

LATVIJAS ZINĀTŅU AKADEMIJAS BIOLOĢIJAS INSTITŪTS

Anita Osvalde

SMAGIE METĀLI - Pb, Hg, Ni, V, Sn, BIOLOĢISKOS  
OBJEKTOS LATVIJĀ UN TO TOKSISKUMA MAZINĀŠANA,  
REGULĒJOT AUGU BAROŠANOS

Disertācija

Dr. biol. zinātniskā grāda iegūšanai

Salaspils 1996

## S A T U R S

IEVADS .....	I
LITERATŪRAS APSKATS .....	3
I. Smagie metāli augsnēs un augos, piesārņojumu izraisošie faktori .....	3
I.1. Piesārņojuma avoti .....	4
2. Smago metālu piesārņojuma kritiskās slodzes .....	6
3. Pētāmo smago metālu raksturojums .....	12
3.1. Svins .....	12
3.2. Dzīvsudrabs .....	15
3.3. Niķelis .....	17
3.4. Vanādijs .....	19
3.5. Alva .....	21
4. Paņēmienu smago metālu piesārņojuma seku mazinā- šanai .....	22
5. Smago metālu satura galveno noteikšanas paņēmienu priekšrocības un trūkumi .....	25
6. Disertācijas darba aktualitāte un pamatuzdevumi .	30
E K S P E R I M E N T Ā L Ā   D A Ļ A .....	32
PĒTĪJUMU METODIKA .....	32
I. Metodisko pētījumu darba rezultāti .....	37
I. Smago metālu kolorimetrisko noteikšanas metožu modifikāciju izstrāde .....	37
I.1. Svins .....	37
I.2. Dzīvsudrabs .....	46
I.3. Vanādijs .....	54
I.4. Niķelis .....	62
I.5. Alva .....	70

2. Svina un niķeļa satura noteikšana ar atomabsorbcijas metodi .....	77
<b>II. Smago metālu saturs dažādos bioloģiskas izcelsmes objektos Latvijā un to piesārņojuma pakāpe .....</b>	<b>90</b>
1. Svins .....	90
2. Dzīvsudrabs .....	94
3. Niķelis .....	97
4. Vanādijs .....	100
5. Alva .....	102
<b>III. Smago metālu un biogēno elementu savstarpējā ietekme augu minerālās barošanās procesā .....</b>	<b>105</b>
1. Piesārņojuma ar smagajiem metāliem ietekme uz salātu produktivitāti .....	106
2. Piesārņojuma ar smagajiem metāliem ietekme uz salātu ķīmisko sastāvu .....	116
3. Piesārņojuma ar smagajiem metāliem destruktīvās ietekmes uz augu minerālo barošanas kompensācijas efektivitāte .....	127
<b>S E C I N Ā J U M I .....</b>	<b>138</b>
<b>R E K O M E N D Ā C I J A S .....</b>	<b>140</b>
<b>L I T E R A T Ū R A .....</b>	<b>141</b>
<b>P I E L I K U M S .....</b>	<b>151</b>

## I E V A D S

Smago metālu, kuru īpatnējā masa lielāka par 5, nozīme organismu dzīvības procesu norisēs ir gan pozitīva gan arī krasi negatīva. Ietekmes raksturu galvenokārt nosaka šo metālu koncentrācijas vides objektos - augsnē, ūdenī, gaisā.

Tā vesela rinda smago metālu - dzelzs, varš, cinks, mangāns, molibdens un kobalts mikrodaudzumos augiem, dzīvniekiem un arī cilvēkam ir absolūti nepieciešami. To trūkums, kāds nereti sastopams vairumā teritoriju (arī Latvijā) izraisa augu ražīguma un kvalitātes samazināšanos, krasas nepietiekamības gadījumā pat specifiskās to trūkuma slimības. Tikai novēršot elementu nepietiekamību ar attiecīgu mēslojumu, iegūstama normāla augu produktivitāte un kvalitātes rādītāji, bet pārdozēšanas gadījumi saistīti ar negatīvām parādībām t.sk. toksiskuma slimībām.

Citu smago metālu - svina, kadmija, hroma, niķeļa, vanādiņa nepieciešamība dzīvniekiem ļoti nelielos daudzumos gan pierādīta pēdējo gadu pētījumos, tomēr to piedevas nav nepieciešamas, jo dabiskais saturs barības līdzekļos ir pilnīgi pietiekams.

Palielinātas smago metālu koncentrācijas dabas apstākļos sastopamas augos un augsnēs, kas veidojušās uz šos metālus saturošiem iezīem un nogulām. Šādi rajoni sastopami visos kontinentos, un parasti ar smagajiem metāliem pārbagātās augsnes lauksaimniecības vajadzībām cenšas neizmantot kā arī šādos rajonos iegūto produkciju stingri un sistemātiski kontrolēt.

Cits vides piesārņojuma ar smagajiem metāliem avots ir cilvēka saimnieciskā darbība. Tā, lauksaimniecībā pielietojamo dažādo ķīmikāliju, galvenokārt fungicīdu, sastāvā ietilpst dzelzs, varš, mangāns, cinks, alva, kadmijs un dzīvsudrabs (pēdējo divu izmantošana tagad aizliegta). Lai gan šo preparātu pareiza pielietošana negatīvas

parādības praktiski neizraisa, tomēr pārdozēšanas iespējas nav izslēgtas.

Daudz plašāku un intensīvāku vides piesārpošanu ar smagajiem metāliem izraisa transports, rūpniecība, ražošanas un sadzīves atkritumi u.c.. Cilvēks nāk saskarē ar smagajiem metāliem kā to iegūšanas, tā arī uzglabāšanas, pārstrādāšanas un pielietošanas laikā.

Latvijā ir plaši attīstīts un intensīvi noslogots auto un dzelzceļa transports, kura darbības rezultātā notiek vides piesārpošana ar svīnu, kadmiju u.c. smagajiem metāliem, it sevišķi transporta maģistrāļu tiešā tuvumā. Arī daudzas rūpnīcas var būt apkārtnē bīstamas (metallurģiskās, elektroniskās, elektropuldžu, krāsu, galvaniskās u.c.), ja pienācīgi nekontrolē izejvielu glabāšanu, ražošanas procesu un atkritumu produktu utilizāciju. Arī komunālo un rūpniecības notekūdeņu attīrīšanas iekārtu nosēddūņas, šim procesam progresīvi paplašinoties, var būt potenciāls vides piesārņotājs.

Acīmredzot, tuvākajā laikā Latvijā nebūs iespējams pilnīgi vai vismaz lokāli izvairīties no piesārņojuma ar vienu vai otru smago metālu un tas nonāks līdz augsnei, augiem, dzīvniekiem un cilvēkam. Piesārņojuma negatīvo seku novēršanai nepieciešams izstrādāt ekoloģiski un ekonomiski pieņemamu risinājumu, ietverot tajā gan laika un līdzekļu mazieltīpīgas kontroles metodes, gan pasākumus smago metālu toksiskuma izpausmju mazināšanai.

## L I T E R A T Ū R A S   A P S K A T S

### I. SMAGIE METĀLI AUGSNĒS UN AUGOS, PIESĀRŅOJUMU IZRAISOŠIE FAKTORI.

Augsne ir galvenais minerālelementu avots visiem dzīvajiem organismiem. No augsnes īpašībām un sastāva lielā mērā ir atkarīga kvalitatīvas (vai nekvalitatīvas) dzīvnieku barības un cilvēku uzturēšanas līdzekļu ieguve. Kā augu, tā dzīvnieku un cilvēka normālai eksistencei nepieciešama vesela virkne elementu, kurus pieņemts dēvēt par biogēnajiem elementiem - N, P, K, Ca, Mg, S, Na, Fe, Cu, Zn, Mn, Co, Mo, B, J. Šo biogēno makro- un mikroelementu koncentrāciju optimizācija augsnē ir ekonomiski un ekoloģiski efektīva, dodot iespēju ievērojami celt augu kultūru ražību un paaugstināt produkcijas kvalitāti ( 47 ).

Pēdējā laikā, speciāli attīrot barības līdzekļus, atklāts, ka dzīvniekiem ļoti nelielos daudzumos nepieciešami arī tādi, par toksiskiem uzskatīti elementi kā hroms, niķelis, kadmijs, arsēns, vanādijs un pat svins (36, 10, 6, 28). Šos elementus augi no augsnes uzņem pietiekamā daudzumā un dzīvnieku barībā dabiskos apstākļos to netrūkst. Turpretī piesārņotības apstākļos šie elementi - svins, arsēns, kadmijs, niķelis, hroms un dzīvsudrabs ir ļoti toksiski kā dzīvniekiem tā cilvēkam.

