācijas noteikšana. Nātrija dodecilsulfāta šķīdumu (0,05 mol/l) titrē ar sālsskābes šķīdumu (0,006 mol/l, pH 2,3), pievienojot to porcijās (apmēram 10 ml), paralēli nepārtraukti mērot elektrovadītspēju, līdz nātrija dodecilsulfāta koncentrācija sasniedz 0,004 mol/l. KMK nosaka grafiski līknes lūzumpunktā atliekot nātrija dodecilsulfāta koncentrāciju (mol/l) uz abscisas, bet elektrovadītspēju (mS/cm) - uz ordinātas (Dominguez et al., 1997).

Humusvielu kritiskās micellu koncentrācijas noteikšana. Sākotnējā humusvielu koncentrācija ir 1 g/l, kuru atšķaida ar sālsskābes šķīdumu (0,006 mol/l, pH 2,3), pievienojot to porcijās (apmēram 10 ml), paralēli nepārtraukti mērot elektrovadītspēju, līdz humusvielu koncentrācija sasniedz 0,004 g/l. KMK nosaka grafiski līknes lūzumpunktā atliekot humusvielu koncentrāciju (g/l) uz abscisas, bet elektrovadītspēju (mS/cm) - uz ordinātas (Dominguez et al., 1997).

2.5. DATU APSTRĀDĒ IZMANTOTĀS STATISTISKĀS METODES

Datu apstrādē izmantotas šādas datorprogrammas: Microsoft Excel, SPSS, MINITAB, WQSTAT II un MULTIMK.

Ūdens kvalitātes parametriem to izmaiņu tendences (trendi) aprēķinātas pēc neparametriskā Mann-Kendela testa (saukts arī par Kendela tau testu) (Mann, 1945, Kendall, 1975), kurš vēlāk modificēts (Hirsch et al., 1982). Tests ir pielietojams datu kopām, kuras var neatbilst normālajam sadalījumam, datu kopās ar iztrūkstošām vērtībām un anomālām variantēm (ļoti augstas vai zemas vērtības, kas “izlec” no kopējās datu kopas), kā arī piemērotas laika (dinamiskajām) rindām, kuru dati ir ar sezonālu izmaiņu un sērijas veida raksturu. Vispirms trends tika aprēķināts katram mēnesim kā τ_j vērtība, pēc tam sasummēts un izrēķināts dotās laika rindas trends kā τ vērtība.

Laika rindas aprēķinātā trenda būtiskuma pārbaude veikta pēc nulles hipotēzes (vai trends ir monotona rakstura) un aprēķināta tā dispersija. Tā kā laika rinda ir garāka par 5 gadiem, tad trenda τ būtiskuma līmeņa noteikšanā izmantota testa statistika Z un salīdzināts ar normālā sadalījuma parametriem.

Trendu aprēķināšanai izmantots daudzvariāciju neparametriskais Mann-Kendela tests (Hirsch & Slack, 1984, Loftis et al., 1991) pielietojot statistisko programmu MULTIMIK (Grimvall, 1998). Šajā statistikas programmā trends ir statistiski ticams pie būtiskuma līmeņa $p < 0,05$, ja testa statistika ir lielāka par 2 vai mazāka par -2.

3. REZULTĀTI UN TO APSPIEŠANA

3.1. HUMUSVIELU RAKSTUROJUMS

3.1.1. HUMUSVIELU ELEMENTSASTĀVS UN FUNKCIONĀLO GRUPU

SATURS

Latvijas humusvielu raksturošanai tika izmatoti preparatīvi izdalīti HV paraugi no atšķirīgām vidēm, ņemot vērā, ka eksperimentāli iegūto datu interpretācijā liela nozīme ir arī informācijai par HV izcelsmes avotiem.

Augšņu humusvielas. Latvijas teritorijā augšņu veidošanās ir sākusies pēcledus laikmetā apmēram pirms 12000 gadiem. Augsnes attīstību nosaka vairāki faktori: klimats, augsnes cilmiežu īpašības, reljefs, veģetācija un augsnes dzīvnieki, ūdens - gaisa apmaiņas režīms, kā arī cilvēka saimnieciskā darbība. Latvijā pateicoties cilmiežu atšķirīgajam sastāvam un reljefam, nelielā teritorijā ir pārstāvēti dažādi augšņu tipi. Latvija atrodas humīdā klimata apgabalā, kur nokrišņu daudzums pārsniedz iztvaikošanu. Tādējādi tiek veicināta automorfo augšņu lesivēšanās, podzolēšanās, bet augstais gruntsūdens līmenis un ūdens mazcaurlaidīgie slāņi izsauc augsnes glejošanās procesus un purvu veidošanos.

Pēc hidrotermiskajām īpašībām Latvijas augsnes var iedalīt 3 grupās:

- *automorfās augsnes* (brūnaugsnes, podzolaugsnes, podzoli);
- *pushidromorfās augsnes* (glejaugsnes, podzolētās glejaugsnes, aluviālās augsnes);
- *hidromorfās augsnes* (zemā purva, pārejas purva un augstā purva kūdraugsnes).

Automorfās augsnes attīstījušās labas drenāžas apstākļos reljefa pacēlumos un līdzenumos, kur ir laba dabiskā notece, gruntsūdens atrodas dziļi un mitrums rodas no nokrišņiem. Auglīgākās Latvijas augsnes (velēnu karbonātaugsnes) ir veidojušās uz karbonātus saturošiem cilmiežiem, tās ir maz izskalotas, bagātas ar trūdvielām un augu barības vielām. Šīs augsnes ir izplatītas Zemgales līdzenumā, kur tās aizņem apmēram pusi no lauksaimniecībā izmantojamām zemēm (Kārklīšs u.c., 1995).

Pushidromorfās augsnes veidojas vietās, kur uzkrājas īslaicīgi stāvoši virsūdeņi vai ir vidēji dziļi gruntsūdeņi. Tām raksturīgi velēnu veidošanās, glejošanās, podzolēšanās un citi augsnes veidošanās procesi. Pushidromorfajām augsnēm raksturīgs palielināts

organiskās vielas saturs augsnes virskārtā. Ievērojama nozīme šo augšņu veidošanā ir augsnes dziļāko horizontu sablīvēšanai un augu barības vielu krājumiem augsnē. Latvijā plaši izplatītas podzolaugsnes. Tās aizņem aptuveni pusi no visu augšņu kopplatības un tikpat no lauksaimniecībā izmantojamām platībām.

Pushidromorfās augsnes sastāda aptuveni vienu trešdaļu no lauksaimniecībā izmantojamās zemes. Tās ir izplatītas visos Latvijas augšņu rajonos, bet visvairāk - Piejūras zemienē, Austrumlatvijas zemienē un Burtnieka līdzenumā (Kārklīš u.c., 1995).

Hidromorfās augsnes veidojas sauszemei un ūdens baseiniem pārpurvojoties. Galvenie purvu veidotāji faktori ir mitrais klimats, seklais gruntsūdens līmenis, reljefs un purvu augu veģetācija. Pārmērīgais mitrums nodrošina samērā strauju kūdras organiskās masas pieaugumu, gan arī aizkavē organisko atlieku - kūdras sadalīšanās procesu, slāpekļa, fosfora, kālija, kalcija un citu vielu iekļaušanu bioloģiskajā apritē (Kārklīš u.c.,1995). Hidromorfās augsnes aizņem apmēram 10% Latvijas teritorijas.

Izvēlētie paraugi aptver Latvijai raksturīgus augšņu tipus, kuri izplatīti praktiski visā Latvijas teritorijā (3.1. tab.).

3.1. tabula.

Pētījumā izmantoto augšņu un kūdras paraugu raksturojums.

Augsnes tips, apakštips/ kūdras tips	Organisko vielu saturs, %	pH (0,1 M KCl šķ.)
<i>Velēnu karbonātaugsnes</i>		
Tipiska velēnu karbonātaugsne	2,7	7,13
Glejtā velēnu karbonātaugsne	6,3	7,24
<i>Brūnaugsnes</i>		
Tipiska brūnaugsne	22,9	6,51
<i>Podzolaugsnes</i>		
Velēnu podzolaugsne	3,7	6,87
Tipisks podzols	4,6	6,76
<i>Antrosoli</i>		
Antropogēnā augsne	20,6	6,73
Tehnogēnā augsne	3,7	7,23
<i>Glejaugsnes</i>		
Trūdainā glejaugsne	6,3	6,48
<i>Kūdru tipi</i>		
Zemā purvu kūdraugsne	31,3	5,64
Spilvju-sfagnu kūdra	26,4	4,8
Priežu kūdra	34,5	6,2
Grīšļu-hipnu kūdra	22,4	6,4
Sfagnu-fuskuma kūdra	16,3	4,7
Koku-sfagnu kūdra	28,4	5,3

Noteiktās pH vērtības izvēlētajiem augsnes paraugiem ir raksturīgas attiecīgajam augsnes tipam, turpretim organisko vielu saturs variē plašās robežās (C_{org} 2,7 – 34,5%), bet lielākās C_{org} vērtības noteiktas hidromorfajām augsnēm (vidēji 25,4%) un brūnaugsnēm (22,9%), zemākās – velēnu karbonātaugsnēm (vidēji 4,9%) un podzolaugsnēm (vidēji 4,2%).

Lai raksturotu humusvielu sastāvu un īpašības tika noteikts to elementu un funkcionālo grupu sastāvs (3.2. tab.).

3.2. tabula.

Latvijas augšņu un kūdras humusvielu elementu un funkcionālo grupu sastāvs.

Humusvielas (augšņu/purva tips)	C, %	H, %	N, %	O, %	COOH, mmol/g	ArOH, mmol/g
HS (velēnu karbonātaugsne)	52,34	4,83	3,08	38,92	2,85	1,94
FS (velēnu karbonātaugsne)	49,31	4,64	2,95	41,93	3,28	2,16
HS (tipiska velēnu karbonātaugsne)	53,46	4,81	3,61	36,78	2,85	2,10
FS (tipiska velēnu karbonātaugsne)	43,68	4,81	3,65	46,18	3,68	1,75
HS (glejotā velēnu karbonātaugsne)	51,32	4,53	4,38	38,60	2,15	2,48
FS (glejotā velēnu karbonātaugsne)	48,75	3,85	2,63	43,59	3,30	2,20
HS (tipiska brūnaugsne)	55,10	5,23	4,35	33,17	1,90	1,85
FS (tipiska brūnaugsne)	48,23	4,43	3,93	41,54	2,82	0,90
HS (velēnu podzolaugsne)	54,05	5,21	3,71	35,89	2,10	1,56
FS (velēnu podzolaugsne)	46,13	4,09	5,48	45,99	3,10	1,65
HS (tipiska podzolaugsne)	53,68	5,12	3,56	36,68	2,15	1,15
HS (antropogēnā augsne)	57,91	4,03	3,85	32,89	2,85	2,10
FS (antropogēnā augsne)	45,53	4,31	2,95	46,06	3,50	1,60
HS (tehnogēnā augsne)	57,25	3,94	2,95	34,71	2,95	2,05
HS (trūdainā glejaugsne)	54,68	4,08	3,84	36,55	1,90	0,80
HS (zemā purvu kūdraugsne)	53,01	5,03	1,07	38,63	1,95	-
HS (kūdra Olaine)	53,01	5,03	1,65	38,63	-	-
HS (kūdra Sece)	51,39	4,08	2,25	41,03	-	-
HS (Aldrich)	53,25	4,76	0,85	41,11	2,76	-
FS (Fertilizante)	56,45	4,15	0,90	38,14	3,15	-

Oglekļa daudzums (C%) augsnes HV ir robežās no 43,7% (tipiska velēnu karbonātaugsne) līdz 57,9% (antropogēnā augsne). Pie tam augstāks oglekļa saturs tika

konstatēts humīnskābēs (vidēji 53,9%), bet fulvoskābēs vidējais oglekļa daudzums – 46,9%.

Humusvielās, kas tika izdalītas no tipiskas brūnaugsnes parauga, konstatējām vislielāko *ūdeņraža saturu (H%)* – 5,2%, bet vismazāko – 3,9% glejotās velēnu karbonātaugsnes humusvielās.

Slāpekļa daudzums (N%) humusvielās variē plašās robežās – no 5,5% (velēnu podzolaugsne) līdz 1,1% (purvu kūdraugsne). Acīmredzami, slāpekļa saturs humusvielās lielā mērā atkarīgs no to izcelsmes avota un veidošanās apstākļiem.

Skābekļa saturs (O%) humusvielās sastāda 33,1% (antropogēna augsne) – 46,2% (tipiska velēnu karbonātaugsne) procentus. Konstatējām tipisku likumsakarību, ka fulvoskābēs skābekļa saturs (vidēji 44,2%) ir lielāks nekā humīnskābēs (vidēji 36,9%). Tradicionāli to skaidro ar faktu, ka fulvoskābēs ir ievērojami vairāk funkcionālo grupu (COOH, OH, C=O), kuras satur skābekli.

Vienas no nozīmīgākajām funkcionālajām grupām – *karboksilgrupas daudzums (COOH, mmol/g)* humusvielās tika noteikts robežās no 3,7 mmol/g (tipiska velēnu karbonātaugsne) līdz 1,9 mmol/g (trūdainā glejaugsne). Iepriekš minēto par skābekli saturošo funkcionālo grupu saturu humīnskābēs un fulvoskābēs apstiprina arī iegūtie rezultāti, jo vidējais karboksilgrupu saturs humīnskābēs ir 2,4 mmol/g, bet fulvoskābēs – 3,3 mmol/g.

Fenola hidroksilgrupu saturs (ArOH, mmol/g) humusvielās ir robežās no 2,5 mmol/g (glejotā velēnu karbonātaugsne) līdz 0,8 mmol/g (trūdainā glejaugsne). Lielāks aromātisko grupu saturs tika konstatēts fulvoskābēs (vidēji 1,7 mmol/g).

Kopumā šīs vērtības būtiski neatšķiras no rūpnieciski ražoto HV (“Aldrich”, “Fertilizante”) elementsastāva. Iegūtie dati apstiprina faktu, ka HV, izdalītas no vienas klases augsnēm ir ar izteikti līdzīgu elementsastāvu. Acīmredzot izcelsmes avots diezgan lielā mērā nosaka humusvielu īpašības un molekulas uzbūvi.

Ūdeņu humusvielas. Latvijas virszemes ūdeņu sastāvu un īpatnības nosaka vairāki sekojoši faktori: aktīvā ūdens apmaiņas zonā esošie ieži, attālums no jūras, nokrišņu daudzums un upes noteces attiecība, purvi un citas pārmitrās vietas, temperatūra u.c. Pie upju ūdens kvalitāti ietekmējošiem faktoriem noteikti jāatzīmē:

- virszemes un pazemes ūdeņu noteces attiecība;

- fizikāli ķīmiskās reakcijas, kas saistītas ar upē noritošiem procesiem;
- atšķirīgas kvalitātes ūdeņu sajaukšanās upes un pieteku saplūšanas rezultātā;
- piesārņojuma pieplūde.

Kopumā Latvijas virszemes ūdeņiem ir raksturīga zema vai vidēja mineralizācijas pakāpe (līdz 200 mg/l, 200-250 mg/l), salīdzinoši augsts hidroģēnkarbonātu un organisko vielu saturs, kas upēs vai ezeros ieskalojušās no pārmitrajām vietām vai eutrofikācijas procesa rezultātā. Pastāv uzskats, ka podzolēšanās process sekmē hidrokarbonātu un kalcija jonu izskalošanos. Kopumā fiziogēogrāfiskie apstākļi, kas nosaka Latvijas virszemes ūdeņu hidroķīmiskā sastāva veidošanos ir līdzīgi un noturīgi. Tādēļ ūdens ķīmiskais sastāvs ir uzskatāms par relatīvi homogēnu, kas veidojies vēsa, humīda klimata apstākļos.

Pētījumā izmantotie dati par upju un ezeru ūdens ķīmisko sastāvu ir apkopoti 3.3. tabulā. Izvēlētās upes un ezeri uzskatāmi par raksturīgiem Latvijas klimatiskajiem apstākļiem un ģeogrāfiskajam novietojumam. Piemēram, tipiski, ka upju ūdeņos, kuru sateces baseinā ir liels purvu īpatsvars (Sedas – 5%, Salacas – 12%), konstatē salīdzinoši augstu humusvielu saturu (Sedā – 45 mg/l, Salacā – 38 mg/l) (3.3. tab.).

3.3. tabula.

Upju un ezeru ūdens paraugu ķīmiskais sastāvs un ezeru trofiskais stāvoklis

Nr. p. k.	Upe / ezers	Trofiskais stāvoklis	pH	EVS, $\mu\text{S}/\text{cm}$	HCO_3^- , mg/l	Cl, mg/l	Ca^{+2} , mg/l	NO_3^- , mg/l	Humusvielas, mg/l
				<i>Upes</i>					
1.	Venta	-	6,85	568	153,2	9,2	50,7	2,32	23
2.	Daugava	-	7,76	446	146,3	13,5	42,7	1,41	28
3.	Gauja	-	7,67	875	259,3	22,7	70,9	1,39	18
4.	Salaca	-	7,34	543	115,3	6,4	35,7	1,19	38
5.	Seda	-	7,91	934	295,3	18,2	82,2	1,48	45
				<i>Ezeri</i>					
6.	Čortoks	Oligotrofs	6,9	34	18,3	2,1	4,2	0,21	5
7.	Rāznas	Mezotrofs	7,4	230	180,5	8,3	36,7	0,63	21
8.	Rušons	Mezotrofs	7,6	290	210,0	13,5	48,8	0,56	21
9.	M.Baltezers	Eitrofs	7,6	404	195,2	26,9	53,3	1,31	12
10.	Burtnieks	Eitrofs	7,3	225	195,5	10,3	35,6	1,41	32
11.	Liepājas	Eitrofs	7,5	430	186,5	23,4	58,5	2,32	23
12.	Islīnas	Diseitrofs	5,1	88	32,0	4,3	12,0	4,55	28

Turpretim biogēno elementu un organisko vielu saturs raksturo ūdens kvalitāti, t.i., pēc šiem parametriem novērtē arī piesārņojumu upēs. Paaugstinātas biogēno elementu koncentrācijas liecina par piesārņojošo vielu klātbūtni – galvenokārt no lauksaimniecībā izmantojamām zemēm (minerālmēsļu un organisko mēslojumu lietošana) vai no komunālajiem un rūpniecības notekūdeņiem. Parasti nosaka slāpekļa savienojumus – neorganisko jonus (NH_4^+ , NO_2^+ , NO_3^-) un slāpekļa organiskos savienojumu, fosfora savienojumus – neorganiskos (PO_4^{3-} , polifosfātjonus) un organiskos savienojumus, kā arī dzelzs un silīcija savienojumus dažādās oksidēšanas pakāpēs un atrašanās formās.

Salīdzinoši ar citiem slāpekļa savienojumiem, nitrātajiem ir visaugstākās koncentrācijas upju ūdeņos (Kļaviņš un Zicmanis, 1998). Dabiskos apstākļos nepiesārņotās upēs nitrājonu koncentrācija parasti ir apmēram 1 mg/l, un, piemēram, Ventas upē konstatētais nitrājonu daudzums 2,32 mg/l jau norāda uz iespējamo antropogēnā piesārņojumu klātbūtni.

Ūdeņu organisko vielu saturu (ūdens krāsa, ķīmiskā skābekļa patēriņš KSP_{Cr}) un sastāvu nosaka upes hidroloģiskā režīma apstākļi un antropogēnās darbības intensitāte.

Pētījumā iekļauti dati par dažāda trofiskā stāvokļa ezeriem, lai iegūtu pēc iespējas pilnīgāku priekšstatu par Latvijas ezeriem kopumā. *Oligotrofiem* ezeriem raksturīgs liels dziļums, šaura litorālā josla un liela caurredzamība. Šiem ezeriem ir maza minerālo un organisko vielu pieplūde sateces baseina teritorijā. Tādēļ oligotrofo ezeru ūdeņos ir vērojamas vismazākās humusvielu koncentrācijas, piemēram, Čortoka ezeram – 5 mg/l. *Mezotrofiem* ezeri ir ar relatīvi augstāku organisko vielu saturu, lielāku biomasu, lielu planktona un zoobentosa sugu daudzveidību. Latvijā visvairāk sastopami ir *eutrofi* ezeri, kas ir bagāti ar barības vielām. Tādēļ šāda tipa ezeros ir augstākas humusvielu, nitrājonu un citu neorganisko vielu koncentrācijas, salīdzinot ar oligotrofiem un mezotrofiem ezeru ūdeņiem. Izvērtējot ezeru trofisko stāvokli, eutrofiem ezeriem ir maza planktona un zoobentosa daudzveidība, bet liela to biomasu. *Distrofi* ezeri parasti pēc platības ir nelieli ezeri, kas atrodas purvos, kā arī meža apvidos, kuriem raksturīga kūdraina grunts. Lielais humusvielu saturs (58 – 170 mg/l) piešķir ūdenim dzelteno vai brūno krāsu, kā arī samazina ūdens caurredzamību (0.3-1.0 m). Salīdzinot ar pārējiem trofiska stāvokļa ezeru tipiem, purva ezeru ūdeņu pH reakcija ir skāba, ļoti zema mineralizācijas pakāpe, bet lielas humusvielu koncentrācijas. Distrofie ezeri ir nabadzīgi ar fitoplanktonu un zooplanktonu, jo HV

ietekmē biogēno elementu pieejamību, nosaka pH zemās vērtības, kā arī gaismas izplatības dziļumu un skābekļa režīmu. Organisko vielu pastiprinātas pieplūdes rezultātā no sateces baseina, piemēram, Islienā ezērā, kas atrodas daļēji uz augsnes minerālās daļas, ir iespējama *diseitrofā – pārejas* ezera tipa attīstība.

Ezeri ir atšķirīgi pēc ūdens ķīmiskā sastāva (3.3. tab.) un iegūtie rezultāti liecina, ka eitrofiem ezeriem ir raksturīgs liekāks kopējo izšķīdušo vielu saturs un nitrātjonu koncentrācijas, turpretim distrofiem ezeriem ir konstatētas visaugstākās ūdens krāsainības vērtības, ko nosaka palielināta organisko vielu pieplūde.

Izvēlēto virszemes ūdeņu paraugu humīnskābju (HS) un fulvoskābju (FS) galveno elementu un funkcionālo grupu sastāvs ir parādīts 3.4. tabulā.

Oglekļa daudzums (C%) virszemes ūdeņu HV mainās robežās no 48,74% – 58,34%, bet netika konstatētas lielas atšķirības starp upju un ezeru ūdeņiem.

Augstāks *ūdeņražā saturs (H %)* kopumā un arī lielākās vērtības noteicām no ezeru ūdeņiem izdalītajām humusvielām (Čortoks, Liepājas – 4,72%), bet mazāko – 3,70% Salacas upes humusvielām.

Analizējot *slāpekļa (N %)* un *skābekļa (O%)* saturu, *karboksilgrupu (COOH, mmol/g)* un *aromātisko grupu (ArOH, mmol/g)* daudzumu, secinājām, ka gan minēto parametru lielākās (N – 2,64% (Čortoks), O – 44,17% (Rāznas), COOH – 1,64 mmol/g (Rāznas), ArOH – 1,64 mmol/g (Islienā)), gan mazākās vērtības ((N – 0,63% (Islienā), O – 28,67% (Čortoks), COOH – 3,46 mmol/g (Čortoks), ArOH – 0,65 mmol/g (Rušons)) tika konstatētas ezeru ūdeņu humusvielām, bet upju ūdeņu humusvielu vērtības tik krasi neatšķiras. Acīmredzot ezeru HV sastāvu lielā mērā nosaka ezeru atšķirīgais trofiskais stāvoklis, un to veidošanās procesā (salīdzinot ar upju ūdeņu HV) iespējams atsevišķiem faktoriem (dažādas izcelsmes organisko vielu īpatsvars, biomasa u.c.) ir lielāka nozīme.

Analizējot iegūtos datus par molekulas sadalījumu, pilnīgi noteikti var apgalvot, ka ūdenstilpes limnoloģiskais statuss nosaka attiecīgo humusvielu sastāvu. Vismazākā attiecība $M_w/M_n = 1,07$ tika konstatēta Čortoka ezera HV, kas pilnībā atbilst oligotrofa tipa ezera raksturojumam, bet vislielākā – 1,85 Liepājas ezera HV, kas savukārt ir tipiski eitrofa ezera ūdeņu HV.

Apkopotie dati par virszemes ūdeņu humusvielu elementu un funkcionālo grupu sastāvu vēlreiz apstiprina, ka humīnskābes satur vairāk oglekli, bet mazāk skābekli un

funkcionālo grupu nekā fulvoskābes. Turpretim fulvoskābēm raksturīga mazāka molekulasmasa.

3.4. tabula.

Latvijas virszemes ūdeņu humusvielu elementu un funkcionālo grupu sastāvs un molekulasmasas sadalījums

Humusvielas (pētāmās upes/ezera nosaukums)	C, %	H, %	N, %	O, %	COOH ¹ , mmol/l	ArOH ² , mmol/l	M _n	M _w
			<i>Upes</i>					
HS (Salaca)	57,21	3,94	1,03	37,11	4,15	1,42	2000	3800
FS (Salaca)	54,60	3,70	0,93	39,16	4,88	1,15	1480	2150
FS (Venta)	51,78	4,22	0,75	42,75	4,63	0,96	2200	3150
FS (Daugava)	51,42	4,48	0,97	40,21	4,35	1,11	1800	3100
FS (Gauja)	49,68	4,25	1,45	43,51	4,94	0,85	2040	2550
FS (Seda)	54,20	3,71	1,10	40,05	4,65	1,18	950	1340
			<i>Ezeri</i>					
HS (Rušons)	50,38	4,03	1,04	37,40	4,28	0,65	1460	1950
HS (Burtnieks)	56,48	4,10	1,07	36,35	3,87	1,44	2750	4850
HS (Liepājas)	54,33	4,23	0,96	37,63	4,85	1,25	3100	5750
HS (Islīnas)	57,18	4,12	0,63	36,83	3,75	1,64	1300	1920
FS (Čortoks)	58,34	4,72	2,64	28,67	3,46	1,38	860	920
FS (Rāznas)	48,74	4,06	1,07	44,17	5,56	0,72	1400	2360
FS (Rušons)	55,48	3,75	1,07	40,18	4,38	1,32	1550	1800
FS (M.Baltezers)	52,37	4,11	0,91	42,61	3,98	1,17	2200	3300
FS (Burtnieks)	50,61	4,21	1,03	39,18	5,08	1,19	1600	2670
FS (Liepājas)	51,02	4,72	0,87	38,90	5,32	1,21	1650	2800

¹ karboksilgrupas

² aromātiskie fenoli

Augšņu un virszemes ūdeņu HV tika salīdzinātas ar ūdenstilpņu nogulumu humusvielām. Jāatzīmē, ka pētījumā tika izvērtētas Latvijā nozīmīgas ūdenstilpes, kurām ir tipisks ūdenstilpes limnoloģiskais statuss. Ūdenstilpņu nogulumu paraugi tika vākti stabilas sedimentācijas zonā un tiem raksturīgs augsts organisko vielu saturs.

Humusvielas no ūdenstilpņu nogulumiem izdala tāpat kā no augsnēm (metode aprakstīta pie HV izdalīšanas no augsnēm).

No šiem paraugiem izdalītās humusvielas tika pētītas tāpat kā HV no citām vidēm, t.i., tika noteikts elementu un funkcionālo grupu sastāvs (3.5. tab.).

Ūdenstilpņu nogulumu humusvielās oglekļa (C, %) daudzums svārstās robežās no 56,14% līdz 48,10%. Šīs vērtības atbilst arī vispārējam Latvijas humusvielu raksturojumam. Bet ūdeņraža (H, %) un slāpekļa (N, %) saturs – attiecīgi 7,43 – 5,15% un 6,23 – 0,86%, salīdzinoši ar augšņu un virszemes ūdeņu humusvielām ir ievērojami lielāks. Tāpat ezeru nogulumu humusvielām ir raksturīga lielāka molekulmasa (3300 – 6200 dal) un tā samazinās sekojošā secībā : M_w (mezotrofs) > M_w (eitrofs) > M_w (distrofs) > M_w (oligotrofs).

Acīmredzot, Latvijas ūdenstilpņu nogulumu HV ķīmisko sastāvu, uzbūves īpatnības būtiski ietekmē humusvielu izcelsmes avoti, HV koncentrācijas ūdenī, ūdens ķīmiskais sastāvs, HV pieplūde no sateces baseina, antropogēnā darbība un citi faktori (Garcia, 1994, Kļaviņš, 1995).

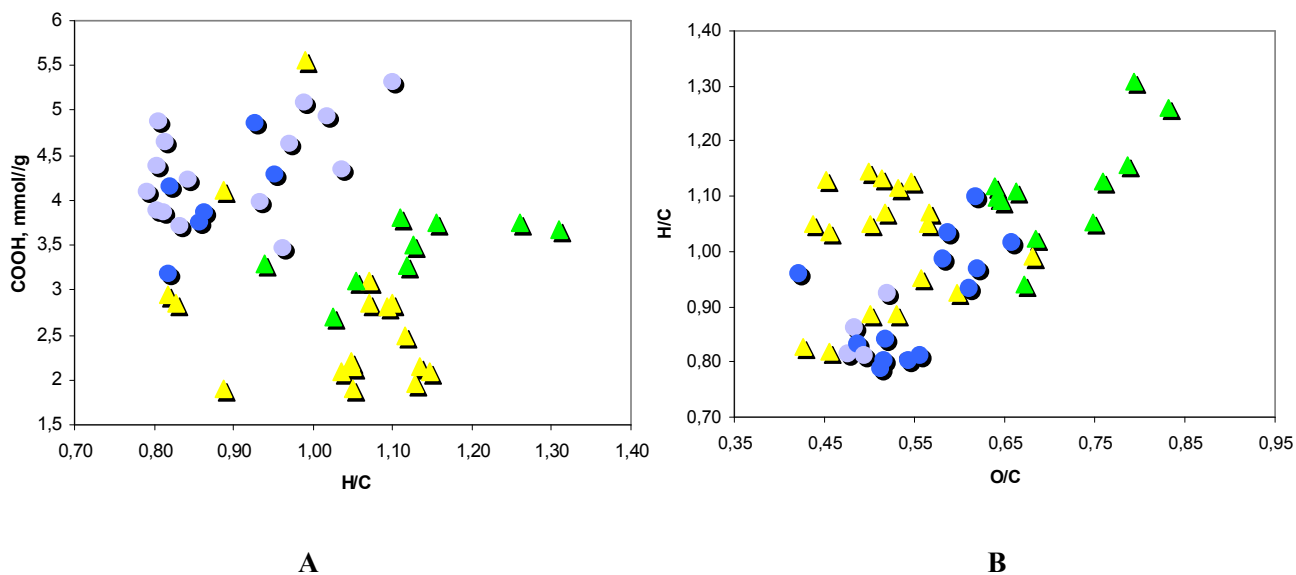
3.5. tabula.

Ezeru nogulumu humusvielu elementu un funkcionālo grupu sastāvs un molekulmasas sadalījums.

Humusvielas (pētāmā ezera nosaukums)	C, %	H, %	N, %	O, %	COOH, mmol/g	M_n	M_w
HS (Čortoks)	56,14	5,43	1,08	35,65	1,85	4650	6200
HS (M.Baltezers)	52,14	6,04	4,30	36,22	2,43	2600	4650
HS (M.Baltiņš)	55,11	4,76	1,73	36,10	1,93	4350	5600
HS (Breķis)	54,34	4,03	2,34	37,19	1,53	4200	5650
HS (Burtnieks)	51,34	5,85	5,64	32,87	3,01	3250	5340
HS (Engures)	52,73	4,83	2,96	38,18	2,95	2450	3850
HS (Juglas)	53,65	4,74	6,23	32,98	2,86	2850	4800
HS (Rāznas)	54,34	5,13	4,12	35,51	2,46	2450	4050
HS (Rušons)	53,16	5,04	3,43	36,87	2,12	2500	4150
HS (Tolkājas)	55,32	5,06	2,85	35,87	1,49	3850	5400
FS (Čortoks)	52,07	6,12	1,31	39,40	2,05	4250	5100
FS (M.Baltezers)	50,14	7,03	3,28	38,25	3,98	4200	3550
FS (M.Baltiņš)	49,84	6,95	1,64	39,77	2,14	3600	4700
FS (Breķis)	53,14	5,15	1,54	38,40	1,89	3750	4200
FS (Burtnieks)	50,14	6,34	4,15	36,57	4,13	2600	3450
FS (Engures)	48,10	7,43	2,43	40,44	2,85	2250	3350
FS (Juglas)	49,76	7,14	4,96	35,74	3,55	2500	3600
FS (Rāznas)	52,44	5,74	3,15	37,47	3,73	2250	3300
FS (Rušons)	51,53	6,16	2,15	38,76	2,15	2300	3400
FS (Tolkājas)	51,39	6,34	2,32	38,05	1,95	3600	4100
Humīns (M.Baltezers)	52,25	4,14	0,95	40,06	1,32	-	-
Humīns (Juglas)	53,14	4,75	0,86	36,35	1,46	-	-

Lai parādītu elementsastāva atšķirības dažādas izcelsmes HV, tika izmantoti *Van-Krevelena grafiki*. Van –Krevelena grafikus tradicionāli izmanto dažādu fosilā

kurināmā veidu (naftas, ogles, kūdras, lignīta) organiskās vielas raksturošanai. Šajos grafikos uzskatāmi parādās dažādu struktūrelementu (H/C pret O/C) relatīvais saturs HV struktūrās, kā arī ķīmisko procesu (demetilēšanās, dekarboksilēšanās, dehidratēšanās) ietekme humusvielu veidošanās procesā (3.1. att.). Minēto procesu rezultāta palielinās HV aromātiskums un humifikācijas pakāpe.