Daudzi elementi, kuru nepieciešamība dzīvajiem organismiem joprojām nav noskaidrota, tomēr no augsnes nokļūst augos un tālāk dzīvniekos. Pārsniedzot zināmas pieļaujamās koncentrācijas arī šie elementi kļūst toksiski.

Ar smago metālu uzkrāšanos augos pārliecīgos daudzumos nākas sastapties attiecīgo elementu rūdu ieguves rajonos visos pasaules kontinentos. Tā rajoni ar augstu molibdena un svina saturu sast-

pamī Armēnijā, ar palielinātu niķeļa daudzumu Ziemeļkazahijā, ar augstu bora koncentrāciju Arāla- Piekaspijas zemienē. Vesela rinda elementu (Fe, Mn, Cr, Ni, Co, F u.c.) rada problēmas Dienvidurālos (78,79,82,103). Augi un dzīvnieki šajos dabas procesus veidotajos rajonos cieš no smago metālu toksiskuma.

Latvijas augsnēm nav raksturīgu rajonu ar dabīgi paaugstinātu biogēno, kā arī smago elementu saturu. Glāži otrādi - raksturīga ir galveno barības elementu (N, P, K) izteikts trūkums.

Tāpat raksturīgi ir rajoni ar izteiktu mikroelementu - vara, bora, molibdena un kobalta nepietiekamību, piemēram, piejūras smilts un mālsmilts augsnēs, kur nevar iegūt normālas un pilnvērtīgas lauksaimniecības kultūru ražas bez šo elementu mēslojuma.

Smago metālu - svina, kadmija, niķeļa, dzīvsudraba u.c. saturs Latvijas augsnēs, ūdeņos un tālākā vielu apritē - augos, dzīvniekos un cilvēka organismā var palielināties tikai cilvēka darbības rezultātā.

#### I.I. P i e s ā r ņ o j u m a a v o t i.

Viens no galvenajiem smago metālu piesārņojuma avotiem ir atmosfēras nosēdumi. Apkures sistēmās siltuma enerģijas iegūšanai plaši izmanto dažādus augu izcelsmes fosilos (izrakteņu) kurināmos - ogles, naftu, minerāleļļu, kā arī no tiem iegūtās dažāda tipa degvielas. Šāda kurināmā materiāla sastāvā sastopami visi tie daudzie elementi, kas akumulējušies izejas materiālā. Dažus smagos metālus (svinu, mangānu) īpašos tehniskos nolūkos pievieno šķidrājai degvielai - dažādu marķu benzīnam. Degšanas procesā daļa no šiem elementiem tiek izsviesta atmosfērā un vēlāk pakāpeniski nosēžas uz augsnes un augu virsmas.

Otrs atmosfēras piesārņotājs ar smagajiem metāliem ir rūpnieciskie uzņēmumi. Atkarībā no rūpniecības profila un izmantoto izejvielu avota, atmosfērā izsviesto elementu spektrs un daudzumi var būt ļoti dažādi. Lai aizsargātu atmosfēru no piesārņojuma, parasti valsts ar likumu nosaka pieļaujamo smago metālu koncentrāciju gaisā. Tā Vācijas Federatīvajā Republikā noteikts, ka putekļveida svina koncentrācija gaisā nedrīkst pārsniegt  $2,00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , bet kadmija -  $0,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (31).

Augsnes piesārņošana ar dažiem smagajiem metāliem var notikt arī nekontrolētas lauksaimniecības ķimikāliju lietošanas rezultātā. Tā varš, cinks, alva un mangāns, pirms aizliegumiem arī kadmija un dzīvsudrabs, ietilpst dažu dažu pesticīdu sastāvā, kuru pārdozēšana kā arī ilgstoša un regulāra pielietošana izraisa negatīvas sekas. Kadmija ir arī viens no toksiskajiem elementiem, kas nokļūst augsnē ar fosforu saturošiem mēslošanas līdzekļiem. Tā saturs fosforītos svārstās no  $0,1 \text{ mg}/\text{kg}$  (Kolas fosforīti) līdz  $75 \text{ mg}/\text{kg}$  un vairāk (Rietumāfrikas fosforīti). Šis piesārņojuma avots gan visai nēcīgs, jo lietojot vidēji kadmiju saturošus mēslojumus ikgadus augsnē ienes tikai  $3 - 5 \text{ g}/\text{ha}$  šā elementa. Tomēr nākamo paaudžu veselības garantijai kadmiju vairāk saturošu fosforītu izmantošanu neiesaka. Ir zināmi arī tehnoloģiski pasākumi kadmija satura pazemināšanai, taču tie pārāk sadārdzina fosfora mēlojumu izmaksas (52).

Aktuāls vides aizsardzības pasākums, kura nozīme arī Latvijā arvien palielinās, ir notekūdeņu dūņu utilizācija. Notekūdeņu attīrīšanas procesā veidojas nosēddūņas, kuru utilizācijai parasti izmanto kādu no zemāk minētajiem veidiem:

1. sadedzināšana, kas diemžēl saistīta ar atmosfēras piesārņošanu,
2. uzkrāšana izgāztuvēs, kam nepieciešamas lielas zemes platības,



3. izmanto kā mēslojuma lauksaimniecībā.

Rūpnieciski attīstītās zemēs - ASV, Anglijā, VFR u.c. jau ilgāku laiku praktizē komunālo ūdeņu nosēddūņu izmantošanu lauksaimniecībā (40). Šim nolūkam vispirms veic nosēddūņu analīzes un to devas dozē pēc slāpekļa satura. VFR lauksaimniecībā augu kultūru mēslošanai izmanto apmēram 1/3 nosēddūņu, apmēram 1/2 uzkrāj izgāztuvēs un tikai ap 8% sadedzina (31). Anglijā ap 22% nosēddūņu izmanto ganību virspusējai mēslošanai. ASV šim pašam nolūkam nosēddūņas šķidrā veidā iestrādā augsnē, kas samazina augu piesārņojumu ar smagajiem metāliem.

Nosēddūņas parasti ir bagātas ar daudziem augu barības elementiem, t.sk. arī slāpekli un fosforu. Nozīmīgs ir arī augstais organisko vielu saturs, kas analogi kūtsmēsliem un kūdras kompostiem veicina augsnes fizikālo īpašību uzlabošanos. Šajā aspektā notekūdeņu nosēddūņu izmantošana augu kultūru mēslošanai ir efektīgs un ekonomiski izdevīgs pasākums. Tomēr šo atkritumu izmantošanā jāņem vērā arī toksisko komponentu klātbūtne, t.sk. smago metālu paaugstinātas koncentrācijas. Tādēļ nosēddūņu sekmīgā izmantošanā augu kultūru mēslošanai stingri jāvadās pēc vispusīgu analīžu datiem, tā regulējot gan mēslojuma devas gan pielietošanas biežumu. VFR ir noteiktas maksimālās koncentrācijas smagajiem metāliem (Zn 3000, Cu 1200, Pb 1200, Cr 1200, Ni 200, Cd 20, Hg 25 mg/kg sausas), kas pieļaujamas augsnes mēslošanai izmantojamo nosēddūņu sastāvā (31).

## 2. SMAGO METĀLU PIESĀRŅOJUMA KRITISKĀS SLODZES.

Smago metālu pieļaujamo robežkoncentrāciju noteikšana ir visai sarežģīts process, jo nepieciešams kontrolēt (un arī regulēt) visu

barības ķēdi - augšanas vide(augsne, ūdens, atmosfēra) - augi - dzīvnieki - cilvēks. Primārais un visgrūtāk vērtējamais šajā ķēdē ir augšanas vide, galvenokārt augsnes, ko izraisa ārkārtīgi lielā augšņu pamatsastāva un īpašību dažādība (38).

Tā viena un tā pati smagā metāla koncentrācija dažādās augsnēs var izraisīt kā spēcīgu, tā vidēju un pat niecīgu akumulāciju audzējamā kultūrā. Tāpat vērā ņemama ar smagajiem metāliem piesārņotu gruntsūdeņu iespējamā pieplūde un negatīvā ietekme.

Otra ķēdes locekļa - augu reakciju uz smago metālu piesārņojumu nosaka to fizioloģiskās īpatnības - spēja pretoties kaitīgā faktora ietekmei. No dažādām augu ģintīm un sugām, stiebrzales no augsnes uzņem mazāk smago metālu nekā divdīgļlapu sugas. Turpretī daži lapu dārzeni - lapu bietes, salāti, spināti ir visintensīvākie smago metālu akumulētāji (57).

Vērtējot smago metālu pieļaujamās robežkoncentrācijas dzīvnieku un cilvēku uzturā, liela nozīme ir ne tikai elementu koncentrācijai, bet arī lopbarības komponenta vai pārtikas produkta daudzumam kopējā raciona masā. Tā graudu produktos un kartupeļos, ko uzturā izmanto lielos daudzumos, mazāks smago metālu saturs var kļūt bīstamāks nekā lielākas koncentrācijas garšvielās (pētersīļos, lokos) u.c. piedevās. Uzskata, ka pēdējo ķēdes locekļu (dzīvnieku un cilvēku) organismiem pārsniegtas smago metālu pieļaujamās koncentrācijas ir tad, kad tās sāk traucēt noteiktu orgānu normālas funkcijas jeb izraisa patoloģiskas pazīmes visā organismā. Būtībā šeit nepieciešams kā veterinārais tā medicīniskais vērtējums, vienlaicīgi nosakot barības līdzekļu kā arī ūdens un gaisa piesārņojumu ar smagajiem metāliem.

Neraugoties uz minēto smago metālu pieļaujamo robežkoncentrāciju noteikšanas sarežģītību, tās izstrādātas un tiek lietotas praksē dažādās valstīs. I. tabulā parādītas iespējamo piesārņotāju ele-

mentu saturs svārstības nepiesārņotās VFR auzņēmēs un to pieļaujamās koncentrācijas (3I). Vairumā gadījumu pieļaujamās koncentrācijas ir tādas pat vai tikai nedaudz pārsniedz maksimālo elementu saturu nepiesārņotās augsnēs. Atzīmējams gan, ka norādītās pieļaujamās elementu robežkoncentrācijas ir visai aptuvenas, jo atšķirīgu īpašību augsnēs tās var variēt visai plašās robežās.

D. Zauerbeks (54,55) norāda piesārņotājelementu normālās kā arī kritiskās robežkoncentrācijas augu augšanai un to izmantošanai lopbarībā - 2.tabula. No tabulā ievietotajiem datiem redzams, ka maksimālo dabā sastopamo elementu koncentrāciju augos pārsniegšana izraisa atšķirīgas sekas augu un dzīvnieku organismos. Ja hroma, vara, dzīvsudraba un cinka pārbagātība, kas pārsniedz maksimālos normālos apstākļos augušos augos konstatēto saturu, nav pieļaujama, tad kadmijs, kobalts, niķeļa un svina kritiskās koncentrācijas ir ievērojami augstākas.

Augiem kritiskās Cd koncentrācijas ir augstākas kā pieļaujamās lopbarībā, turpretī Cr, Cu un Zn pieļaujamās koncentrācijas lopbarībā ir lielākas kā augu augšanai kritiskās.

Smago metālu kritisko robežkoncentrāciju pārsniegšana augsnēs un augos pagaidām novērojama tikai ierobežotās platībās. Viskrasāktas izpaužas rūpniecību un pilsētu apkaimēs, pārplūstošu upju tuvumā.

Pārtikas produktu kvalitātes kontrolei noteiktās smago metālu kritiskās robežkoncentrācijas, kuras vairumā gadījumu (dažādās valstīs) ir salīdzinoši līdzīgas, atspoguļotas 3.tabulā. Nedaudz augstākas pieļaujamās svina, kadmijs un dzīvsudraba koncentrācijas galvenajos pārtikas produktos paredzētas VFR 1988.gadā publicētajos norādījumos (3I), zemākas - iepriekšējos (1984.g.) norādījumos. Bijušās PSRS obligātajos normatīvos kritisko robežkoncentrāciju lielumi līdzīgi, ar tendenci samazināties, it sevišķi attiecībā uz Hg pieļaujamo saturu (87).

I. tabula

Elementu saturs un to pieļaujamās koncentrācijas

Vācijas aranzemē

(A.Kloke, D.Sauerbeck, H.Vetter, 1984)

Elements	Kopējais saturs, mg/kg	
	nepiesārņotā augsnē	pieļaujamā koncentrācija
As	0,1 - 20	20
B	5 - 20	25
Cd	0,01- 1	3
Co	1 - 10	50
Cr	2 - 50	100
Cu	1 - 20	100
Hg	0,01- 1	2
Mo	0,2 - 5	5
Ni	2 - 50	50
Pb	0,1 - 20	100
Sn	1 - 20	50
V	10 - 100	50
Zn	3 - 50	300

2. tabula

Smago metālu koncentrācijas augos, mg/kg sausnes

(D. Sauerbeck, 1986)

Elements	Normālos	Kritiskās	Kritiskās
	augšanas apstākļos	augu augšanai	izmantošanai lopbarībā
	1.	2.	3.
Cd	0,1 - 1	5 - 10	0,5 - 1
Co	0,01 - 0,5	10 - 20	10 - 50
Cr	0,1 - 1	1 - 2	50 - 3000
Cu	3 - 15	15 - 20	30 - 100
Hg	0,1 - 0,5	0,5 - 1	1
Ni	0,1 - 5	20 - 30	50 - 60
Pb	1 - 5	10 - 20	10 - 30
Zn	15 - 150	150 - 200	300 - 1000

1. Stipri atkarīgs no augsnes, kultūras, attīstības fāzes un augu orgāna.
2. Robežkoncentrācijas (augšanas nomākšana) sevišķi jutīgām kultūrām.
3. Dažādiem dzīvniekiem robežkoncentrācijas ir atšķirīgas.

3. tabula

Pb, Cd un Hg kritiskās koncentrācijas pārtikas  
produktiem, mg/kg svaigās masas

(izmantotā literatūra- 23,31,87)

Produkti	Pb	Cd	Hg
VFR ( 1984.g. )			
Graudi	0,5	0,1	0,03
Kartupeļi	0,2	0,1	0,02
Lapu dārzeņi	1,2	0,1	-
Sakņu dārzeņi	0,5	0,05	-
Augļi	0,2	0,1	-
VFR ( 1983.g. )			
Graudi	0,5	0,1	0,05
Kartupeļi	0,3	0,1	0,05
Augļi	0,5	0,05	0,05
Sakņu dārzeņi	0,6	0,13	0,06
PSRS ( 1986.g. )			
Graudi	0,5	0,1	0,03
Kartupeļi	0,5	0,03	0,02
Dārzeņi	0,5	0,03	0,02
Augļi	0,4	0,03	0,02
Latvija ( 1994.g. )			
Graudi	0,5	0,1	0,03
Kartupeļi	0,5	0,03	0,02
Dārzeņi	0,5	0,03	0,02
Augļi	0,4	0,03	0,02

Analogas prasības izvirzītas nekaitīguma kritērijos pārtikas produktiem un to izejvielām Latvijā (44).

Rezumējot augšminēto, izdarāms secinājums, ka smago metālu piesārņojuma negatīvās ietekmes novēršanai nepieciešama regulāra to saturs kontrole visā barības ķēdē: augšanas vide (augšne, ūdens, atmosfēra) - augi - dzīvnieki (lopbarība) - cilvēks (pārtikas produkti) un uz tās pamata nepieciešamo pasākumu izvēle un pielietošana.

### 3. PĒTĀMO SMAGO METĀLU RAKSTUROJUMS.

Mūsu pētījumos no smago metālu, iespējamo vides un produkcijas piesārņotāju, kopējā klāsta izvēlējamies svina, dzīvsudraba, niķeli, vanādiju un alvu. Šāda izvēle saistīta ar IZA Bioloģijas institūta Augu minerālās barošanās laboratorijas zinātniski pētnieciskā darba kopējo tematiku. Šajā sakarībā turpmākā izklāstā skarsim galvenokārt tikai minētos 5 smagos metālus.

#### 3.1. S v i n s .

Svins ir zilgani vai sudrabaini pelēks mīksts metāls ar zemu ( $327,5^{\circ}\text{C}$ ) kušanas temperatūru (17,99). Neorganiskos savienojumos svins parasti ir divvērtīgā formā. Šo savienojumu lielākā daļa vāji šķīst ūdenī.

Iepriekšējos gadsimtos svins augsnē uzkrājās galvenokārt iežu sadēdēšanas procesos ilgstošā laika periodā un visai niecīgos daudzumos. Tas izdalījās arī vulkānu darbības rezultātā.