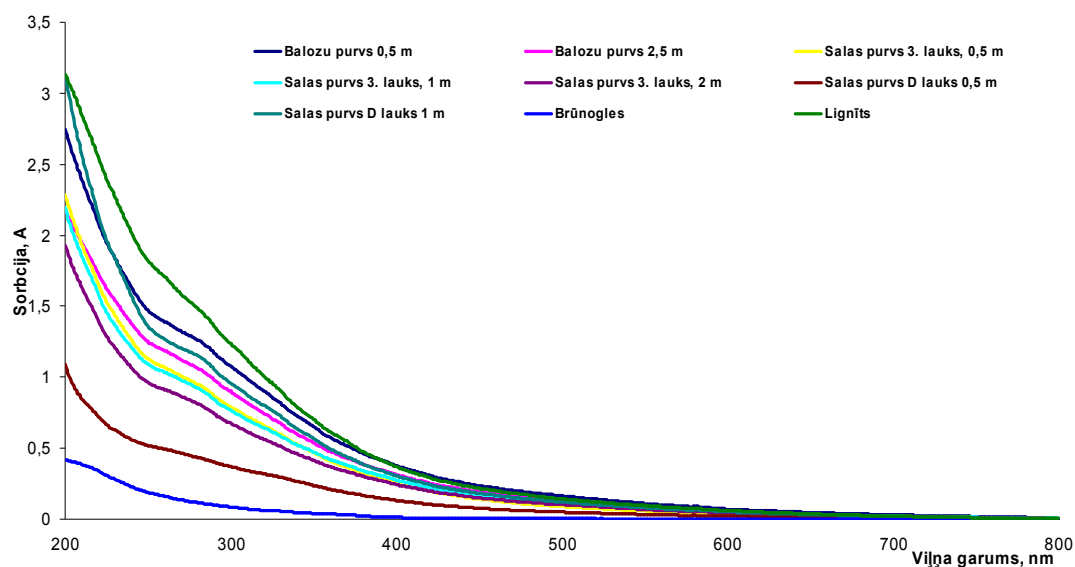
3.1. att. Humīnskābju un fulvoskābju O/C un H/C atomu attiecības (A); H/C atomu attiecības un karboksilgrupu saturs (B):

○ -ūdens HS, ●-ūdens FS, △ augsnes HS, ▲ augsnes FS.

Iegūtie Van-Krevelena grafiki uzskatāmi parāda, ka pastāv ievērojamas atšķirības starp dažādas izcelsmes humusvielām, kā arī starp humīnskābēm un fulvoskābēm. Starp attiecībām H/C un O/C pastāv cieša korelācija (3.1. att. A), kas parāda nosacīto aromātiskuma pakāpi HV struktūrā (īpaši labi šī atšķirība redzama HS un FS). Lielāks karboksilgrupu saturs ir novērojams ūdens HV (3.1. att. B), un šajā grafikā redzama arī izteikta atšķirība starp augsnes un ūdens humusvielām, ko acīmredzot nosaka atšķirīgās humifikācijas pakāpes. Kopumā minētie grafiki palīdz noteikt HV vietu organiskās vielas transformācijas produktu vidū un saistību starp atšķirīgās izcelsmes humusvielām.

3.1.2. HUMUSVIELU SPEKTRĀLĀ ANALĪZE

Uzņemtie augsnes, virszemes ūdeņu un ezeru nogulumu *ultravioletie spektri* ir samērā līdzīgi, bet HS un FS spektri ir nedaudz atšķirīgi pēc optiskā blīvuma (3.2. att.). Izdalīto humusvielu paraugu spektriem novērojama kopīga sakarība, ka, pieaugot viļņa garumam, sorbcija samazinās. Absorbcijas līknes slīpums, kas aprēķināts pēc ultravioleto staru absorbcijas attiecīgi pie 465 nm un 665 nm, t.i., attiecība E_4/E_6 ir atgriezeniski saistīta ar aromātisko grupu kondensāciju, kā arī ar daļiņu izmēru un molekulasu (Chen et al., 1997).



3.2. att. Latvijas augšņu un purvu HV UV-Vis spektri.

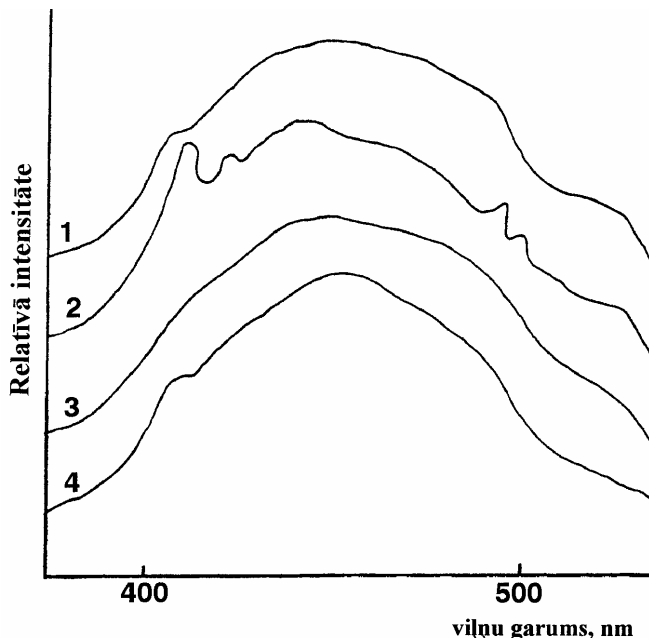
Humusvielu molārā absorbcija tika mērīta pie viļņa garuma 280 nm. Šis viļņa garums izvēlēts tādēļ, ka pie tā labi parādās π - π^* elektronu pāreja konjugētām sistēmām (Chin et al., 1994). Molāro absorbciju var ērti izmantot, lai aprēķinātu HV aromātiskumu:

$$\text{aromātiskums} = 0,5\vartheta + 6,74,$$

kur ϑ – molārā absorbcija; 6,74 – koeficients.

Augšņu, virszemes ūdeņu un ezeru nogulumu HV *fluorescences emisijas spektriem* (ierosināti pie viļņa garuma 330 nm) maksimumi ir novērojami attiecīgi viļņu diapazonā 445 - 485 nm, 435 - 465 nm un 435 - 455 nm (3.3. att.). Fluorescence pie

augstākiem viļņu garumiem ir raksturīga humusvielām, kuras izdalītas no hidromorfām augsnēm un brūnaugsnēm (kā arī purvu ūdeņu humusvielām), ko iespējams nosaka augstāk aizvietotie aromātiskie kodoli (Ghosh and Schnitzer, 1980).

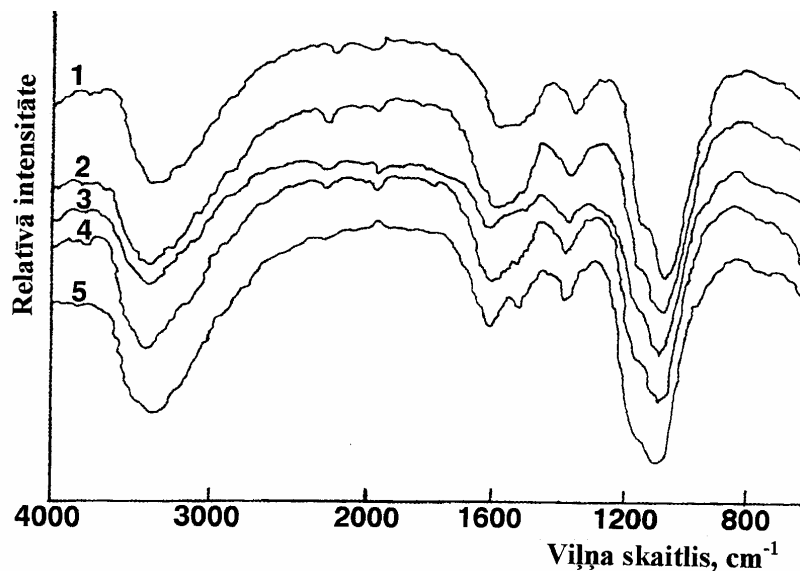


3.3. att. Augšņu un purvu nogulumu humusvielu fluorescences spektri ($\lambda_{exc}=335$ nm): 1 – purvu HS, 2 – antropogēnās augsnes HS, 3 – tipiski podzolētas augsnes HS, 4 – tipiskas brūnaugsnes HS.

Augšņu humīnskābes un fulvoskābes fluorescences emisijas spektru maksimumi ir novērojami pie zemākiem viļņu garumiem nekā ūdeņu humusvielām (Kļaviņš, 1993), tādējādi uzskatāmi parādot zemo aromātisko polikondensācijas pakāpi un zemākas konjugācijas hromoforās grupas. Augšņu humusvielu fluorescenci nosaka arī lignīnu veidotās struktūras un konjugētas fenolu aldehīdu grupas (Senesi and Sakellariadou, 1994). Būtiski atšķiras antropogēnās augsnes humīnskābju fluorescences spektrs. Šo spektru maksimumi norāda uz ar piesārņojumu saistītajiem (konjugētajiem) produktiem.

Ezeru nogulumu humusvielām novēroto fluorescences maksimumu pie viļņu garuma 440 – 470 nm var izskaidrot ar Šifa bāzu klātbūtni, kas veidojas kondensējoties amino- un karbonilgrupām.

Humusvielu *infrasarkanie spektri* dod informāciju par struktūras un uzbūves īpatnībām, īpaši norādot tipiskas funkcionālās grupas un to saites HV (3.4.att.).



3.4. att. Augšņu un purvu nogulumu humusvielu infrasarkanie spektri: 1 – purvu HS, 2 – tipiskas brūnaugsnes HS, 3 – tipiski podzolētas augsnes HS, 4 – tipiskas brūnaugsnes FS, 5 – antropogēnās augsnes HS.

Uzņemtie humīnskābju un fulvoskābju infrasarkanie spektri kopumā ir līdzīgi pēc galvenajām adsorbcijas attiecībām, bet atšķirīgi pēc dažādu grupu relatīvās intensitātes, kas ir atkarīgs no ņemtā parauga organisko vielu izcelsmes avotiem.

Humusvielu infrasarkanos spektrus pēc svarīgāko funkcionālo grupu klātbūtnes un to sniegtās informācijas var iedalīt reģionos.

Reģions 3600 – 2800 cm⁻¹. Šajā reģionā ir vērojams plašs grupu diapazons, kas ir tipisks ne tikai HV, bet arī augsnes minerālajām sastāvdaļām. Absorbcija šajā reģionā novērojama pateicoties –OH grupu klātbūtni, kuras ir saistītas ar citām grupām. Sorbcijas maksimumi pie 2920 cm⁻¹ un 2860-2850 cm⁻¹ norāda uz CH₃- un CH₂- grupu klātbūtni.

Reģions 2800 – 1700 cm⁻¹. Tipiskas sorbcijas līnijas ir reģionā ap 1700 cm⁻¹ (1725-1700 cm⁻¹). Šis reģions ir raksturīgs oglekļa grupām aldehīdos, ketonos un karbonskābēs. Sorbcijas maksimumi ir atkarīgi no konjugācijas pakāpes, aizvietotības un udeņraža saišu klātbūtnes.

Reģions 1690 – 1500 cm⁻¹. Šinī reģionā iespējams noteikt maksimumu amīdu grupām (1650-1640 cm⁻¹ un 1550-1540 cm⁻¹). Sorbcijas maksimumi 1625-1610 cm⁻¹ norāda uz aromātisko C=C saišu klātbūtni karbonskābēs un hinonos.

Reģions 1470 – 1370 cm⁻¹. Šajā reģionā parādās tipiskas C-H un O-H saites un sorbcijas maksimumi ir raksturīgi C-O saitēm.

Atšķirīgais funkcionālo grupu sadalījums parāda humusvielu struktūru veidošanos mikrobiālās sadalīšanās ceļā un ģeoķīmisko procesu ietekmi. Piemēram, augšņu fulvoskābes acīmredzot veidojas polikodensācijas reakcijās ar organiskajām vielām vai arī mikrobiālās degradācijas rezultātā. Purvu nogulumu humusvielās salīdzinoši daudz karbonskābju un alifātiskās struktūras. Tomēr karbonskābes ir visnestabilākās un mikroorganismi tās strauji noārda. Līdzība starp augšņu un purvu nogulumu humusvielām norāda vai nu uz dominējošu alohtonas izcelsmes purvu nogulumu humusu, vai arī uz spēcīgu autohtonas izcelsmes humusa materiāla transformāciju.

3.2. HUMUSVIELU SATURS LATVIJAS VIRSZEMES ŪDEŅOS

Organisko vielu ieskalosnās no sauszemes teritorijām ūdenstilpnēs un tecēs ir cieši saistīta ar ūdens plūsmu veidošanās mehānismu to ūdensšķirtnēs (Hemond, 1990). Tādēļ, pētot HV satura izmaiņas (sezonālās, ilgtermiņa) un tā saistību ar ūdens kvalitātes parametriem, ir svarīgi noskaidrot ūdens plūsmas veidus, kas pārvieto HV uz virszemes ūdeņiem, kā arī HV koncentrāciju izmaiņas saistībā ar upes noteci.

Ūdens plūsmu (kā arī noteces) veidošanās procesu ietekmē klimatiskie un baseina virsmas faktori (Zīverts, 1997). Galvenie klimatiskie faktori ir nokrišņi, radiācijas bilance, gaisa temperatūra, gaisa mitrums, vējš, bet nozīmīgākie baseina virsmas faktori – reljefs, augsnes veids, ģeoloģiskā uzbūve, meži, purvi, ezeri. Reljefa ietekme izpaužas gan tieši, veicinot noteci, gan netieši, ietekmējot nokrišņu izkrišanas daudzumu. Uz noteci izlīdzinošu ietekmi (samazina maksimumus, palielina minimumus) atstāj caurlaidīgas augsnes, liels mežu, purvu un ezeru daudzums upes baseinā.

Upes baseinā izšķir šādus iespējamus ūdens un HV plūsmu veidus:

- virszemes plūsma;
- augsnes nepiesātinātā slāņa laterālā plūsma;
- augsnes iekšējā plūsma;
- gruntsūdens plūsma;
- makroporu plūsma.

Virszemes noskalošanās ir ļoti turbulenta un pārvieto daudz suspendēto cieto daļiņu. Tādēļ ar virszemes plūsmu upē tiek ienestas galvenokārt neizšķīdušās humusvielas jeb suspendētais organiskais ogleklis.

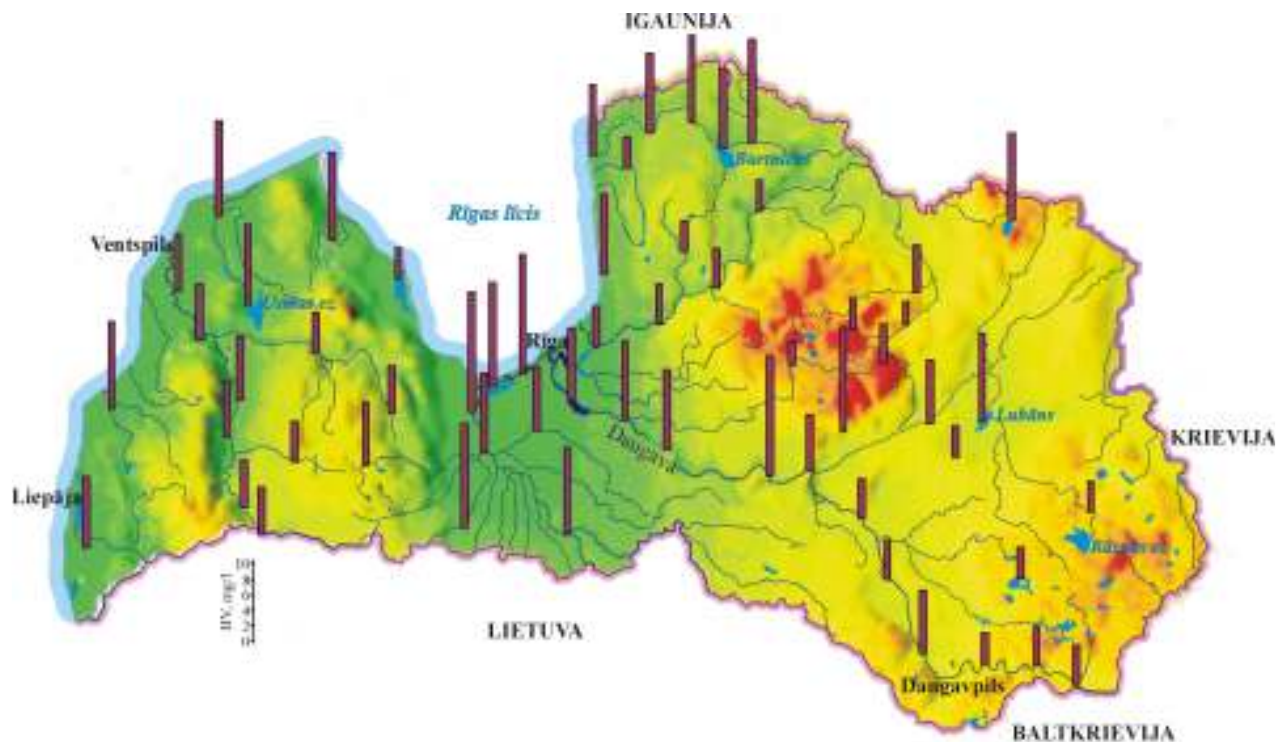
Ar augsnes iekšējo un augsnes nepiesātināto laterālo plūsmu tiek ieskalots izšķīdušais organiskais ogleklis (IOC), kā arī biogēnie elementi (N un P). Kopumā humusvielas upēs galvenokārt tiek ienestas ar šādām plūsmām:

- *virszemes plūsma*, ar kuru tiek ienestas visvairāk neizšķīdušās HV;
- *augšnes iekšējā plūsma*, ar kuru tiek ienestas visvairāk izšķīdušās HV;
- atsevišķos gadījumos arī *gruntsūdens plūsma*, ar kuru tiek ienestas izšķīdušās HV no upei pieguļošajām pārmitrajām vietām.

Jāatzīmē, ka ūdens kvalitātes mainīgums ir saistīts ar upes hidroloģiskā režīma, t.i., ūdens noteces mainīguma, palu un plūdu skaita gada laikā u.c. (Meybeck et al., 1992). Piemēram, palu laikā ūdens ķīmiskais sastāvs parasti ļoti mainās, ko nosaka dažādi ūdens pieplūdes avoti: virszemes notece, augsnes notece (t.i., ūdens cirkulācija augsnē) un pazemes ūdeņu notece. Tādējādi pēc dažādu vielu koncentrācijas izmaiņām upē var spriest par dominējošo plūsmas veidu upes baseinā gada laikā. Līdz ar to var secināt, ka organisko vielu koncentrācijas izmaiņas saistībā ar upes noteci nosaka dominējošo humusvielu plūsmu sezonālā dinamika upes sateces baseinā (ezeriem – ūdens caurplūdes režīms), kā arī upē noritošie fizikāli ķīmiskie procesi.

Kopumā Latvijas virszemes ūdeņiem raksturīgs relatīvi augsts ūdenī izšķīdušo organisko vielu saturs, ko nosaka vairāki faktori – dabiskie (klimats, ūdeņu veidošanās ģeokīmiskie apstākļi, purvu īpatsvars u.c.) un antropogēnie (lauksaimnieciskā darbība, komunālie notekūdeņi u.c.).

Tipiskas HV koncentrācijas Latvijas virszemes ūdeņos ir parādītas 3.5. attēlā. Raksturojot pētāmo upju baseinus īpaši izceļas Lielupe, Salaca un dažas mazākas upes. Bet HV saturu visticamāk ietekmē atšķirīgi faktori. Salacas upes baseina pārpurvošana (purvu īpatsvars ~ 12%) noteikti ir viens no galvenajiem iemesliem šajā baseinā noteiktajām salīdzinoši augstajām HV vērtībām (~40 mg/l). Bet Lielupes upes baseinā HV saturu (~35mg/l) iespējams nosaka augsnes humusa ieskalošanās virszemes ūdeņos, ko nosaka relatīvi intensīvā lauksaimniecība, līdzenais reljefs. Lielupes lejtecē, kā arī Daugavā HV koncentrāciju (~30%) ietekmē arī antropogēnie faktori, pirmkārt, neattīrītu notekūdeņu ievadīšana.



3.5. att. Tipiskas humusvielu koncentrācijas Latvijas iekšējos ūdeņos.

Daudzas mazās upes un nelieli ezeri izceļas ar augstu HV saturu, kas galvenokārt norāda uz baseina pārpurvošanas pakāpi.

Latvijas apstākļiem viszemākās HV koncentrācijas (mazāk nekā 20 mg/l) tika konstatētas upju (Gauja, Venta) un ezeru (Inesis, Rāznas) baseinos, jo, acīmredzot, ūdens ķīmiskais sastāvs ir veidojies salīdzinoši ar humusu nabadzīgās augsnēs. Jāatzīmē, ka HV koncentrāciju virszemes ūdeņos ietekmē arī organisko vielu mijiedarbība ar dažādām neorganiskajām vielām. Šīs mijiedarbības rezultātā nozīmīga daļa organisko vielu atrodas saistītā veidā, kā arī koloidālā formā.

3.3. ORGANISKO VIELU ĪPATNĒJĀ NOTECE UN TO ILGTERMIŅA IZMAIŅAS

Organisko vielu (OV) noteces no Latvijas upju baseiniem analizēšanai tika izmantoti 20 gadu ilgā periodā (1977-2004) vāktie dati (3.6.tab.). Analizējot organisko vielu kopējo noteci Baltijas jūrā, var secināt, ka ne vienmēr upju baseina lielums nozīmē arī proporcionāli lielāku organisko vielu apjomu.

Organisko vielu īpatnējā notece no Latvijas teritorijas kg/km² gadā (1977-2004).

Upe	Upes baseins km²	KSP	N-NO₃⁻	PO₄³⁻	SO₄²⁻	HV
<i>Daugava</i>	702000	9699	301	11,2	7799	11161
L. Jugla	972	7412	304	8,3	16052	8532
M. Jugla	679	9483	517	15,6	24037	10912
Ogre	1730	8949	532	13,7		10298
Aiviekste	9160	9604	333	8,2	8366	11051
Dubna	2780	11769	326	13,8	8257	13540
Feimanka	370	6291	431	14,7	6840	7243
Rēzekne	1190	4868	336	16,4	5581	5608
Malta	876	5240	385	9,5	6765	6036
Dviete	254		271	15,0		
Daugavas kreisā krasta pietekas	1400	7899	310	8,8		9091
<i>Gauja</i>	8900	9188	369	7,6	9807	10573
Abuls	430	7874	460	4,4	10766	9062
<i>Lielupe</i>	17600	8234	599	16,0	19287	9477
Iecava	1166	12731	632	16,5	18171	14646
Misa	862	13119	686	15,8	17779	15091
<i>Salaca</i>	3420	10390	373	5,3	8884	11955
Rūja	962	9838	297	8,4	9907	11321
Mazās upes (Vidzemes piekraste)	1540	7383	678	11,8	3254	8499
Mazās upes (Kurzemes piekraste)	2020	5495	282	7,6	5873	6329
<i>Venta</i>	8320	8217	605	9,0	13387	9457
Abava	2042	8407	764	13,5	16636	9675
Ciecere	543	5900	260	7,6	8800	6794
Tebra	555	9260	390	9,8	9250	10656
Irbe	2000	6236	194	7,3	5338	7180
Mazās upes (Baltijas jūras piekraste)		7344	267	6,0	5134	8454
<i>Vidēji</i>		8433	419	9,1	10694	9706

Tādējādi arī kopējo OV noteci nosaka vairāki faktori, kas ietekmē organisko vielu nokļūšanu virszemes ūdeņos. Latvijas augsnes, kuras bagātas ar organiskajām vielām, lielais purvu īpatsvars un relatīvi intensīvā cilvēka darbība acīmredzot arī nosaka organisko vielu noteces apjomu.

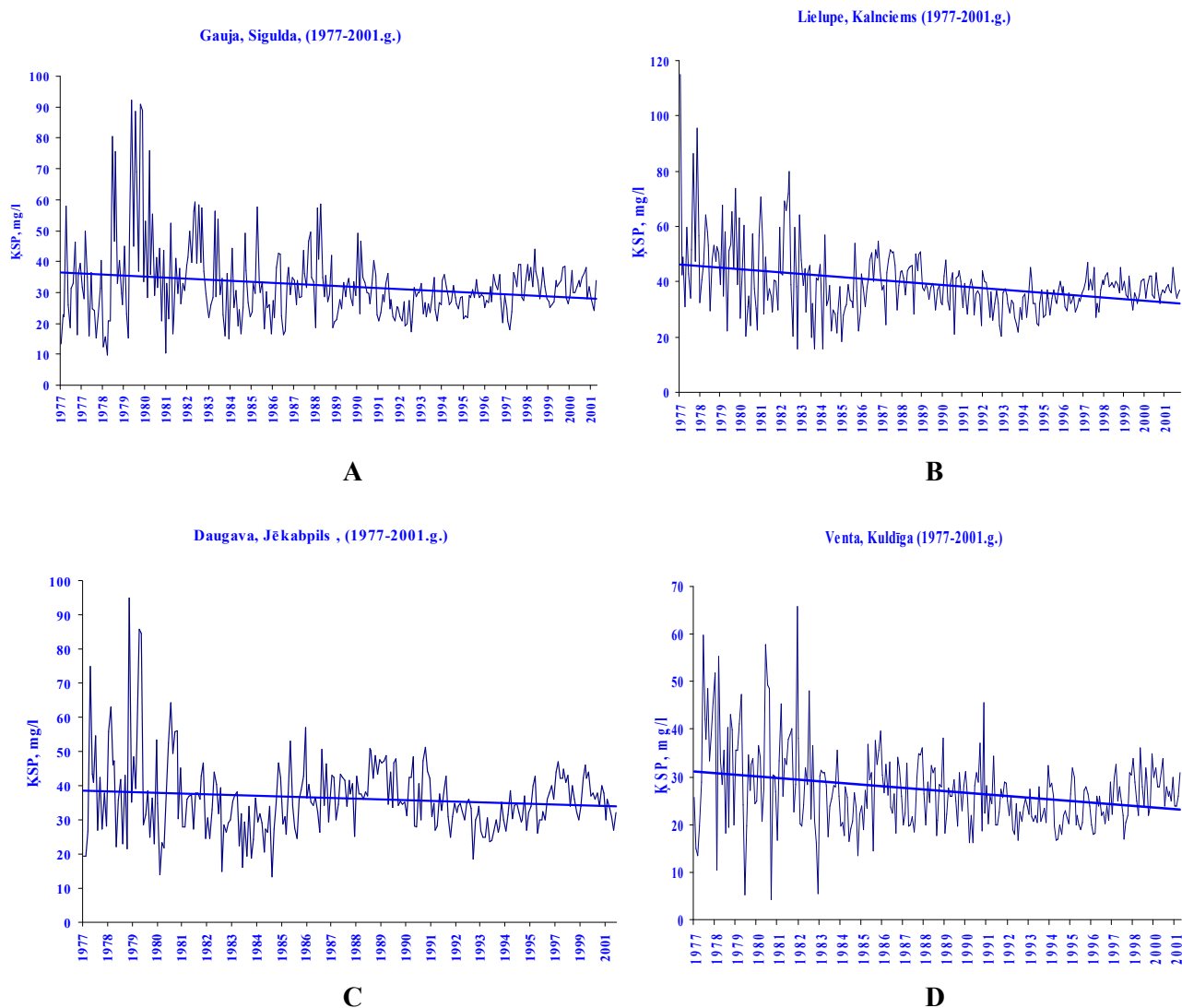
Jāatzīmē, ka atsevišķi upju baseini (piem., Daugavas, Lielupes, Aiviekstes) izceļas ar īpaši lielu HV noteci: 8600-15100 kg/km²/gadā. Lai gan lielākie organisko vielu noteces apjomi ir Daugavas sateces baseinā, kas veido apmēram 63% no Latvijas

kopējās organisko vielu noteces, jāatzīmē, ka salīdzinoši lieli organisko vielu apjomi ir novērojami arī atsevišķu mazāku upju baseiniem (piem., Lielupe, Salaca, Tebra).

Kā jau iepriekš tika atzīmēts, HV koncentrāciju virszemes ūdeņos raksturo to sezonālā mainība. Organisko vielu sezonālās izmaiņas upē nosaka dažādu faktoru maiņa gada laikā, piemēram, nokrišņu daudzums un intensitāte, ieskalotais un izskalotais organisko vielu daudzums no upes baseina, veģetācija u.c. Minēto faktoru sezonālo izmaiņu raksturs var būt atšķirīgs starp reģioniem vai atsevišķām vietām.

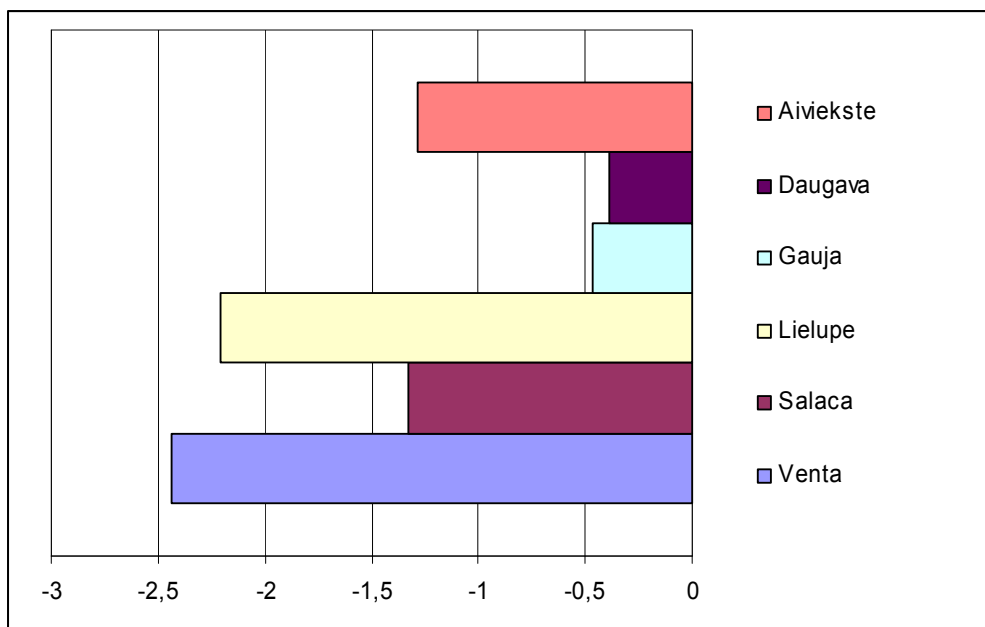
Lai raksturotu HV koncentrāciju ilgtermiņa izmaiņas tika aprēķināti organisko vielu raksturojošo parametru (ūdens krāsainība, sorbcija, ķīmiskais skābekļa patēriņš) koncentrāciju ilgtermiņa izmaiņu tendences (trendi). Acīmredzot Latvijas upēm organisko vielu saturu ilgtermiņa izmaiņu raksturu ir noteikuši upju sateces baseinos noritošie dabiskie un antropogēnie procesi. Pirmkārt, upju hidroloģiskā režīma īpatnības, kas parādās upju noteces pseidocikliskās izmaiņās. Analizētajā periodā Latvijas upēm (īpaši Rietumlatvijas upēm) augsti caurplūdumi tika novēroti 70-to gadu beigās un 80-to gadu sākumā (Venta). Austrumlatvijas upēm (īpaši Daugava, Aiviekste, Dubna) augsti caurplūdumi tika novēroti 80 –to un 90-to gadu mijā. Tā kā starp organisko vielu satura raksturojošiem parametriem un upes caurplūdiem pastāv cieša pozitīva korelācija, tad upju hidroloģiskās īpatnības ir būtiski ietekmējušas $Q_{SP_{Cr}}$ un ūdens krāsainību trendus periodā (Venta). Otrkārt, organiskā piesārņojuma samazināšanās tendence, kas ir saistīta ar pārmaiņām Latvijas ekonomiskajā un politiskajā sistēmā, arī ir ietekmējusi organisko vielu raksturojošo parametru trendus.

Lai iegūtu priekšstatu par OV satura koncentrāciju izmaiņu likumsakarībām, tika veikta pētāmo upju OV satura raksturojošo parametru korelācijas analīze pielietojot statistiskās metodes. Piemēram, 3.6. attēlā parādīts, ka pastāv noteikta savstarpēja atkarība jeb korelācija starp ķīmiskā skābekļa patēriņu ($Q_{SP_{Cr}}$) un upes noteci, kuras raksturošanai izmantots upes caurplūdums m^3/s . Starp šiem parametriem pastāvošo korelāciju nosaka dažādi ūdens pieplūdes veidi.



**3.6. att. Ķīmiskā patēriņa un upes caurplūduma tendri : A – Gauja; B – Lielupe;
C – Daugava, D - Venta.**

Lai raksturotu organisko vielu plūsmu mainību Latvijas virszemes ūdeņos, tika aprēķināts ķīmiskā skābekļa patēriņa (KSP_{Cr}) trends pēc Mann-Kendala testa vairākām Latvijas upēm (3.6. att.). Iegūtie rezultāti ļauj izdarīt secinājumu, ka Latvijas upēm organisko vielu saturs ilgtermiņa izmaiņu rakstura atšķirības lielā mērā ir atkarīgas no ūdens ķīmiskā sastāva veidošanās sateces baseinā. Aprēķinātie KSP_{Cr} tendri kopumā uzrāda negatīvu tendenci (3.7.att.). Lai gan parasti KSP_{Cr} koncentrācijas samazināšanos izskaidro ar komunālo un rūpniecības notekūdeņu, lauksaimnieciskās noteces samazināšanos, tomēr Daugavai, Ventai un Lielupei KSP_{Cr} aprēķinātos trendu rezultātus nevar pilnīgi izskaidrot ar antropogēnās slodzes samazināšanos pēdējos gados. Viens no iemesliem ir arī iespējamās analītiskās kļūdas (īpaši KSP_{Cr} noteikšanā).



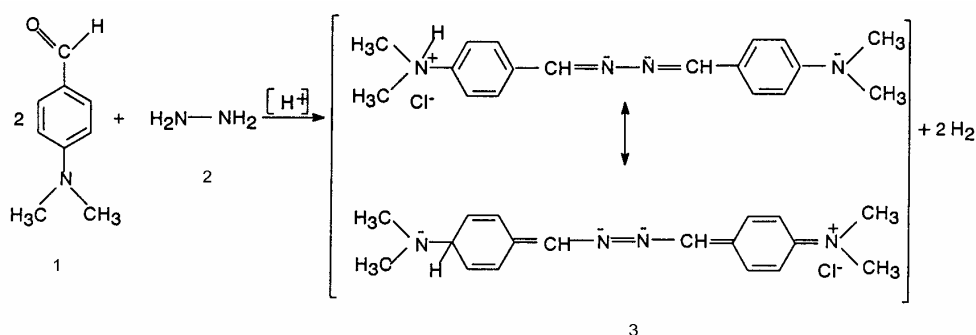
3.7. att. Organisko vielu saturs (ķīmiskā skābekļa patēriņš) mainība Latvijas upēm (1977 – 1998) pēc Mann-Kendela testa.