Nepiesārņotās augsnēs svina saturs reti pārsniedz 20 mg/kg. Arī Latvijā nav raksturīgu rajonu ar dabīgi paaugstinātu svina saturu. Pēc J. Filīpoviča (19) datiem svina saturs Latvijas augsnēs svārstās no 4 līdz 14 mg/kg. Svina koncentrācijas parasti korelē ar augsņu mehānisko sastāvu: smilts augsnēs tās ir visze-

mākās, vidējas - mālsmilts un smilšmāla augsnēs, bet visaugstākās - smaga māla augsnēs.

Lokāla augšņu piesārņošana ar svinu mūsdienās notiek cilvēka darbības rezultātā. Noskaidrots, ka aptuveni 60% augsnes piesārņošanu ar svinu izraisa degvielas sadedzināšana iekšdedzes dzinējos, 30% - metālkausēšanas un pārstrādes rūpniecības darbība un 5% - akmeņogļu sadedzināšana kurtuvēs. Ar nokrišņiem lauksaimniecības apvidos augsnes virskārtā (0 - 5 cm) ikgadus nonāk 0,2 - 0,4 mg, bet pilsētās 0,3 - 1,0 mg svina vienā kg augsnes (63).

Viskrasāko piesārņojumu ar svinu tāpat izraisa etilētā benzīna izmantošana transportā. Šādam benzīnam uz katru litru pievienoti 150 - 350 mg svina (54, 55, 56), kas degvielai sadegot izdalās atmosfērā. Degvielai pievienojamie tetraetil- un tetrametilsvins ir nestabili savienojumi, kas noārdās jau to vārīšanās temperatūrā (attiecīgi 110°C un 200°C), gan arī ultravioletās gaismas un gaisā esošo ķīmikāliju (halogēnu, skābju u.c.) ietekmē (2).

Piesārņojums ar svinu veidojas arī ap degvielas stacijām un bāzēm, centralizēto apkures sistēmu dūmeņu tuvumā, kur kā degvielu izmanto akmeņogles vai naftas produktus. Tas izveidojas arī tādu virsmu tuvumā, kas pārklātas ar svinu saturošām krāsām (svina balts, mīnījs), arī pesticīdu, piemēram, svina arsenāta lietošanas rezultātā. Vēl kā piesārņošanas ar svinu avoti minami sadzīves atkritumu komposti (it īpaši, ja tur ietilpst arī rūpnieciskie atkritumi), notekūdeņu nosēdumus, upju nogulumus (37, 67, 66, 77, 104).

Etilētā benzīna izmantošana transportā izraisa ievērojamu augsnes piesārņojumu ar svinu. Tā, VFR ceļu apmalēs līdz 20 m attālumā svina koncentrācija sasniedz 100 mg/kg, bet 1,5 - 2 m joslā pat 500 - 600 mg/kg (31).

Latvijas apstākļos Dz. Berņāns u.c. darbos konstatēts, ka auto- maģistrālēm pieguļošajās augsnēs svina saturs sastāda 6 - 27 mg/kg (72).



Kaut gan svins pieder pie elementiem, kuri netiek intensīvi uzņemti augos, lokāli piesārņotu augšņu apstākļos tā saturs augos ir palielināts. Nepiesārņotās augsnēs augušos augos svina saturs parasti nepārsniedz 1 - 5 mg/kg sausnes. Bieži tas ir zem 0,5mg/kg (21). Arī stipri piesārņotās augsnēs (ap 500 mg Pb/kg) svina saturs augos sastāda tikai dažus mg/kg sausnes. Protams, katrā konkrētājā gadījumā nepieciešama analītiskā kontrole pirms produkcijas izmantošanas dzīvnieku un cilvēku uzturā.

Speciālos pētījumos noskaidrots, ka mēslojot augsni ar piesārņotām notekūdeņu dūpām, svina saturam augsnē pārsniedzot 1600 mg/kg, tā akumulācija vairumā augu kultūru nav sasniegusi līmeni pieļaujamo robežkoncentrāciju - 25 mg Pb/kg sausnes. Tādēļ uzskata, ka patreiz izmantotā svina robežkoncentrācija augsnē - 100 mg/kg ir ar lielu drošības rezervi (57). Nozīmīgāku svina uzkrāšanos augos un pieļaujamo koncentrāciju pārsniegšanu var izraisīt gaisa piesārņojums (58). Konstatēts, ka daudzos gadījumos svina saturs dažādās augu daļās tomēr var pārsniegt 50 mg/kg sausnes. Tas savukārt var izraisīt svina toksikozes simptomus, kādi vērojami svina saturam asinīs pārsniedzot internacionāli atzīto kritisko robežu 0,05 µg/ Pb 100 ml (22).

Pieļaujamās svina koncentrācijas pārtikas produktos nosaka katras valsts attiecīgie dienesti. Parasti lielākos daudzumos patērējamiem produktiem tās nepārsniedz 1 mg Pb/kg, atsevišķiem produktiem - aknām, nierēm, sāļij, ārstniecības augiem, garšvielām 1 - 3 mg Pb/kg (64).

Noteikti arī kritēriji pieļaujamajam svina saturam notekūdeņu nosēddūpās, kuras izmanto kā mēslošanas līdzekli lauksaimniecībā. Vairumā gadījumu šīs robežkoncentrācijas ir visai atšķirīgas : Francijā - 300, Austrijā, Holandē, Polijā - 500, Šveicē, Ungārijā - 1000, ASV un Vācijā - 1200 mg Pb/kg sausnes (35).

Mūsu analizētajos Latvijā iegūtajos nosēddūņu paraugos svina saturs bija 20 - 250 mg Pb/kg sauses. Tātad katrā konkrētajā gadījumā svina saturs nosēddūpās jākonstatē individuāli un tikai uz šo datu pamata precizējamas mēslojuma devas un atkārtotas pielietošanas iespējas.

### 3.2. D z i v s u d r a b s .

Dzīvsudrabs ir sudrabaini balts šķidrums metāls ar kušanas temperatūru  $38,87^{\circ}\text{C}$  (17,99).

Dzīvsudraba dabīgais saturs augsnēs parasti ir 0,1 - 1 mg/kg (100). Ar paaugstinātu dzīvsudraba saturu augsnē un augos nākas saskarties tā biogeoķīmiskajās provincēs, piemēram Ferganā (51). Šeit dzīvsudraba saturs augsnēs sasniedz 0,7 - 2,7 mg/kg, augos - 3 - 7 mg/kg, bet virszemes ūdeņos - 1 - 7  $\mu\text{g/l}$ .

Piesārņojuma veidā dzīvsudrabs augsnē var nonākt no kalnrūpniecības vai pārstrādājošās rūpniecības uzņēmumiem, izdaloties atmosfērā akmegļu vai naftas (satur 0,02 - 30 mg Hg/kg) produktu sadedzināšanas rezultātā, kā arī pielietojot dzīvsudraba saturošus fungicīdus un pesticīdus lauksaimniecībā (70).

Kā piesārņotāji ar dzīvsudrabu var būt arī papīra un celulozes rūpniecības uzņēmumi, elektrolīzes un katalītiskie procesi plastmasu ražošanā. Pēdējā laikā aizliegts izmantot Hg saturošus sēklu kodināšanas preparātus, kaut gan niecīgās dzīvsudraba koncentrācijas šajā procesā neizraisa tā satura palielināšanās lopbarības un pārtikas kultūrās. Sadzīves sfērā kā piesārņotājs minamas luminescences lampas, ja tās pēc nolietošanas atbilstoši neutilizē, kā arī neuzmanīga rīcība ar dzīvsudraba termometriem (37,66).

Nokļūstot augsnē dzīvsudrabs galvenokārt saistās ar augsnes organiskajām vielām veidojot metil- un dimetilsavienojumus, kas ir stabili ūdenī. Šie organiskie dzīvsudraba savienojumi ir ļoti

toksiski un akumulējas organismā, it sevišķi zivīs no piesārņotiem ūdens baseiniem. Masveida saindēšanās ar zivīm konstatēta piecdesmito gadu beigās, sešdesmito gadu sākumā Japānā. Noskaidrots, ka metildzīvsudrabs sastāda 80 - 100% no kopējā dzīvsudraba saturs zivīs un šī smagā metāla saturs zivīs Ungārijā svārstās no 0,12 līdz 0,60 mg/ Hg/kg (2D).

Normāli dzīvsudraba daudzumam augos nevajadzētu pārsniegt 0,04 līdz 0,1 mg Hg/kg sausnes (30). Parasti tā saturs augos nepārsniedz 0,01 - 0,04 mg Hg/kg sausnes, ja vien augu apmieglošanai nekontrolēti neizmanto dzīvsudraba saturošus fungicīdus (62). Ar dzīvsudraba preparātiem kodināti graudi var saturēt līdz 20 mg Hg/kg. Šādu graudu izbarošana mājdzīvniekiem ir nāvējoša (30).