Piemēram, Daugavas baseina upēm to ietekmē dabiskie faktori – baseina ģeoloģiskās uzbūves īpatnības, reljefs, veģetācija, augsnes, pārmitro vietu (purvu) platības u.c., kā arī nosacīti liela cilvēka darbības aktivitāte sateces baseinos. Izvērtējot iegūto trendu var secināt, ka Latvijas upju ūdeņiem visumā ir raksturīga organisko vielu saturs samazināšanās tendence. Par būtisku trends uzskatāms Ventas, Salacas, Iecavas un Dubnas gadījumā. Pārējo upju ūdeņos ir konstatēta organisko vielu saturs samazināšanās, bet izteikta tā mainības tendence (trends) tomēr nav novērojama.

3.4. HUMUSVIELU KATALĪTISKĀ AKTIVITĀTE

3.4.1. HUMUSVIELU KATALĪTISKĀ AKTIVITĀTE KONDENSĀCIJAS REAKCIJĀS

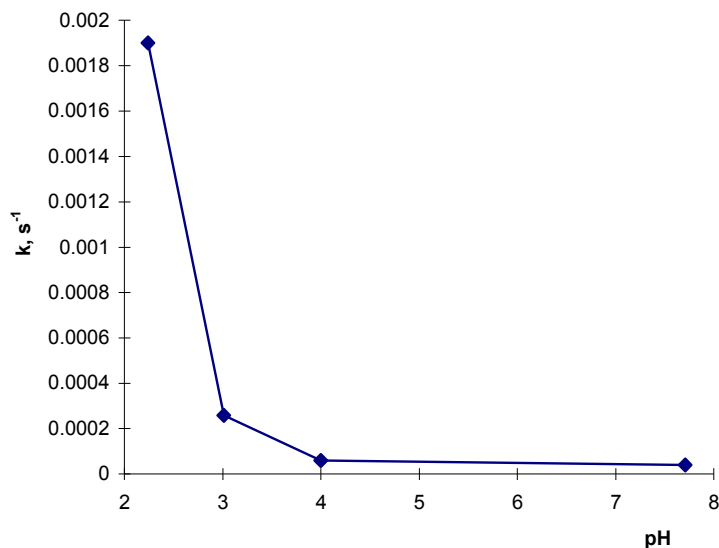
Humusvielu katalītiskās aktivitātes pētījumiem tika izvēlētas reakcijas, kuras var noteikt dabas vidi piesārņojošo vielu sadalīšanās un pārvērtības procesus. Pie šādām reakcijām neapšaubāmi pieder arī kondensācijas reakcijas, piemēram, 4-dimetilaminobenzaldehīda un hidrazīna kondensācijas reakcija (3.8.att.).



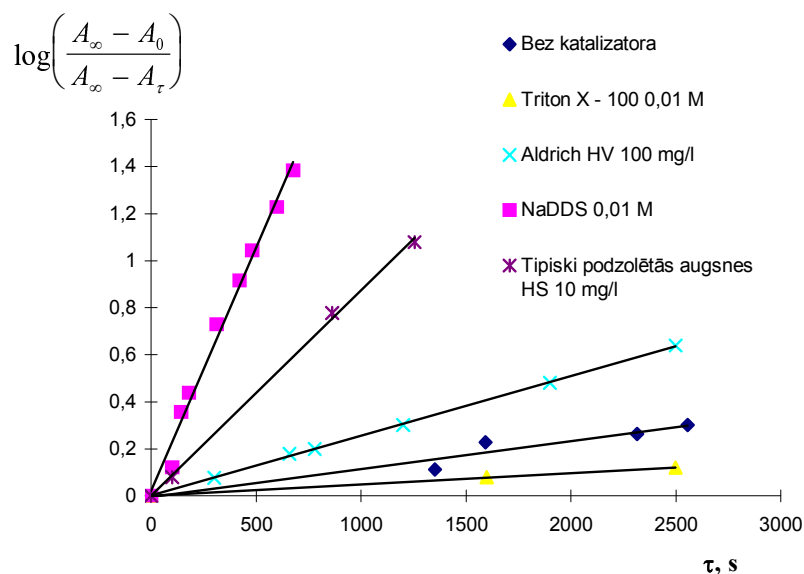
3.8. att. 4-Dimetilaminobenzaldehīda (1) un hidrazīna (2) kondensācijas reakcija.

Reakcijas ātrums ievērojami palielinās virsmas aktīvo vielu klātbūtnē, it īpaši, veidojoties micellām. Reaģējot 4-dimetilaminobenzaldehīdam (1) un hidrazīnam (2) ūdens šķīdumā (pH 2) veidojas savienojums dzeltenā krāsā (pateicoties hinoidālajai struktūrai) N,N'-bis[4-(N,N-dimetilamino)benzāl] hidrazīna hidrogēnhlorīds (3), kura koncentrācijas izmaiņai viegli sekot, mērot šķīduma gaismas absorbciju (468 nm). Šī ir nukleofīla aizvietošanās reakcija, kas norit pēc S_N2 mehānisma.

Lai noskaidrotu 4-dimetilaminobenzaldehīda un hidrazīna sulfāta kondensācijas reakcijas optimālos apstākļus, reakcija tika atkārtota pie dažādiem vides pH lielumiem (3.9. att.), virsmas aktīvo vielu un humusvielu klātbūtnē, kā arī bez katalizatora (3.10. att.).



3.9. att. 4-Dimetilaminobenzaldehīda ($5 \cdot 10^{-4}$ M) un hidrazīna sulfāta ($1 \cdot 10^{-5}$ M) kondensācijas reakcija nātrija dodecilsulfāta (0,01 M) klātbūtnē atkarība no vides pH.

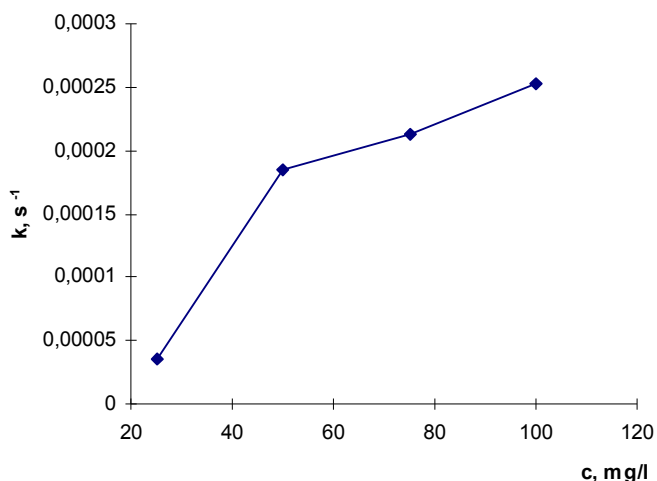


3.10. att. 4-Dimetilaminobenzaldehīda ($5 \cdot 10^{-4}$ M, pH 2) un hidrazīna sulfāta ($1 \cdot 10^{-5}$ M, pH 2) kondensācijas reakcijas ātrums dažādu virsmas aktīvo vielu, humusvielu klātbūtnē un bez katalizatora.

Iegūtie eksperimentālie rezultāti apstiprināja, ka kondensācijas reakcijas ātrums ir atkarīgs no vides pH, un skaitliski vislielākā reakcijas ātruma konstante ir pie pH 2.

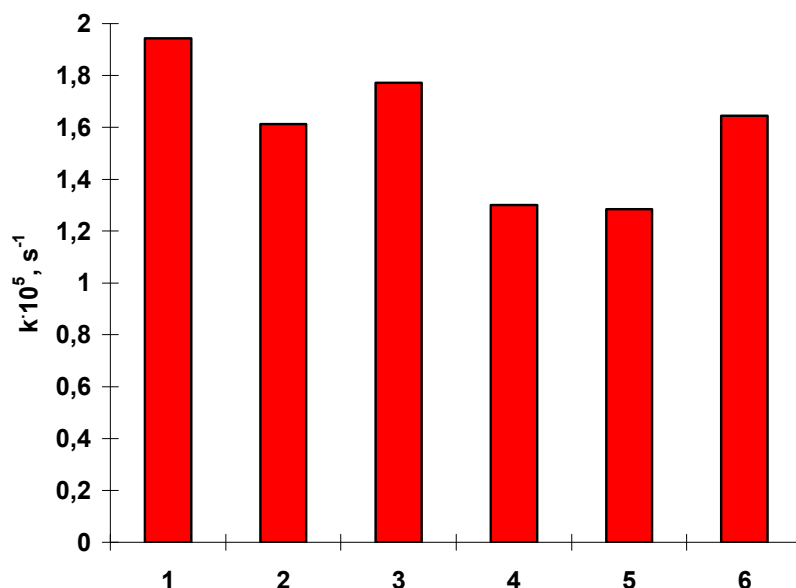
Izvēlētās kondensācijas reakcijas ātrums ievērojami palielinās anjono virsmas aktīvo vielu (nātrija dodecilsulfāta) klātbūtnē, bet nejonogēnās virsmas aktīvās vielas (alkilfenilpolietilēnglikols (Triton X - 100)) acīmredzot inhibē doto reakciju. Pētījuma rezultāti arī apstiprināja faktu, ka humusvielas katalizē šāda tipa reakcijas, lai gan to katalītiskā aktivitāte ir ievērojami zemāka nekā nātrija dodecilsulfātam.

Eksperimentāli iegūtā sakarība parāda, ka 4-dimetilaminobenzaldehīda un hidrazīna sulfāta kondensācijas reakcijas ātruma palielināšanās ir proporcionāla humusvielu koncentrācijai vidē (3.11. att.).



3.11. att. 4-Dimetilaminobenzaldehīda ($5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, pH 2) un hidrazīna sulfāta ($1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, pH 2) kondensācijas reakcijas ātrums atkarībā no humīnskābes (Aldrich) koncentrācijas.

4-Dimetilaminobenzaldehīda un hidrazīna sulfāta kondensācijas reakcijās tika izmantotas humusvielas, kuras izdalītas no atšķirīgām vidēm (3.12. att.), lai pārbaudītu HV katalītisko aktivitāti atkarībā no to izcelsmes. Reakcijas ātruma konstantes vērtība mainās intervālā $k = 1,28 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \dots 1,94 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ un gan ūdens, gan augsnes humusvielas uzrāda katalītisko aktivitāti. Relatīvi zemāka ir kūdras humusvielu katalītiskā aktivitāte, bet augstāka- ūdeņu fulvoskābju katalītiskā aktivitāte.



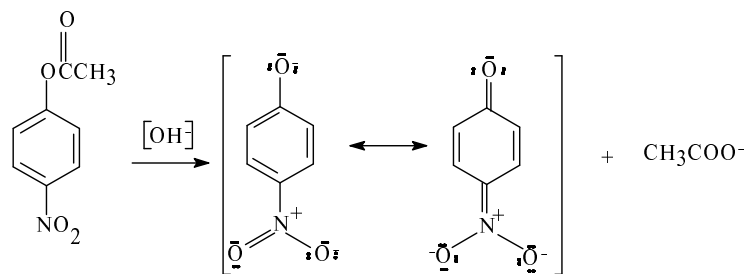
3.12. att. 4-Dimetilaminobenzaldehīda ($5 \cdot 10^{-4}$ M, pH 2) un hidrazīna sulfāta ($1 \cdot 10^{-5}$ M, pH 2) kondensācijas reakcijas ātruma konstantes atkarība no dažādām humusvielām (100 mg/l): 1 – FS (Daugava); 2 – FS (Salaca); 3 – FS (Islienas ezers); 4 – HS (kūdra Olaine); 5 – HS (kūdra Sece); 6 – HS (velēnu podzolētas augsnes).

Eksperimentāli tika apstiprināts, ka humusvielas ūdens vidē jūtami paātrina 4 - dimetilaminobenzaldehīda un hidrazīna kondensācijas reakciju, pie kam humusvielu katalītiskais efekts ir atkarīgs no to izcelsmes.

3.4.2. HUMUSVIELU KATALĪTISKĀ AKTIVITĀTE p-NITROFENILACETĀTA HIDROLĪZES REAKCIJĀS

Pētījuma kontekstā par aktuālu uzskatāma esteru hidrolīzes reakcijas izpēte, jo daudzas vidi piesārņojošās vielas ir esteri. Esteru hidrolīzes ātrums palielinās, ja tie nodrošināta micellu veidošanās (Overberger & Dixon, 1977, Sorm et al., 1985).

p-Nitrofenilacetāta hidrolīzes reakcijas rezultātā veidojās krāsains savienojums: p-nitrofenolāts, kura koncentrācijas izmaiņai viegli sekot, mērot tā šķīduma absorbciju pie viļņa garuma 400 nm un kura dzeltenu krāsu nosaka tā hinoidālā struktūra (3.13.att.).

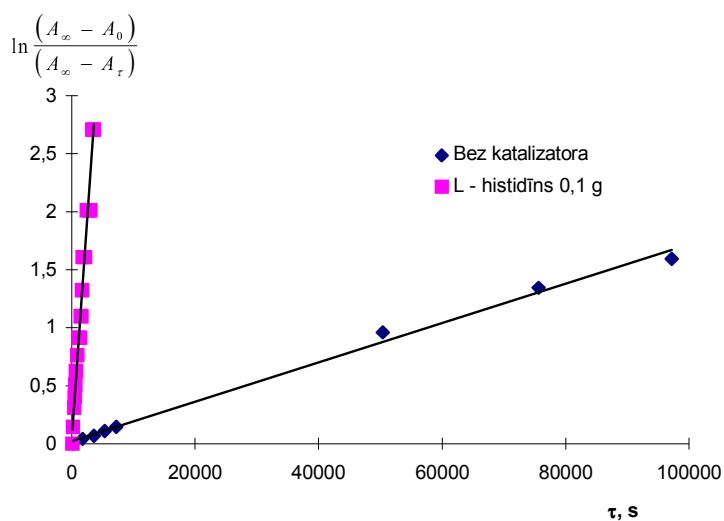


(p-Nitrofenilacetāts)

(p-nitrofenolāts)

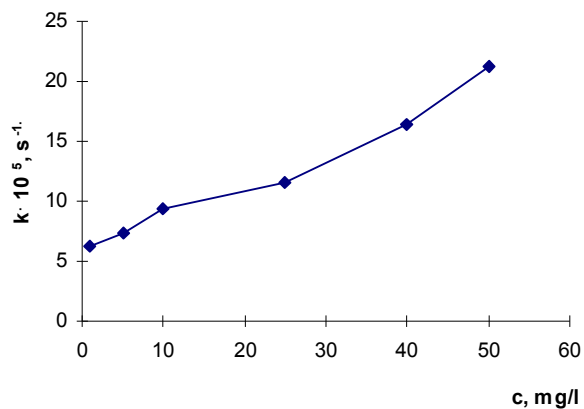
3.13. att. p-Nitrofenilacetāta hidrolīzes reakcija

p-Nitrofenilacetāta hidrolīzes reakcija tika pētīta, lai noskaidrotu humusvielu katalītisko aktivitāti hidrolīzes reakcijās. Piemēram, arī 2,4-dihlorfenoksietilskābes oktylestera hidrolīzes reakcijās humusvielas paātrina reakcijas norisi pēc micellārās katalīzes mehānisma (Perdue, 1983). Lai noskaidrotu reakciju atkārtojamību, tika veikti trīs paralēlie mērījumi. Sākotnēji tika salīdzināts nekatalītiskās reakcijas ātrums un reakcijas ātrums ar katalizatoru (L – histidīnu) (3.14. att.).

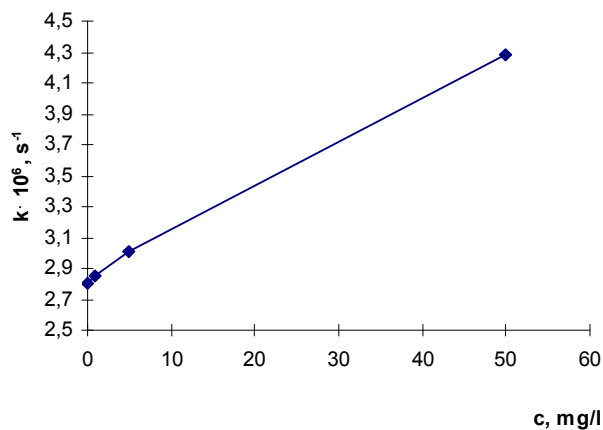


3.14. att. p-Nitrofenilacetāta ($2 \cdot 10^{-3}$ M, pH 8) hidrolīzes reakcijas ātrums nekatalītiskai reakcijai un ar katalizatoru L - histidīnu (0,1 g)

Pētot humusvielu katalītisko aktivitāti, tika izmantotas rūpnieciski ražotas humusvielas (3.15. un 3.16. att.).



3.15. att. p-Nitrofenilacetāta ($2 \cdot 10^{-3} \text{M}$, pH 8) hidrolīzes reakcijas ātruma konstantes atkarība no fulvoskābes “Fertilizante” koncentrācijas



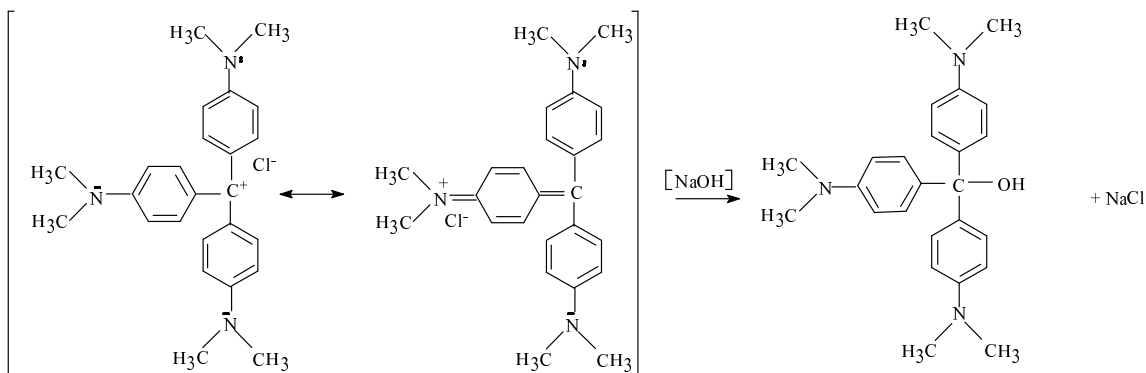
3.16. att. p-Nitrofenilacetāta ($2 \cdot 10^{-3} \text{M}$, pH 8) hidrolīzes reakcijas ātruma konstantes atkarība no “Aldrich” humīnskābes koncentrācijas

Ekspērimētāli tika konstatēts, ka humusvielas tiešām uzrāda katalītisko aktivitāti p-nitrofenilacetāta hidrolīzes reakcijā. Humusvielu ietekmi uz reakcijas ātrumu acīmredzot nosaka to veidošanās apstākļi un koncentrācija ūdens šķīdumā

3.4.3. HUMUSVIELU KATALĪTISKĀ AKTIVITĀTE BĀZU NUKLEOFĪLĀS PIEVIENOŠĀNĀS REAKCIJĀS AR TRIFENILMETĀNA KRĀSVIELĀM

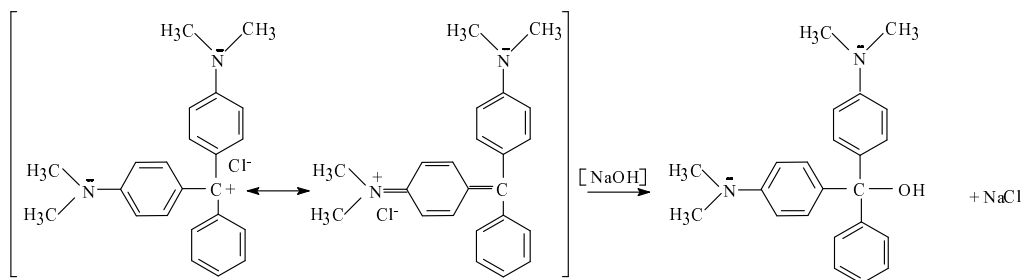
Humusvielu katalītiskā aktivitāte tika pētīta bāzu nukleofīlās pievienošanās reakcijās trifenilmetāna krāsvielām: kristālvioletajam un malahītzajam.

Kristālvioletajam (tri[p - dimetilaminofenil]metil hlorīdam), kura krāsa protonētā formā ir violeta, reaģējot ar nātrija sārmu veidojas savienojums tri[p - dimetilaminofenil]metanols, kurš leikobāzes formā ir bezkrāsains (3.17.att.). Šī nukleofīlā pievienošanās reakcija norit pēc S_N2 mehānisma.



3.17.att. Bāzu nukleofilās pievienošanās reakcija trifenilmetāna krāsvielai – kristālvioletajam.

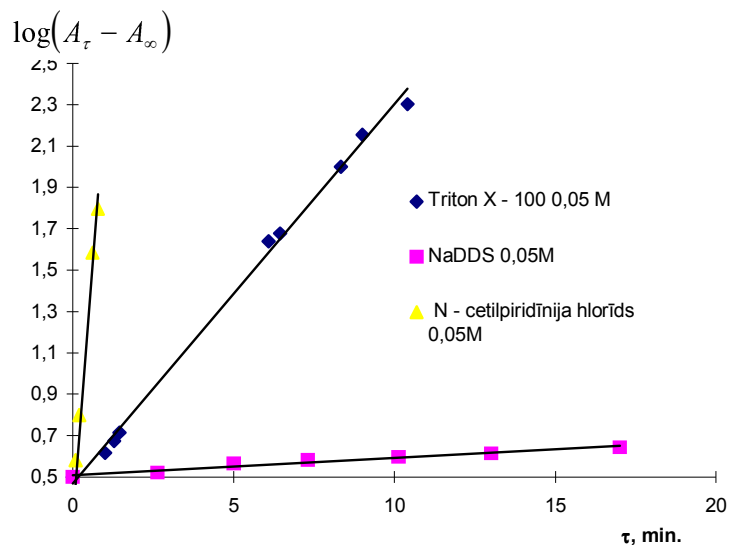
Bāzu nukleofīlā pievienošanās reakcija ar malahītzājo arī norit pēc S_N2 mehānisma (3.18.att.). Reaģējot di(4 - dimetilaminofenil)fenilmetil hlorīdam (1), kura krāsa protonētā formā ir malahītzāļa, ar nātrija sārmu veidojas di(4 - dimetilaminofenil)fenil metanols (2), kurš ir bezkrāsains.



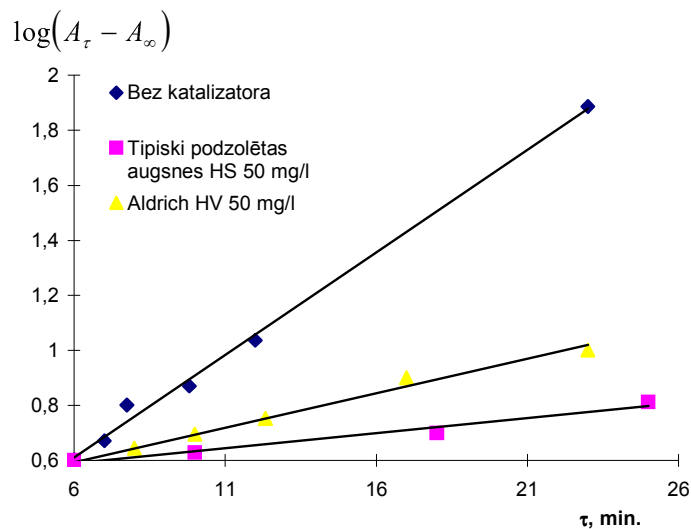
3.18. att. Bāzu nukleofilās pievienošanās reakcija trifenilmetāna krāsvielai – malahītzajam.

Šīs reakcijas tiek katalizētas katjono virsmas aktīvo vielu (VAV) klātbūtnē, veidojoties micellām (Albrizzio et al., 1971). Reakcijas laikā analizējamais šķīdums atkrāsojas, tādējādi, izmantojot spektrofotometrisko metodi (kristālviolētā šķīdumam optisko blīvumu mēra pie 590 nm, malahītzālajam – pie 620 nm), ir ērti sekot reakcijas gaitai.

Iegūtie eksperimentālie rezultāti (3.19. un 3.20. att.) apliecināja, ka krāsvielu atkrāsošanās reakcijas ātrums ir atkarīgs no virsmas aktīvo vielu īpašībām.



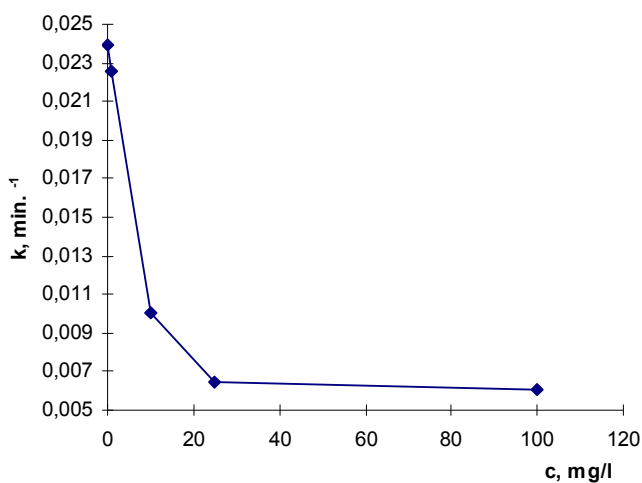
3.19. att. Krāsvielas (malahītzālā $1,25 \cdot 10^{-5}$ M) atkrāsošanās sārmainā vidē (NaOH $3,49 \cdot 10^{-3}$ M) reakcijas ātrums dažādu virsmas aktīvo vielu klātbūtnē.



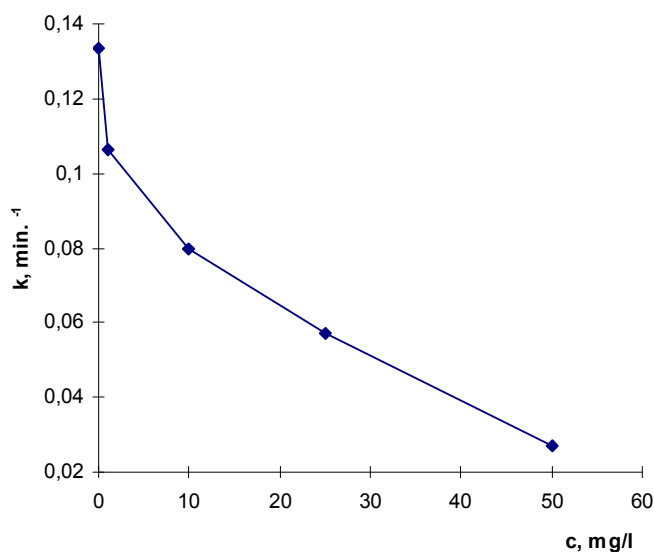
3.20. att. Krāsvielas (malahītzālā $1,25 \cdot 10^{-5}$ M) atkrāsošanās sārmainā vidē (NaOH $3,49 \cdot 10^{-3}$ M) reakcijas ātrums nekatalītiskai reakcijai, ar humusvielu (Aldrich) un ar humīnskābi (tipiski podzolētas augsnes).

Katalītiskā reakcija ar N - cetilpiridīnija hlorīdu norit visātrāk, jo tā ir katjonā virsmas aktīvā viela. Turpretī anjonās VAV (nātrija dodecilsulfāts) klātbūtnē reakcijas ātruma konstante samazinās – reakcija tiek inhibēta. Šie rezultāti pilnībā sakrīt ar literatūras datiem (Albrizzio et al., 1971).

Turpretī humusvielu klātbūtnē bāzu nukleofilās pievienošanās reakcija trifenilmetāna krāsvielām norit līdzīgi kā ar nātrija dodecilsulfātu (3.21. un 3.22.att.).



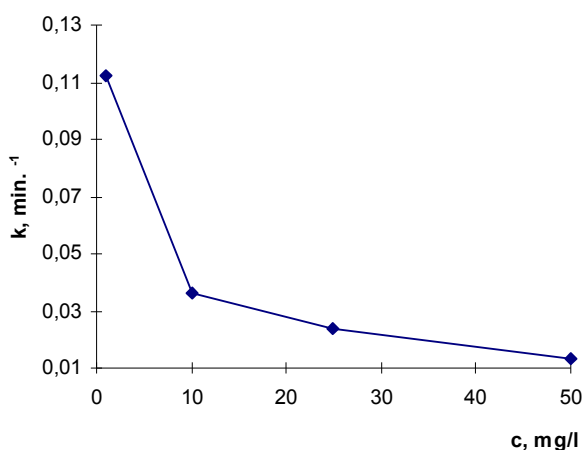
3.21. att. Krāsvielas (kristālvioletais $2 \cdot 10^{-6}$ M) atkrāsošanās sārmainā vidē (NaOH 0,003 M) reakcijas ātruma konstantes atkarība no humīnskābes Aldrich koncentrācijas



3.22. att. Krāsvielas (malahīztaļā $1,25 \cdot 10^{-5}$ M) atkrāsošanās sārmainā vidē (NaOH $3,49 \cdot 10^{-3}$ M) reakcijas ātruma konstantes atkarība no humīnskābes Aldrich koncentrācijas

Līdz ar to var pieņemt, ka šajā gadījumā humusvielas darbojas kā anjonās VAV un reakcija tiek inhibēta. Attiecībā uz humusvielām tika konstatēta sakarība, ka, pieaugot to koncentrācijai, reakcijas ātrums samazinās

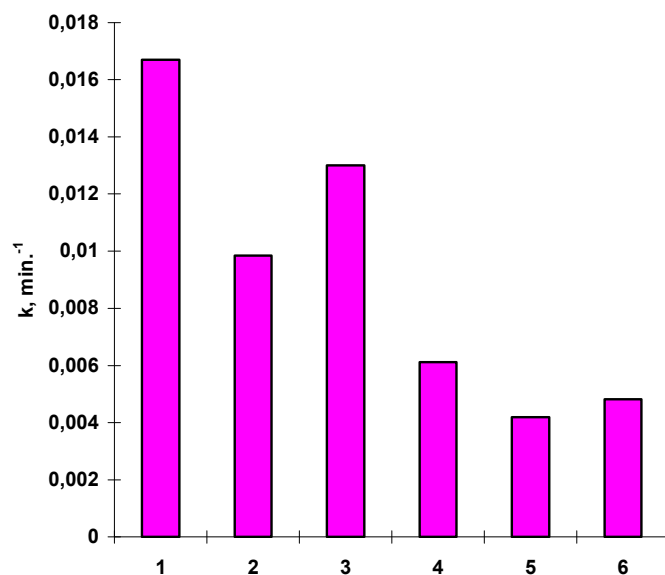
Vērojama sakarība, ka, palielinoties humusvielas koncentrācijai, samazinās reakcijas ātruma konstante, t.i., reakcija tiek kavēta. Krāsvielu atkrāsošanās reakcijās tika izmantota arī tipiski podzolētas augsnes humusviela, un reakcijas gaita tika pētīta, izmantojot šīs humusvielas šķīdumus ar dažādām koncentrācijām (3.23. att.).



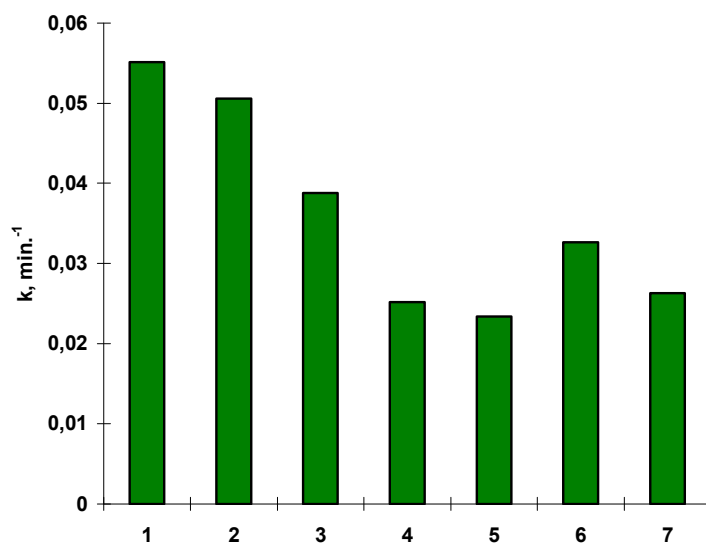
3.23. att. Krāsvielas (malahīzāļā $1,25 \cdot 10^{-5}$ M) atkrāsošanās sārmainā vidē (NaOH $3,49 \cdot 10^{-3}$ M) reakcijas ātruma konstantes atkarībā no tipiski podzolētas augsnes humīnskābes koncentrācijas

Konstatētās likumsakarības var izskaidrot, pieņemot, ka HV īpašības ūdens vidē ir līdzīgas anjonām virsmas aktīvajām vielām. No otras puses, ja pieņem, ka micellārās katalīzes pamatā ir hidrofobo reaģējošo vielu koncentrēšanās micellas iekšienē (hidrofobā mikrovidē), tad krāsvielu atkrāsošanas gadījumā, ņemot vērā reakcijas substrātu (krāsvielas) visai hidrofilo uzbūvi, šāds efekts acīmredzot nav novērojams.

Tālāk darba mērķis bija pētīt dažādas izcelsmes humusvielas, lai noskaidrotu to katalītisko aktivitāti nukleofilās pievienošanās reakcijās gan malahīzāļajam, gan kristālvioletajam (3.24. un 3.25. att.). Nukleofilās pievienošanās reakcijas ātruma konstante ir robežās no $0,4-1,7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (kristālvioletajam) un robežās no $2,3 - 8 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (malahīzāļajam).



3.24.att. Krāsvielas (kristālvioletais $2 \cdot 10^{-6}$ M) atkrāsošanās sārmainā vidē (NaOH 0,003 M) reakcijas ātruma konstantes atkarība no dažādām humusvielām (10 mg/l): 1 – FS (Daugava); 2 – FS (Salaca); 3 – FS (Islienas ezers); 4 – HS (tipiski podzolētas augsnes); 5 – HS (kūdra Olaine); 6 – HS (K humus).