Vispasaules veselības aizsardzības organizācija uzskata par pieļaujamu cilvēkam ar dienas uzturu uzņemt līdz 40 µg Hg. Pēc apkopotiem datiem, faktiski dienā ar pārtiku cilvēks dažādās valstīs (VFR, Anglija, ASV, PSRS) uzņem 3 - 30 µg Hg, tātad mazāk par pieļaujamo daudzumu (45). Pēc minētās organizācijas normatīviem dzīvsudraba saturs cilvēka urīnā nedrīkst pārsniegt 20 µg Hg/l, matos - 1 µg Hg/kg, asinīs - 10 µg/l (24).

Vairumam pārtikas produktu dzīvsudraba kritiskā robežkoncentrācija ir 0,02 - 0,05 mg/kg, zivīm - 1 mg/kg (64,31,87,44). Dzeramajā ūdenī Hg pieļaujamā robežkoncentrācija 0,0005 - 0,001 mg/l (87,24), gaisā - 0,00001 mg/l (99).

Noskaidrots, ka ar dzīvsudraba piesārņotām augsnēm raksturīgs paaugstināts tā saturs tieši sālskābes izvilkumā. Tas liecina, ka tehnogēnā rakstura Hg piesārņojums ir salīdzinoši kustīgs. Tomēr augsnē nonākušais dzīvsudrabs ātri saistās ar organiskajām vielām, tādējādi augsnes organisko vielu slānis kalpo par barjeru Hg uzņemšanai augos. Augsnēs ar bagātu organisko vielu saturu, smagu mehānisko sastāvu un neitrālu reakciju dzīvsudraba piesārņojums

līdz 10 mg/kg praktiski neietekmē Hg uzņemšanu augos. Turpretī smilts augsnē šādā gadījumā dzīvsudraba saturs augos sasniedz 5 - 6 mg/kg sausnes, tātad bīstami toksisku koncentrāciju (100).

### 3.3. N i ķ e l i s .

Niķelis ir sudrabots ciets metāls ar kušanas temperatūru 1455°C, kura hlorīds, sulfāts un nitrāts labi šķīst ūdenī, bet karbonāts, sulfīds un oksīdi (NiO un Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ir praktiski nešķīstoši (99).

Niķeli plaši pielieto tautsaimniecībā, gandrīz pusi no iegūtā daudzuma izmanto tērauda ražošanai, 20% izmanto citos sakausējumos, ap 12% patērē elektropārklājumiem galvanizācijas ceļā. Niķelis ietilpst monētu sastāvā, to lieto keramikā, akumulatoros, stikla iekrāsošanai u.c. (2).

Niķelis ir dabā plaši izplatīts elements, tā saturs augsnēs no pazīmēm līdz 1000 mg/kg, visbiežāk koncentrācijās no 20 - 50 mg/kg (13,83), ūdenī (nepiesārņotā vidē) vidēji ap 0,003 mg/l, turpretī attīrītos rūpniecības notekūdeņos 0,03 - 0,09 mg/l (65).

Dabā paaugstināts niķeļa saturs sastopams tā biogeoķīmiskajās provincēs, piemēram Dienvidurālos (75). Augstais niķeļa saturs šo provinču augsnēs un ūdeņos izraisa tā uzkrāšanos toksiskās koncentrācijās augos un dzīvniekos. Raksturīgi, ka Ni koncentrējas dzīvnieku vilnā, ādā un ragos, kas iespējams ir specifiska organisma aizsargreakcija pret niķeļa pārpilnību.

Augos niķelis parasti tiek uzņemts koncentrācijās no 0,05 līdz 5 mg/kg sausnes. Bioloģiskajās sistēmās šī elementa specifiskās funkcijas pagaidām nav zināmas, noskaidrots tikai, ka Ni veido kompleksus ar aminoskābēm, peptīdiem, proteīniem, dezoksiribonukleīnskābi (2). Tāpat pierādīts, ka niķelis var nespecifiski aizvietot citus mikroelementus, piemēram kobaltu un mangānu (102). Atsevišķos gadījumos niķeļa ļoti mazas koncentrācijas veicina augu augšanu,

attīstību un produktivitāti (68,717).

Niķeļa nepieciešamība dzīvniekiem pēdējā laikā pierādīta vairāku autoru publikācijās (7,8,9,10,60,61). Konstatēts, ka žurkām, vistām, kazām un aitām niķeļa deficīts vērojams tad, ja tā saturs barībā zemāks par 50  $\mu\text{g}/\text{kg}$  sausnes. Atgremotājiem tas var parādīties arī pie augstāka Ni satura - ap 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Deficīts izpaužas augšanas atpalicībā, pazeminātā apaugļošanā, jaundzimušo palielinātā mirstībā, ādas iekaisumos. Aprēķināts arī dzīvnieku un cilvēku barībā nepieciešamais niķeļa daudzums - liellopiem tas ir 500  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , pārējiem mājdzīvniekiem un cilvēkiem - 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  barības sausnes. Niķeļa apgādi dzīvajiem organismiem Viduseiropā pietiekami nodrošina ar augu barību uzņemtie daudzumi (8,46).

Vides piesārņošanu ar niķeli tur, kur tas dabā nav plaši izplatīts, var izraisīt rūpnieciskie, galvanizācijas, niķeļa ieguves un attīrīšanas procesi. Niķeļa metalurģijā bieži rodas tā viegli gaistošais karboksils  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , kas nokļūstot elpošanas orgānos var izraisīt profesionālu saindēšanos, ja tā saturs gaisā pārsniedz 7 mg/l (75). Niķeļa emisiju vidē izraisa arī fosilās degvielas izmantošana. Ni saturs akmeņoglēs var sasniegt pat 2 g/kg, neatīrītā naftā 0,3 - 77 mg/kg (2). Sadedzinot šos enerģijas avotus, kā arī sadzīves atkritumus, niķelis nosēžas uz augsnes, augiem, kā arī nokļūst ūdens baseinos. Tā turpmākā iekļaušanās barības ķēdē (augi-dzīvnieki-cilvēks) un izraisīto seku raksturs lielā mērā atkarīgs no vairākiem apstākļiem.

Pirmajai apstākļu grupai pieskaitāmi augsnes pamatsastāvs un īpašības, kas būtiski ietekmē niķeļa akumulāciju augos. Jo vairāk augsnē māla daļiņu, humusa, karbonātu un augstāks pH, jo mazāk augi uzņem niķeli un mazāka arī tā toksiskā ietekme. Arī mikrobioloģiskie procesi iesaista Ni organiskajos kompleksos un mazina tā toksiskumu, par ko liecina notekūdeņu dūņu kompostēšana. Augsnes

kaļķošana niķeļa uzņemšanu augos samazina par 13 - 16% uz katru pH vienību.

Otro apstākļu grupu sastāda audzējamās kultūras īpatnības, fizioloģiskā specifika, kā arī lopbarībā vai pārtikā izmantojamā auga daļa. Pie augiem, kas niķeli uzņem nelielos daudzumos pieskaitāmi vasaras kvieši, mieži, vasaras rapsis un sinepes, vidēji - spināti, burkāni, kolrābji, auzas. Lielos daudzumos niķeli uzkrāj pupas, redīsi, salāti (59). Par niķeļa akumulāciju dažādās augu daļās nav vienota uzskata. Dažos pētījumos konstatēts, ka niķeļa saturs lielāks kviešu graudos, mazāks salmos (34). Citos pētījumos konstatēts pretējais - augstākas niķeļa koncentrācijas atrastas augu lapās un stiebrs (32).

Niķeļa pārpilnība daudzos gadījumos atgādina mangāna vai cinka izraisīto lapu hlorozi (68), tādēļ vizuālās pazīmes nevar noderēt drošai niķeļa toksiskuma izpausmju diagnosticēšanai. Pārlicinoši rezultāti iegūstami nosakot Ni saturu augsnēs un augos - to lapās. Niķeļa toksikozes novēršanai, mūsaprāt, veicama regulāra kontrole visur, kur nākas saskarties ar šo elementu, kā arī niķeļa saturošu atkritumu likvidācijā.

#### 3.4. Vanādijs .

Vanādijs ir sudrabaini pelēks ļoti ciets metāls ar kušanas temperatūru 1726<sup>o</sup>C. Vanādijs atkarībā no vides veido 3, 4 un 5 - vērtīgus savienojumus. Skābekļa, gaisa vai citu oksidētāju klātbūtnē tas parasti ir piecvērtīgs, reducējošu aģentu klātbūtnē veidojas četrvērtīgie vanādijs savienojumi.

Augsnē vanādijs sastopams plašā koncentrāciju diapazonā; 3 līdz 230 mg/kg (15, 73). Dabiskas izcelsmes ūdeņos vanādijs saturs ir dažas simtdaļas µg, ar vanādijs saistītas rūpniecības notekūdeņos pat vairāki mg/l (18, 26). Dzeramajā ūdenī V koncentrācija svārstās

no 0,2 līdz 100  $\mu\text{g}/\text{l}$ , vairumā gadījumu I - 6  $\mu\text{g}/\text{l}$ .

Augos vanādijs parasti ir nelielās koncentrācijās: 0,2 - 4 mg/kg sausnes. Iznēmums ir augi, kas koncentrē vanādiju, tie var saturēt līdz 60 - 160 mg/kg sausnes (I4). Literatūrā sastopami dati, kas liecina par nelielu vanādija devu (0,1 mg/l) pozitīvu ietekmi uz augiem (25,80), vairākām baktērijām un zaļajģēm (II). Vanādijs var daļēji aizvietot molibdēnu atmosfēras slāpekļa fiksācijā. Augstākas tā koncentrācijas augsnē - vienos apstākļos 0,5 mg V/l, citos - pat 150 mg V/l - var izraisīt vanādija toksiskuma pazīmes. Plašais toksiskumu izraisošais diapazons atkarīgs no augu sugas, substrāta īpašībām, kā arī nodrošinājuma ar citiem barības elementiem.

Vanādija nepieciešamība dzīvniekiem pēdējā laikā pierādīta tikai eksperimentos ar speciāli no tā attīrītiem barības līdzekļiem (5,6). Ar šādu attīrītu barību ēdinātu kazu jaundzimušie kaziņi, neraugoties uz labo miesas stāvokli, pastiprināti (> 40%) iet bojā. Specifiska vanādija trūkuma izpausme ir skeleta deformācija. Vanādija trūkums izraisa arī ievērojamu piena izslaukuma samazināšanos. Deficīts neparādās, ja vanādija saturs racionā ir 2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  sausnes. Paaugstinātās koncentrācijās vanādijs ir toksisks kā dzīvniekiem tā cilvēkam (15,75,81). Toksiskāki ir piecvērtīgā V savienojumi, kas labāk šķīst ūdenī un, piemēram dzīvniekiem, izraisa plaušu tūsku.

Tādējādi vanādijs ir elements, kas ļoti nelielos daudzumos augiem un dzīvniekiem ir nepieciešams, bet pārsniedzot noteiktu koncentrāciju līmeni, kļūst toksisks.

Piesārpošanas avoti ar vanādiju var būt dažādi. To kā elastīgu un sīkstu metālu plaši pielieto rūpniecībā kā leģējošu piedevu speciālu marķu tērauda sakausējumiem. Tīrā veidā vanādiju izmanto medicīnā, aviorūpniecībā, kā katalizatoru keramikā u.c. (IOI).

Lielu atmosfēras piesārpojumu ar vanādiju izraisa tā ieguve meta-

lurģiskajās rūpniecās (30 kg uz katru tonnu). Ievērojamos daudzumos (350 - 950 mg/kg) tas uzkrājas augsnē lielu termostaciju, alumīnija, grafīta, tērauda un fosfātu rūpniecību tuvumā (12). Arī 2 - 4 km attālumā no piesārņojuma avota tā saturs augsnē varbūt pārmērīgi augsts - 100 mg/kg (1).

Nozīmīgu piesārņojumu ar vanādiju izraisa arī akmeņogļu (0,2 - 2 kg V/1000 t) vai naftas un pārstrādātās eļļas (3 - 30 kg V/1000 t) sadedzināšana. Tāpat arī sodrēji uz kurtuvju sienām var būt par piesārņojuma ar V avotu (69).

Latvijas augsnēs u.c. objektos nav dabiski paaugstināts vanādija saturs, piesārņojums var rasties vienīgi cilvēka darbības rezultātā, pieļaujot nevērību vanādija savienojumu izmantošanā rūpniecībā, kā arī izmantojot sevišķi lielos daudzumos mazutu vai citus naftas produktus un akmeņogles kurināšanai (16).

### 3.5. A l v a .

Alva ir miksts sudrabinā balts kristālisks metāls ar kušanas temperatūru 231,5°C. Alva sastopama gan divvērtīgā gan četrvērtīgā formā, tā šķīst kā skābēs tā sārmos (99).

Dabā sastopami tikai daži alvas minerāli, to skaitā kā svarīgākais minams kaserīts - SnO<sub>2</sub> (77).

Pasaules praksē alva pieskaitāma pie plaši izmantotiem elementiem kā rūpniecībā tā lauksaimniecībā - to lieto kā materiālu metāla kārbu izklāšanai, plastmasu stabilizatoru, sakausējumos, lodalvās, dažādos fungicīdos un baktericīdos, krāsās u.c. (39).

Ikgadējā šī metāla ieguve pasaulē sastāda 205000 tonnas (77).

Nepiesārņotās augsnēs alvas dabīgais saturs ir salīdzinoši zems: 0,1 - 11 mg/kg. Zemākais elementa saturs konstatēts viegla mehāniskā sastāva augsnēs, lielākās koncentrācijas - smagākās, ar organiskajām vielām bagātās augsnēs (77).



Ar alvu nepiesārņotās augsnēs augušos augos šī elementa saturs visai zems un pēc dažādu autoru datiem ir robežās no 0,04 līdz 7,9 mg/kg sausnes (77,93). Bioloģiskā alvas loma augiem nav pietiekami noskaidrota un tās nepieciešamība eksperimentāli nav pierādīta.

Pastiprināta alvas uzņemšana augos - 80 un pat 300 mg/kg sausnes konstatēta šī elementa biogeoķīmiskajās provincēs. Vēl lielāka piesārņotības pakāpe ar alvu: 1000 - 2000 mg/kg sausnes, konstatēta ķīmisko un alvas metalurģisko rūpniecību tuvumā (77).

Dzīvnieku izcelsmes produktos alvas saturs svārstās no 3 līdz 60 mg/kg sausnes (75). Šī metāla bioloģiskā nepieciešamība dzīvniekiem un cilvēkiem arī nav pierādīta.

Noskaidrots, ka piesārņotības apstākļos alvas neorganiskie savienojumi ievērojami mazāk toksiski dzīvājiem organismiem kā organiskie alvas savienojumi. Tā par pieļaujamām robežkoncentrācijām hidrobiontiem uzskata: 0,01 mg/l alvas trietilhlorīda, 0,001 mg/l alvas tripropilhlorīda un 0,0001 mg/l alvas tributilhlorīda (84). Alvas neorganiskie savienojumi jonu formā (piemēram  $\text{SnCl}_2$ ) turpretī nav kaitīgi vairākām aļģu sugām pat koncentrācijā 100 mg/l, taču dažām zaļajām aļģēm (*Chlorella* sp un *Chlorella vulgaris*) jau alvas saturs 0,01 - 0,1 mg/l izraisa ražības samazināšanos par 10 - 20% (98).

Veiktais smagā metāla alvas īsais apskats liecina, ka piesārņošanas iespēja ar šo elementu vairākos gadījumos ir reāla, tādēļ augšņu, ūdeņu, augu un pārtikas kontrole būtiski nepieciešama.

#### 4. PĀŅĒMIENI SMAGO METĀLU PIESĀRŅOJUMA SEKU MAZINĀŠANAI.

Gadījumos, kad smago metālu piesārņojums vidē (augsnēs, ūdeņos) sasniedz kritisko līmeni vai pat pārsniedz to, svarīgi pielietot

paņēmienus, kuri dod iespēju pietiekami pilnīgi novērst augu (arī dzīvnieku) produkcijas piesārņojumu ar šiem elementiem. Šim nolūkam izstrādāti dažādi paņēmieni, kuros izmantoti gan fizikāli ķīmiskie gan agrotehniskie un agroķīmiskie procesi. Daļēju efektu var panākt arī ar augsnes izmantošanas veida maiņu, audzējamo kultūru specifisko īpatnību ievērošanu u.c. pasākumiem. Visumā tomēr rekomendētie paņēmieni vairumā gadījumu ir laika un līdzokļu daudzprasoši, kā arī nepietiekami efektīvi vai izmantojami tikai ierobežotās platībās.