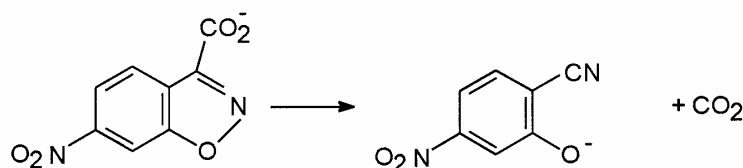


3.25. att. Krāsvielas (malahīzlaļā $1,25 \cdot 10^{-5}$ M) atkrāsošanās sārmainā vidē (NaOH $3,49 \cdot 10^{-3}$ M) reakcijas ātruma konstantes atkarība no dažādām humusvielām (10 mg/l): 1 – FS (Daugava); 2 – FS (Salaca); 3 – FS (Islienas ezers); 4 – HS (tipiski podzolētas augsnes); 5 – HS (K humus); 6 – HS (Spīgu purvs); 7 – (kūdra Olaine).

Pētot dažādas izcelsmes humusvielu katalītisko aktivitāti nukleofilās pievienošanās reakcijās gan malahīzaļajam, gan kristālvioletajam, tika konstatēts, ka ūdeņu humusvielu uzrāda lielāku katalītisko aktivitāti nekā augšņu humusvielās.

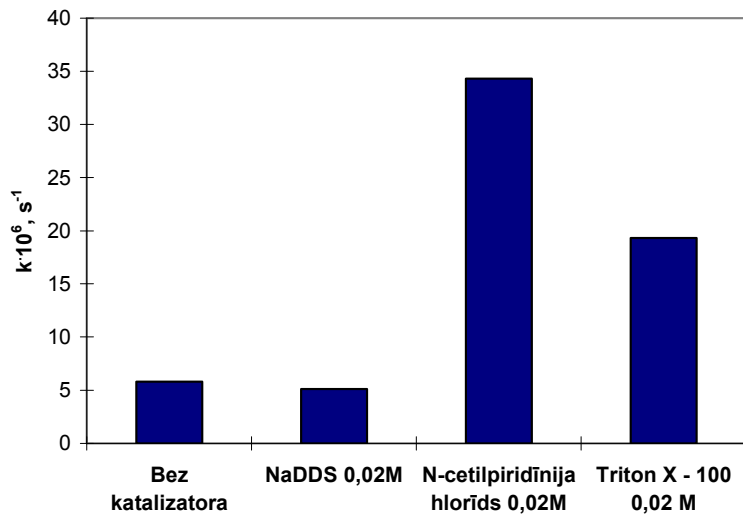
3.4.4. HUMUSVIELU KATALĪTISKĀ AKTIVITĀTE 6-NITROBENZIZOKSAZOL-3-KARBONSKĀBES DEKARBOKSILĀCIJAS REAKCIJĀS

6-Nitrobenzizoksazol-3-karbonskābes dekarboksilācijas reakcijas ātrums ir atkarīgs no vides, kurā viela izšķīdināta, piemēram, heksametilfosforamīdā minētās reakcijas ātrums ir 10^8 reizes lielāks nekā ūdenī. 6-Nitrobenzoksazol-3-karbonskābes dekarboksilācijas reakcijas (3.26. att.) rezultātā veidojas savienojums dzeltenā krāsā: 2-ciāno-5-nitrofenolāts, kura koncentrācijas izmaiņai viegli sekot, mērot tā šķīduma gaismas absorbciju 426 nm.



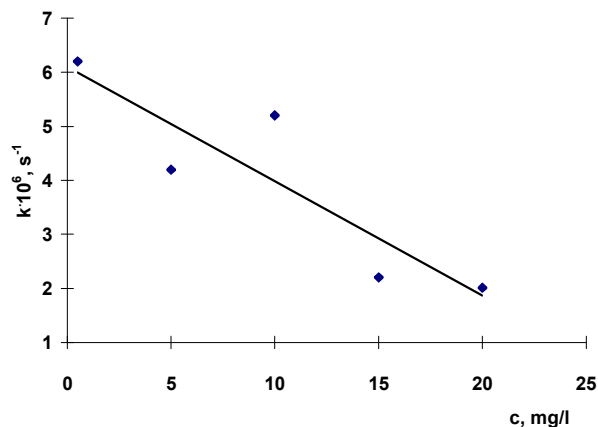
3.26.att. 6-Nitrobenzoksazol-3-karbonskābes (1) dekarboksilācijas reakcija veidojoties 2-ciāno-5-nitrofenolātam (2).

Pētījumā tika konstatēts, ka dekarboksilācijas reakcija dažādu tipu virsmas aktīvo vielu (VAV) klātbūtnē un bez katalizatora norit atšķirīgi (3.27.att.). Reakcijas ātrums ievērojami palielinās katjono VAV klātbūtnē, kas sakrīt ar literatūras datiem (Overberger, et al. 1977, Vemulapalli, 1993). Turpretim nejonogēno VAV, it īpaši humusvielu klātbūtnē dekarboksilācijas reakciju inhibē.



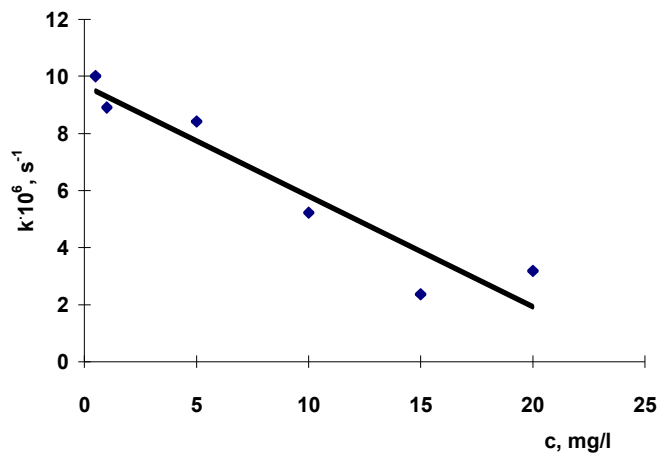
3.27. att. 6-Nitrobenzizoksazol-3-karbonskābes (0,0133M, pH 9) dekarboksilācijas reakcijas ātrums dažādu virsmas aktīvo vielu, humusvielu klātbūtnē un bez tām.

6-Nitrobenzizoksazol-3-karbonskābes dekarboksilācijas reakcijas pētīšanā tika izmantotas dažādas izcelsmes humusvielas, un reakcijas gaita tika pētīta, izmantojot šo humusvielu šķīdumus pie dažādām to koncentrācijām (3.28., 3.29.att.). Humusvielu ietekmi uz dekarboksilācijas reakcijas ātrumu apstiprināja iegūtā sakarība (3.28., 3.29.att.), ka, palielinoties humusvielas koncentrācijai šķīdumā,



samazinās reakcijas ātruma konstante (reakcija tiek kavēta).

3.28. att. 6-Nitrobenzizoksazol-3-karbonskābes (0,0133M, pH 9) dekarboksilācijas reakcijas ātruma konstantes atkarība no Islien's fulvoskābes koncentrācijas.



3.29. att. 6-Nitrobenzizoksazol-3-karbonskābes (0,0133M, pH 9) dekarboksilācijas reakcijas ātruma konstantes atkarība no Salacas fulvokābes koncentrācijas

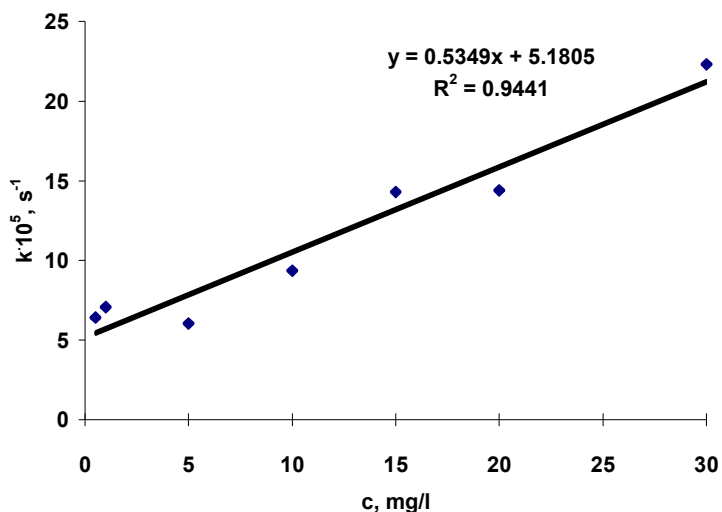
Reakcijas ātrums konstante ir atšķirīga dažādas izcelsmes humusvielu klātbūtnē. Līdz ar to var secināt, ka dekarboksilācijas reakcijas ātruma konstanti ietekmē gan humusvielu koncentrācija reakcijas vidē, gan to izcelsme (3.7.tab.).

3.7. tabula

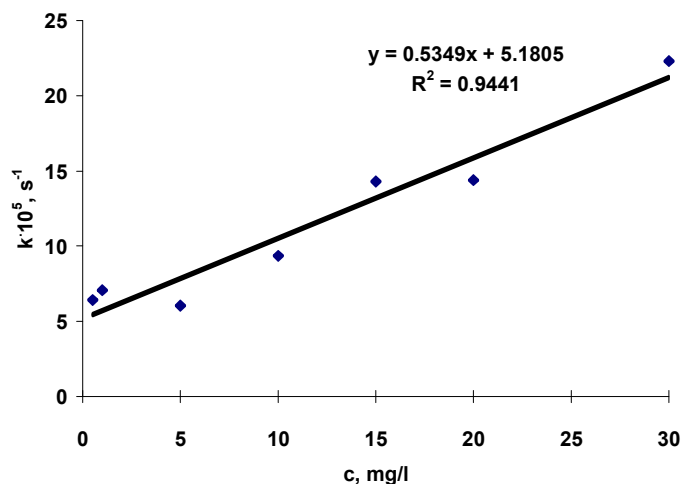
6-Nitrobenzizoksazol-3-karbonskābes (0,0133M, pH 9) dekarboksilācijas reakcijas ātruma konstantes atkarība no humusvielu koncentrācijas šķīdumā

Humusvielas koncentrācija, mg/l	6-nitrobenzizoksazol-3-karbonskābes (0,0133M, pH 9) dekarboksilācijas reakcijas ātruma konstantes ($k \cdot 10^6, s^{-1}$) atkarībā no humusvielas tipa			
	FS (Daugava)	HS (tipiski podzolētas augsnes)	HS (Aldrich)	FS (Islienas ezers)
0,5	10	8,6	8,5	6,2
1,0	8,9	10,1	3,4	-
5,0	8,4	10,4	18,4	4,2
10,0	5,2	2,8	12,2	5,2
15,0	2,3	1,8	16,0	2,2
20,0	3,2	2,7	18,9	2,0

Tika veikti eksperimenti 6-nitrobenzizoksazol-3-karbonskābes dekarboksilācijas reakcijas izpētei dažādu humusvielu (Aldrich humīnskābe un Salacas fulvoskābe) un katjonās virsmas aktīvās vielas – N-cetilpiridīnija hlorīda klātbūtnē (3.30. un 3.31. att.).



3.30. att. 6-Nitrobenzizoksazol-3-karbonskābes (0,0133M, pH 9) dekarboksilācijas reakcijas ātruma konstantes atkarība no humīnskābes Aldrich koncentrācijas konstanta N-cetilpiridīnija hlorīda (0,02M) daudzuma klātbūtnē



3.31. att. 6-Nitrobenzizoksazol-3-karbonskābes (0,0133M, pH 9) dekarboksilācijas reakcijas ātruma konstantes atkarība no Salacas fulvoskābes koncentrācijas N-cetilpiridīnija hlorīda (0,02M) klātbūtnē

Katjonās virsmas aktīvās vielas un humusvielu klātbūtnē palielinās reakcijas ātruma konstantes vērtība. Jāatzīmē, ka dekarboksilācijas reakcija norit straujāk humusvielu un katjono virsmas aktīvo klātbūtnē, salīdzinot ar reakcijas ātruma konstantes vērtību, kas iegūta eksperimentos, kas notika tikai katjonās VAV klātbūtnē.

SECINĀJUMI

Latvijas augšņu, kūdras, ūdeņu un ūdenstilpju nogulumu humusvielu funkcionāli strukturālās īpašības nosaka to ģenēzes apstākļi un humifikācijas gaita, kas jāņem vērā izdalot references paraugus

Latvijas upēs organisko vielu ilgtermiņa izmaiņu raksturu nosaka upju hidroloģiskā režīma ilgtermiņa mainības rakstus un antropogēnās slodzes līmenis.

Kondensācijas, esteru hidrolīzes, bāzu nukleofīlas pievienošanās trifenilmetāna krāsvielām un dekarboksilācijas reakciju kinētikas izpēte parāda, ka minēto reakciju ātrumu ietekmē humusvielu koncentrācija un to īpašības.

Humusvielu īpašības ūdens šķīdumā ir līdzīgas anjonām virsmas aktīvām vielām, un var pieņemt, ka humusvielas katalizē kondensācijas, esteru hidrolīzes, bāzu nukleofīlas pievienošanās trifenilmetāna krāsvielām un dekarboksilācijas reakcijas pēc micellārās katalīzes mehānisma, veidojot micellas, un spēj ietekmēt vidē noritošo procesu ātrumus.

LITERATŪRAS SARAKSTS

- Aiken, G. R. (1985) Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances. In: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterisation*. Aiken, G. R. et al. (eds). Wiley, New York, pp. 209–230.
- Aiken, G. R., McKnight, D.M., Wershaw, R. L., MacCarthy, P. (1985) An introduction to humic substances in soil, sediment, and water. In: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterisation*. Aiken, G. R. et al. (eds). Wiley, New York, pp. 1-9.
- Albrizzio J., Archila J., Rodulfo T., Cordes E.H. (1971) Secondary valence force catalysis. Kinetics of the alkaline fading of crystal violet in the presence of cationic surfactants. *J. Org.Chem.*, **37** (6), 871 – 874.
- Anderson, D. W., Schoenau, J. J. (1993) Soil humus fractions. In: *Soil Sampling and Methods of Analysis*. Carter, M. R. (eds) Canadian Society of Soil Sciences, Lewis Publishers, pp. 391-395.
- APHA (American Public Health Association) (1988) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington, D.C.
- Apsīte, E., Kļaviņš, M. (1997) Sources, flows and sinks of organic matter in aquatic environments. *Proc. ofLatv. Acad. Sci.*, **B 3/4: 51**, 133-142.
- Baker, H., Khalili, F. (2003) Comparative study of binding strengths and thermodynamic aspects of Cu (II) and Ni (II) with humic acid by Schubert's ion-exchange method, *Analytica Chimica Acta*, **497**, 235-248.
- Baker, H., Khalili, F. (2003) Comparative study of binding strengths and thermodynamic aspects of Cu (II) and Ni (II) with humic acid by Schubert's ion-exchange method, *Analytica Chimica Acta*, **497**, 235-248.
- Bidēns, S., Larsons, A.M., Ulsons, M. (1997) Ūdens kvalitātes noteikšana. (Latvijas apstākļiem adaptējuši Benders, J., Urtāns, A.), Gēteborgas Universitāte, LU Vides zinātnes un pārvaldes studiju centrs, Gēteborga-Rīga, 86 lpp.
- Black, A. P., Christman, R. F. (1963) Characterisation of coloured surface waters. *J. Am. Water Works Assoc.*, **55**, 753-770.
- Buffle, J. (1977) Les substances humiques et leurs interaction avec les ions minéraux. In: *Conference Proceedings de la Commission d'Hydrologie Applique de l'A.G.H.T.M. L'Universitate d'Orsay*, pp. 3-10.
- Bunton C.A., Minch M.J. (1970) Micellar catalyzed decarboxylation of 6-nitrobenzisoxazole – 3 – carboxylate ion. *Tetrahedron. Lett.*, **44**, 3881-3894.

- Burch, R. D., Langford, C. H., Gamble, D. S. (1978) Methods for comparison of fulvic acid samples: the effects of origin and concentration on acidic properties. *Can. J. Chem.*, **56**, 1196-1201.
- Burdon, J. (2001) Are the traditional concepts of the structures of humic substances realistic? *Soil Science*, **166**, (11), 752-769.
- Cabaniss, S. E., Zhou, Q., Maurice, P. A., Chin, Y., Aiken, G. R. (2000) A long-normal distribution model for the molecular weight of aquatic fulvic acids. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 1103-1109.
- Chantigny, M.H. (2003) Dissolved and water-extractable organic matter in soil: a review on the influence of land use and management practices. *Geoderma*, **113**, 357-380.
- Chapelle, F.H., (2001) *Ground-water Microbiology and Geochemistry*, 2nd ed. Wiley, New York.
- Chapman, D., Kimstach, V. (1992) The selection of water quality variables. In: *Water Quality Assessment. A guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring*. Chapman, D (ed), Chapman, D., Kimstach, V. London, pp.238-316
- Chen, Y., Senesi, N., Scitzer, M. (1977) Information provided on humic substances by E₄/E₆ ratios. *Soil Sci.Soc. Am. J.*, **41/2**, 352-358.
- Choudri, M. B., Stevenson, F. J. (1957) Chemical and physicochemical properties of soil humic colloids. III. Extraction of organic matter from soils. *Soil Sci. Am. Proc.*, **21**, 508-513.
- Corin N.S., Backlund P.H., Kulovaara M.A.M., (2000) Photolysis of the resin acid dehydroabietic acid in water. *Environ.Sci.Technol.*, **34**, 2231-2236.
- Degens, E.T. (1982) Transport of carbon and mineral in major world rivers. Part I. Proceedings of a workshop arranged by the Scientific Committee on Problems of the Environment and United National Environmental Program. Hamburg University, Hamburg
- Dempsey, B. A., O'Melia, C. R. (1983) Proton and calcium complexation on four fulvic acid fractions. In: *Aquatic and terrestrial humic materials*. Christman, R. F. et al. (eds) Ann Arbor Science, pp. 293-273.
- Dominguez A., Fernandez A., Gonzales N., Iglesia E., Montenegro L. (1997) Determination of critical micelle concentration of some surfactants by three techniques. *J. Chem. Educ.*, **74**, 1-10.
- Dragunov, C.C., Zhelokhotseva, H.H., Strelkova, E.J. (1948) A comparative study of soil and peat humic acids. *Pochvovedeniye*, **7**, 409-420 (in Russian)
- Dunn B.M., Bruice T.C. (1970) Further investigation of the neighboring carboxyl group catalysis of hydrolysis of methyl phenyl acetals of formaldehyde. Electrostatic and solvent effects. *J.Amer.Chem.Soc.*, **92**, 6589 - 6593.