Augsnes virsējā slāņa - arankārtas piesārņotības mazināšanai izmanto dziļāršanu un rijblēšanu. Šis paņēmienš parasti ir tikai daļēji efektīvs, jo praktiski notiek piesārņotāja atšķaidīšana ar zemarankārtas mazauglīgo augsnes masu. Tas pats attiecas arī uz piesārņotas augsnes apbēršanu ar vairāku desmitu cm biezu nepiesārņotas augsnes slāni. Efektīvs paņēmienš ir piesārņotā augsnes slāņa noņemšana un tā apmaiņa ar nepiesārņotu augsni. Šī pasākuma negatīvās iezīmes ir tā lielās izmaksas, citu platību noplicināšana nepiesārņotas augsnes ieguvei, kā arī tās vides piesārņošana, kur izber noņemto augsnes slāni.

Ja augsnes nav pārāk piesārņotas ar smagajiem metāliem, efektīvs paņēmienš ir kalķošana, sevišķi skābajās augsnēs. Smago metālu saistīšanos augsnēs un to satura samazināšanos audzējamās kultūrās var panākt ar organisko vielu satura palielināšanu, izmantojot kūdru, kompostus u.c. materiālus (43). Tādu pašu efektu var panākt ar sintētisko jonu apmaiņas sveķu iestrādi augsnē. Pēdējais paņēmienš gan ļoti dārgs un ekonomiski var attaisnoties tikai īpašos gadījumos ierobežotās platībās.

Situācijās ar īpaši augstu piesārņojumu, kas parasti sastopams piesārņotāja tiešā tuvumā, no augsnes produkcijas audzēšanas un izmantošanas mērķtiecīgi atteikties vispār. Mazākā pie-

sārņojuma pakāpē lopbarībā un pārtikā galvenokārt izmantojamas sēklas un augļi, jo veģetatīvajā masā smagie metāli uzkrājas pastiprinātā veidā. Sakņaugi un dārzeņi (īpaši lapu), kas sevišķi koncentrē smagos metālus, nekādā ziņā nav audzējami platībās ar piesārņotām augsnēm.

Augšminēto agrotehnisko, agroķīmisko un augkopības papēmienu kompleksu gan jāuzskata par pasīvu līdzekli, kas ļauj zināmā mērā mazināt, bet nekādā ziņā novērst smago metālu piesārņojumu lauksaimniecības produkcijā (53,54,55,56).

Vides atveseļošanai sevišķi smagos piesārņojuma gadījumos nepieciešams veikt īpašus pasākumus. Šim nolūkam ASV, VFR, Francijā, Japānā, Kanādā, Holandē u.c. ir izstrādātas atbilstošas metodes, kas gan izmaksā ļoti dārgi, tomēr dod iespēju pilnībā likvidēt augsnes un ūdeņu piesārņojumu ar smagajiem metāliem, naftu u.c. (27). Šajos energoietilpīgajos procesos parasti izmanto augstas temperatūras, pārdestilēšanu, jonu apmaiņas reakcijas, vakuuma ekstrakciju u.c. Par attīrīšanas procesa finansiālo pāsi liecina piemēram augsnes attīrīšana no dzīvsudraba elektroķīmiskās rūpnīcas teritorijā Tokijā - 374 dolāri par tonnu.

Tātad piesārņotas vides atveseļošana ir darba, enerģijas un līdzekļu ietilpīgs process. Acīmredzot daudz mērķtiecīgāk ir veikt atbilstošu kontroli vides piesārņojuma sākumposma konstatēšanai un piesārņotājavota savlaicīgu ierobežošanu vai pat pilnīgu likvidāciju. Liela nozīme lopbarības un pārtikas produktu augstas kvalitātes nodrošināšanā ir arī agrotehniskajiem un agroķīmiskajiem pasākumiem tajās Latvijas lokālajās teritorijās, kur vides piesārņojums sāk vairāk vai mazāk iezīmēties.

### Sakņu anatomiskās uzbūves loma elementu uzņemšanā

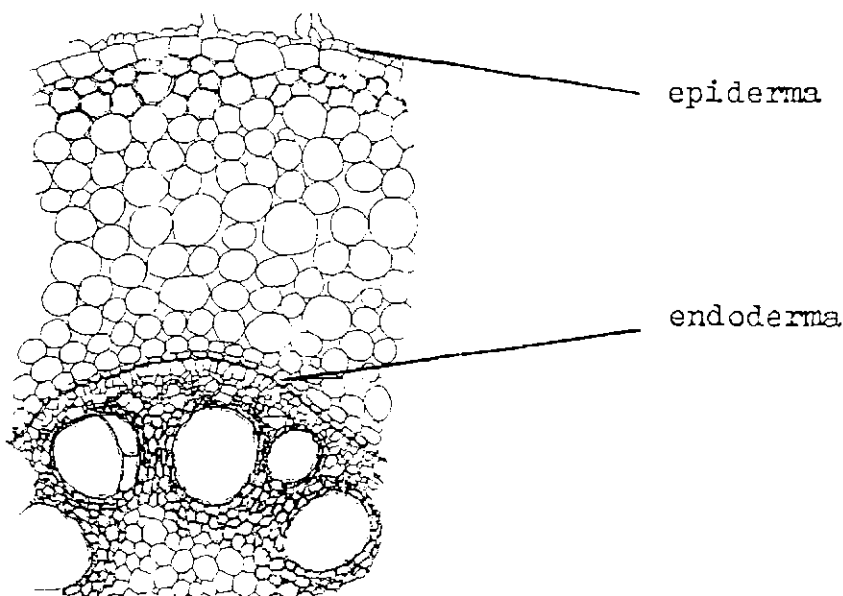
Barības un balastelementu t.sk. arī smago metālu uzņemšanā svarīga nozīme ir augu sakņu anatomiskajai uzbūvei. Vielu uzņemšanu, to pārvietošanos saknēs lielā mērā nosaka 2 slāņi :

1) epiderma un 2) endoderma - I. shēma.

Saknes šūnu virsējā kārtā - epiderma izrāda zināmu pretestību sāļu pasīvajam pārvietošanās procesam. To pierāda eksperimenti ar augu saknēm, kurām atdalīta epiderma. Šādās saknēs sāļu uzņemšanas process noris daudz intensīvāk.

Tomēr galvenā barjera elementu uzņemšanā lokalizēta saknes endodermā. Endodermas šūnu šūnapvalki ir daļēji suberinizēti. Šīs suberinizētās Kaspari joslas aizkavē sāļu pārvietošanos pa radiālajām un šķērseniskajām sienām. Tādā veidā vielu pārvietošanās var notikt tikai protoplasta membrānu selektīvās caurlaidības kontrolē (2I, 66). Kaspari joslu efektivitāte parādīta eksperimentos ar kukurūzas saknēm, kurām barības šķīdumā pievienots lantāns. Tā kā la katjoni neiet cauri šūnu membrānām, tie tika konstatēti tikai saknes mizas šūnu šūnapvalkos. To tālāko pārvietošanos pilnīgi apturēja endodermas šūnu Kaspari joslas (105).

Sakņu barjerloma izpaudusies arī mūsu eksperimentos ar smagajiem metāliem. Īpaši krasi ar V un Sn, kuru saturs, augiem augot ar šiem metāliem piesārotā substrātā, praktiski nepalielinās augu virszemes daļās, bet krasi pieaug saknēs.



I. shēma. Saknes šķērs griezumā  
( Ranunculus acer )

## 5. SMAGO METĀLU SATURA GALVENO NOTEIKŠANAS PAŅĒMIENU PRIEKŠROCĪBAS UN TRŪKUMI.

Smago metālu satura kontrolei dabas objektos (augsnē, augos, ūdeņos, dzīvnieku audos un orgānos) izmanto dažādus analītiskos paņēmēnus - metodes. Galvenais noteikums pielietojamās metodes izvēlē ir pietiekama garantija iegūtās informācijas precizitātei, jo no tās atkarīga kā izdarāmo secinājumu tā turpmākās rīcības pareizība un efektivitāte. Metožu piemērotības vērtējumā, mūsdiā, būtu izmantojami zemāk minētie kritēriji.