- Engebretson, R.R., von Wandruszka, R. (1994) Microorganization in dissolved humic acids. *Environ. Sci. Technol.*, **28**(11), 1934-1941
- Ephraim, J. H., Boren, H., Pettersson, C., Arsenie, I., Allard, B. (1989) A novel description of the acid-base properties of an aquatic fulvic acid. *Environ. Sci. Technol.*, **23** (3), 356-362.
- Ephraim, J.H., (1989) Non-aqueous titration of a fulvic acid sample with use of an internal reference compound. *Talanta*, **36**(3), 379-382.
- Flaig, W. (1960) Chemie der Humusstoffe. *Suomen Kem.*, **33**, 229-251.
- Flessa, H., Ludwig, B., Heil, B., Merbach, W., (2000) The origin of soil organic C and respiration in a long-term maize experiment in Halle, Germany, determined by ¹³C natural abundance. *J.Plant Nutr.Soil Sci.* **163**, 157-163.
- Fukushima M., Tatsumi K. Morimoto K., (1999) Aniline removal by photocatalytic reaction of iron (III) mediated with dissolved organic matter. *Tox. Environ. Chem.*, **71**, 405-419.
- Fukushima M., Tatsumi K., Morimoto K. (2000) Influence of iron (III) and humic acid on the photodegradation of pentachlorophenol. *Environm. Technol. Chem.*, **19**, 1711-1716.
- Fukushima M., Tatsumi K., Morimoto K. (2000) The fate of aniline after a photofenton reaction in an aqueous system containing iron (III), humic acid and hydrogen peroxide. *Environ.Sci.Technol.*, **34**, 2006-2013.
- Fukushima M., Tatsumi K., (1999) Photosensitized production of hydrogen peroxide in the aqueous system containing dissolved organic carbon. *Tox. Environm. Chem.*, **69**, 435-448.
- Gamble, D. S. (1972) Potentiometric titration of fulvic acid: equivalence point calculations and acidic functional groups. *Can. J. Chem.*, **50**, 2680-2690.
- Gleixner, G.; Czimczik, C.I., Kramer, C., Lühker, B.M., Schmidt, M. (2001): Plant compounds and their turnover and stability as soil organic matter. In: *Global biogeochemical cycles in the climate system*. Gleixner, G. et al., (eds.), Academic Press, San Diego. pp. 201-215.
- Gorniak, A., Zielinski, P., Jekatierynczuk-Rudczyk, E., Grabowska, M., Suchowolec, T. (2002) The role of dissolved organic carbon in a Shallow Lowland Reservoir Ecosystem – a long term study. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **30**, 4, 179-189
- Grimvall, A. (1998) MULTIMAK – a Visual Basic program for multivariate Mann-Kendall tests for monotone trends in time series of data grouped by sites, plots and seasons. Swedish University of Agriculture Sciences, Uppsala.
- Guetzloff, T.F., Rice, J.A. (1994) Does humic acid forma micelle? *Sci.Total Environ.*, **152**, 31-35.

- Hejzlar, J., Szpakowska, B., Wershaw, R. L. (1994) Comparison of humic substances isolated from peatbog water by sorption on DEAE-cellulose and Amberlite XAD-2. *Water Research*, **28**, 1961-1970.
- Hirsch, R.M., Slack, J.R. (1984) A nonparametric trend test for seasonal data with serial dependence. *Water Resour.Res.*, **20**(6), 727-732.
- Hirsch, R.M., Slack, J.R., Smith, R.A. (1982) Techniques of trend analysis for monthly water quality data. *Water Resour.Res.*, **18**(1), 107-121.
- Hope, D., Billet, M. F., Cresser, M. S. (1994) A review of the export of carbon in water: fluxes and processes. *Environ. Pollution.*, **84**, 301-324.
- Jönsson, E. (1966) The determination of Kjeldahl nitrogen in natural water. *Vattenhygien*, **22**, 10-14.
- Kārklīš, A., Skujāns, R., Gemste, I., Mežals, G., Nikodemus, O. (1995) Latvijas augšņu klasifikācija. Ģenētisko horizontu apzīmējumi. *Latvijas Lauksaimnieks*, **4**, 5-7.
- Kendall, M.G. (1938) A new measure of rank correlation. *Biometrika*, **30**, 81-93.
- Kendall, M.G. (1975) Rank Correlation Methods. Charles Griffin, London.
- Khan, S. U. (1978) Kinetics of hydrolysis of atrazine in aqueous fulvic acid solution. *Pestic.Sci.*, **9**, 39-43.
- Kieber, R.J., Li, A., Seaton, P.J. (1999) Production of nitrite from the photodegradation of dissolved organic matter in natural waters. *Environ.Sci.Technol.*, **33**, 993-998.
- Kleinhempel, D. (1970) Ein Beitrag zur Theories des Huminstoffzustandes. *Albrecht Thear Archives*, **14**, 3-14.
- Kļaviņš, M., Cimdiņš, P. (2004) Ūdeņu kvalitāte un to aizsardzība, Rīga, 208 lpp.
- Kļaviņš, M. (1997) Aquatic Humic Substances: Characterisation, Structure and Genesis. Rīga, 234 pp.
- Kļaviņš, M. (1993) Humic substances in surface waters: their isolation and structure. *Latv. Chem.J.*, (1), 83-95
- Kļaviņš, M., Seržāne, J., Supe, A. (1999) Properties of soil and peat humic substances from Latvia, Proceedings of the Latvian Academy of Sciences, Section B, **53** (5), 249-255.
- Kļaviņš, M., Zicmanis, A. (1998) Ūdeņu ķīmija. Latvijas Universitāte, Rīga, 192 lpp.
- Kononova, M.M. (1966) Soil organic matter. 2nd ed. Pergamon Press, London, 544.
- Lassen, P. (1995) *On the possible role of humic substances in the environmental fate of pollutants*. PhD thesis. Ministry of Environmental and Energy, National Environmental Research Institute, pp 15-28.

Latvijas Standarts (1998) LVS ISO 6060:1989 Latvijas Nacionālās standartizācijas un metroloģijas centrs, Rīga.

Leenheer, J. (1981) Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and waste waters. *Environ. Sci. Technol.* **15**, 578-587.

Loftis, I.C., Taylor, C.H., Chapman, P.L. (1991) Multivariate tests for trend in water quality. *Wat.Resour.Res.*, **27**, 1419-1429.

Malcolm, R.I. (1985) Geochemistry of Stream Fulvic and Humic Substances. In : *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterization*. Aiken, G.R. et al. (eds). Wiley, New York, pp. 181-208.

Mann, H.B. (1945) Non-parametric tests against trend. *Econometrica*, **13**, 245-259.

Mantoura, R. F. C., Woodward, E. M. S. (1983) Conservative behaviour of riverine dissolved organic carbon in the Severn Estuary: Chemical and geochemical implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**, 1293-1309.

Matthiessen, A. (1989) Untersuchung über das redoxverhalten der Huminstoffe. Dissertation, Göttingen.

McCarthy, J. E. (1992) Sub-surface transport of natural organic matter : implications for contaminant mobility. In: *Organic Substances in Soil and Water: Natural Constituents and their Influences on Contaminant Behaviour*. Beck, A. J. et al. (eds). Thomas Graham House, Cambridge, pp. 153-170.

McDonnell, R., Holden, N.M., War, S.M., Collins, J.F., Farrell, E.P, Hayes, M.H.B. (2001) Characteristics of humic substances in Heathland and forested peat soils of the Wicklow mountains. *Biology and Environment*, **101B** (3), 187-197.

Moza, P.N., Hustert, K., Feicht, E., Kettrup, A. (1995) Comparative rates of photolysis of triadimefon in aqueous solution in the presence of humic and fulvic acid. *Chemosphere*, **30** (4), 605-610.

Ohga, K., Hirose, Y. (1989) Photolysis of N-phenylglycine sensitized by humic acid. *Nippon Kagaku Kaishi*, **7**, 1157-1156 (in Japanese).

Orlov, D.S. (1990) Soil humic acids and general humification theory. Moscow: Nauka, pp 324 (in Russian).

Overberger C.G., Dixon K.W. (1977) Hydrolysis of activated esters catalyzed by L - histidine graft copolymers. *J.Polymer Sci.*, **15**, 1863 - 1868.

Overberger, C.G., Pierre, T.S., Vorchheimer, N., Lee, J., Yaroslavsky, S. (1964) The Enhanced Esterolytic Catalysis of Poly - 4 (5) - vinylimidazole and Poly - 5 (6) - vinylbenzimidazole., Brooklyn 1, New York, pp. 198 - 203.

Paolis, F., Kukkonen, J. (1997) Binding of organic pollutants to humic and fulvic acids: influence of pH and the structure of humic materila. *Chemosphere*, **34** (8), 1693-1704.

- Parrish, R.S., Perdue, E.M. (1989) Computational methods for fitting statistical distribution models for multi-site binding equilibria. *Math. Geol.*, **21**(2), 199-219.
- Paul, E. A., Clark, F. E. (1989) Carbon cycling and soil organic matter. In: *Soil Microbiology and Biochemistry*. Academic Press. Inc., pp. 93-116.
- Perdue, E.M., Parrish, R.S. (1987) Fitting multisite binding equilibria to statistical distribution models: Turbo Pascal program for Gaussian models. *Computers & Geosciences*, **13**(6), 587-601.
- Perdue, E. M. (1985) Acidic functional groups of humic substances. In: *Humic Substances in Soil, Sediments, and Water*. Aiken, G. R. et al. (eds). Wiley, New York, pp. 86-98.
- Perminova, I.V., Yashchenko, N.Yu., Petrosyan, V.S. (1999) Relationships between structure and binding affinity of humic substances for polyaromatic hydrocarbons: relevance of molecular descriptors. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3781-3781.
- Pettersson, C., Arsenie, I, Ephraim, J., Boren, H., Allard, B. (1989) Properties of fulvic acids from deep groundwaters. *Sci. Total Environ.*, **81/82**, 297-296.
- Qualls, R.G., Takiyama, A., Wershaw, R.L. (2003) Formation and loss of humic substances during decomposition in a pine forest floor. *Soil.Sci. Soc.Am.J.*, **67**, 899-909.
- Rice, J. A., MacCarthy, P. (1989) Isolation of humin by liquid – liquid partitioning. *Sci. Total Environm.*, **81/82**, 61-69.
- Riley, J. P., Taylor, D. (1969) The analytical concentration of traces of dissolved organic materials from seawater with Amberlite XAD-1 resin. *Anal.Chim.Acta.*, **46**, 307-309.
- Rochus, W. (1969) Die Gewinnung der fulvosäuren aus ihren verdünnten lösungen. *Soil Biol.*, **10**, 26-27.
- Römken, P.F.A.M., Dolfing, J., (1998) Effect of Ca on the solubility and molecular size distribution of DOC and Cu binding in soil solution samples. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 363-369.
- Rook, J. J. (1974) Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treatment Exam.*, **23**, 234-243.
- Schnitzer, M. (1978) Humic substances : chemistry and reactions. In: *Soil Organic Matter*. Schnitzer, M., Khan, S. U. (eds). Elsevier, Amsterdam, pp. 1-64.
- Schnitzer, M. and Schuppli, P. (1989) The extraction of organic matter from selected soils and particle size fractions with 0.5 M NaOH and 0.1 M Na₄P₂O₇ solutions. *Can. J. Soil Sci.*, **69**, 253-262.
- Schnitzer, M., Khan, S.U., (1972) Humic substances in the environment. MarcelDekker Inc., New York.

- Senesi, N. (1993) Nature of interaction between organic chemicals and dissolved humic substances and the influence of the environmental factors. In: *Organic Substances in Soil and Water : Natural Constituents and their Influences on Contaminant Behaviour*. Beck, A.J. et al. (eds) The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp.1-101
- Shapiro, J. (1967) Concentration of volatile substances in aqueous solution and production of water-free organic by freezing out. *Anal. Chem.*, **39**, 280.
- Shnitzer, M., Khan, S. U. (1972) *Humic Substances in the Environment*. Marcel Dekker. Inc., New York, 328 pp.
- Siemens J., Haas, M., Kaupenjohann, M. (2003) Dissolved organic matter induced denitrification in subsoils and aquifers? *Geoderma*, **113**, 253-271.
- Sipos, S. (1978) Biopolymer-metal complex system. *Acta Agron. Acad. Sci. Hung.*, **27**, 31-96.
- Sorm, M., Prochazka, M., Kalal, J. (1985) The effect of polymeric and model imidazolium halides on the rate of hydrolysis of 4 - acetoxy - 3 -nitrobenzoic acid. *Coll. Czech. Chem. Comm.* **50**, 845 - 853.
- Steinberg C.E.W. (2003) *Ecology of Humic Substances in Freshwaters*, Springer, New York.
- Stevenson, F. J. (1982) *Humus chemistry. Genesis, Composition, Reactions*. Wiley, New York, 443 pp.
- Stevenson, F.J. (1994) *Humus Chemistry – Genesis, Composition, Reactions*. 2nd ed., Wiley, New York.
- Stevenson, J. F. (1985) Geochemistry of soil humic substances. In: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterisation*. Aiken, G. R. et al. (eds). Wiley, New York, pp. 209–230.
- Swift, R.S. (1996) Organic matter characteriazation. pp.1011-1069. In: *Method of soil analysis. Part 3. Chemical methods*. Sparks. D.L., et al. (ed). SSSA Book Ser. 5. SSSA, Madison WI.
- Thurman, E. M., Malcolm, R. L. (1981) Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 463-466.
- Tsirkunov, V.V., Nikanorov, A.M., Laznik, M.M., Dongwe, Z. (1992) Analysis of long-term and seasonal river water quality changes in Latvia. *Wat.Res.*, **26**, 1203-1216.
- Tsuneo, O., Norio, I. (1973) Catalytic action of polyelectrolytes on the alkaline fading reactions of triphenylmethane dyes. *J.Amer.Chem.Soc.*, **97**, 2293 - 2297.
- Varanini, Z., Pinto, R. (1995) Humic substances and plant nutrition. *Progress in Botany*, **56**, 97-117.

- Wang C. X., Yediler A., Peng A., Kettrup A. (1995) Photodegradation of phenanthrene in the presence of humic substances and hydrogen peroxide. *Chemosphere*, **30** (3), 501-510.
- Fresenius, W., Quentin, K.E. (1988) *Water Analysis. A practical guide to Physico-chemical, Chemical and Microbiological water Examination and Quality Assurance*. Springer, Heidelberg, Tyskland, 806, pp
- Werasooriya, S. V. R., Dissanayake, C. B. (1989) The enhanced formation of N-nitrosoamines in fulvic acid mediated environment. *Toxicol. Environ. Chem.*, **25**, 57-62.
- Wershaw, R. L. (1990) The importance of humic substance-mineral particle complexes in the modelling of contaminant transport in sediment-water systems. In: *Organic substances and sediments in water. Vol. 1, Humics and Soil*. Baker, R. A. (ed). Lewis Publishers, pp. 23-35.
- Wershaw, R. L., Aiken, G. R. (1985) Molecular size and weight measurements of humic substances. In: *Humic substances in Soil, Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterization*. Aiken, G. R. (eds). Wiley, New York, pp. 86-99.
- Wershaw, R.L. (1986) A new model for humic materials and their interactions with hydrophobic organic chemicals in soil-water and sediment-water systems, *J.Contam. Hydrol*, **1**, 29-45.
- Wetzel, R.G. (1983) *Limnology*. Sanders College Publishing, Philadelphia, p.760.
- Xu, J.G., Juma, N.G., (1993) Above – and below-ground transformation of photosynthetically fixed carbon by two barley (*Hordeum vulgare* L.) cultivars in a Typic Cryoboroll. *Soil Biol.Biochem.* **25**, 1263-1272.
- Yamada, E., Ozaki, T., Kimura, M. (1998) Determination and Behavior of Humic Substances as Precursors of Trihalomethane in Environmental Water, *Analytical Sciences* **14**, 327-332.
- Yatsimirskii, A. K., Yatsimirskaya, N.T., Krivova, S.B. (1992) Condensation of p - (dimethylamino)benzaldehyde with hydrazine in a micellar medium. *Zh. Obshch. Khim.*, **62**, 916 – 922 (in Russian).
- Zepp, R. G. (1988) Environmental photoprocesses involving natural organic matter. In: *Humic substances and their role in the environment*. Frimmel, F. H. et al. (eds). Wiley, New York, pp. 193-214.
- Ziechmann, W. (1994) *Humic Substances*. Manheim:BI Wissenschafts Verlag