1. Smago metālu dabiskais saturs bioloģiskos objektos parasti ir visai zems un sastāda no dažiem mikrogramiem līdz dažiem miligramiem vai desmitiem miligramu vienā kg sausnes vai 1 l ūdens. Turpretī piesārņojuma apstākļos to koncentrācijas var sasniegt vairākus simtus miligramu vai pat gramu 1 kg sausnes. Izvēlētajam noteikšanas paņēmienam šajā ārkārtīgi plašajā koncentrāciju diapazonā jānodrošina pietiekama precizitāte konstatējot gan minimālo gan maksimālo nosakāmā elementa saturu.
2. Bioloģisko objektu raksturīga iezīme ir to minerālajā sastāvā vienmēr klātesošie biogēnie elementi (N, P, K, Ca, Mg, S, Fe, Cu, Zn, Mn, Co, Mo, B) kā arī vesela rinda no vides uzņemto balastelementu (Na, Cl, Si, Al u.c.). Kā biogēno tā balastelementu koncentrācijas dažādos objektos var svārstīties ļoti plašās robežās, makroelementiem nereti sasniedzot pat desmit un vairāk procentu sausnē. Izvēlētajai smago metālu noteikšanas metodei jābūt pietiekami selektīvai, lai analizējamajā objektā vienmēr sastopamo elementu klātbūtne netraucētu precīzu rezultātu iegūvi.
3. Nepieciešamība veikt smago metālu satura regulāru kontroli visai lielā skaitā augšņu, augu, lopbarības, pārtikas produktu u.c. bioloģisko objektu paraugu izvirza izmantojamajai analītiska-

jai metodei vairākas papildus prasības. Pirmkārt, noteikšanas metodei jābūt maksimāli vienkāršai ar iespējami mazāku atsevišķo operāciju skaitu, viegli apgūstamai un izpildāmai. Vēlams, lai analīžu veikšana neprasītu dārgus un deficitus reagentus, aparātus un palīgiekārtas. Lielā nozīme ir arī analīžu veikšanai nepieciešamajam laika patēriņam.

Galvenie papēmieni, kurus izmanto smago metālu satura noteikšanai jau ilgāku laiku ir spektrogrāfija, polarogrāfija, atomu absorbcijas spektrofotometrija kā arī kolorimetrija. Visi šie papēmieni (metodes), izņemot daļēji kolorimetriju, saistīti ar speciālas, noteikšanas veidam konstruētas, aparatūras pielietošanu. I. S p e k t r o m e t r i s k ā a n a l i z e (37,70,76).

Spektrometriskā analīze pamatojas uz emisijas spektriem, ko iegūst galvenokārt iztvaicējot analizējamo objektu augstas temperatūras liesmā. Spektrus parasti fotogrāfē, vai izmēra citā veidā, salīdzina ar etalonu spektriem, kas iegūti no standartvielām. Analīze salīdzinoši ātra (vienlaicīgi iegūstami dati par apmēram 70 elementu saturu), it sevišķi gadījumos, kad nav nepieciešama iepriekšēja nosakāmā elementa iekonzentrēšana. Maksimālā noteikšanas jutība vidēja, noteikšanas kļūdu diapazons nereti visai plašs. Tādēļ metodi galvenokārt izmanto teritoriju u.c. objektu iepriekšējās (orientējošas) izpētes nolūkos.

2. P o l a r o g r ā f i s k ā a n a l i z e (37,70,74) pamatojas uz difūzijas strāvām, kuras rodas elektrolītā (analizējamajā šķīdumā) starp polarogrāfa elektrodiem. Strāvas stiprums, nodrošinot vairāku faktoru (spriegums, temperatūra, dzīvsudraba elektrods u.c.) vienveidību un stabilitāti, proporcionāls nosakāmā elementa koncentrācijai. Analīze pietiekami jutīga, to sarežģī nepieciešamās palīgoperācijas traucētāju ietekmes novēršanai. Viena no negatīvajām iezīmēm - metāliskā dzīvsudraba izmantošanas nepieciešamība.

Polarogrāfijas metodes plaši izmantotas smago metālu noteikšanas obligātajos norādījumos bijušās PSRS teritorijā (97).

3. **A t o m a b s o r b c i j a s a n a l i z e** (37,70,95) tiek plaši izmantota daudzu elementu t.sk. arī smago metālu saturs analīzei bioloģiskas un citas izcelsmes objektos. Šāda plaša papēmiena izmantošana praktiski visās valstīs saistīta ar šīs analītiskās metodes specifiku - selektivitāti un vienkāršību. Parasti analizējamo šķīdumu (paraugu) ievada augstas temperatūras liesmā, kurā elementi iegūst paaugstinātu enerģētisko (elektroni tiek pacelti augstākā enerģētiskā līmenī) stāvokli. Šajā stāvoklī ikviens elements selektīvi absorbē no šī paša elementa izgatavota gaismas avota enerģijas plūsmu, ko tālāk izmēra, lietojot dažādus tehniskos papēmienu. Noteikšanas selektivitāte un sekojoša rezultātu precizitāte vairākiem biogēnajiem makro- un mikroelementiem ir pilnīgi apmierinoša, citiem, t.sk. arī smagajiem metāliem - Pb, Cd, Co, Ni iespējama fona elementu traucējošā klātbūtne (37,49,50).

Traucējošās ietekmes pakāpe lielā mērā atkarīga no izmantojamās aparāta uzbūves īpatnībām. Atomabsorbcijas analīžu jutība ievērojami atkarīga no liesmas temperatūras, dažiem elementiem tā pietiekama, citiem (Pb, Cd, Co u.c.) bieži vien nepieciešama iepriekšēja to iekonzentrēšana.

4. **K o l o r i m e t r i s k ā a n a l i z e** (37,88,94) pamatojas uz nosakāmā elementa krāsainu savienojumu veidošanu, kuru optisko blīvumu šķīdumā izmēra un aprēķina elementa koncentrāciju. Šis papēmienš izstrādāts un tradicionāli pielietots visai plaši, tas tiek metodiski papildināts arī mūsdienās. Kolorimetriskās analīzes jutība, izmantojot atbilstošus reaģentus, pietiekami augsta arī smago metālu visai niecīgu koncentrāciju noteikšanai bioloģiskas izcelsmes objektos. Izstrādājot atbilstošus analītiskos pasākumus parasti izdodas pilnīgi likvidēt traucētāju ietekmi uz

noteikšanas rezultātiem, kā arī ievērojami uzlabot citus analitiskās gaitas parametrus.

Detalizētākai minēto četru analitisko papāmienu maksimālās jutības novērtēšanai uz vairāku literatūras avotu (37,74,76) pamata sastādījām 4. tabulu. Analitisko metožu raksturotājlielumi gan uzskatāmi par salīdzinoši aptuveniem, jo autori izmantojuši ļoti atšķirīgu aparāturu un noteikšanas gaitu. Visumā 4. tabulā ievietotā informācija liecina, ka ar polarogrāfiju un atomu absorbciju sasniedzamā jutība smago metālu noteikšanā būtiski neatšķiras no tās, ko nodrošina kolorimetriskais noteikšanas veids. Atzīmēsim vēl, ka kolorimetrisko analīzi iespējams realizēt bez dārgas aparatūras, palīgiekārtām un liela reaģentu patēriņa, kas, mūsu prāt, nav mazsvarīgi pašreizējā saspringtajā ekonomikas periodā.

Pamatojoties uz augšminēto motivāciju, mūsu darba metodiskajā daļā - smago metālu (Pb, Hg, Ni, Sn, V) noteikšanas metožu modifikācijā - izmantojām kolorimetriskās analīzes papāmienus.



## Dažādu analītisko metožu galvenie raksturojošie parametri

Smagais metāls	Metodes jutība				Minimālais ar metodi nosakāmais elementa daudzums optimālos analīzes veikšanas apstākļos <sup>*</sup>			
	µg/g Spektro- metrija	AAS	µg/ml Polaro- grāfijs	Kolori- metrija	Spektro- metrija	mg/kg AAS      Polaro- grāfijs      Kolori- metrija		
Pb	10	0,1-0,5	0,01-1,0	0,05-0,1	10	1,0	0,1	0,05
Hg	100-300	2-15	-	0,1	100	20	-	0,01
Ni	1-10	0,02-0,1	0,5-1,0	0,05	1	0,2	5	0,05
V	1-10	0,4-1,5	0,01 <sup>xx</sup>	0,15-0,2	1	4	0,1	0,2
Sn	1-10	0,5-2,0	0,005 <sup>xx</sup>	0,1	1	5	0,05	0,2

\* - analizējamās vielas - šķīdinātāja attiecība 1 : 10

\*\* - pielietojot iepriekšēju speciālu iekonzentrēšanu

## 6. DISERTĀCIJAS DARBA AKTUALITĀTE UN PAMATUZDEVUMI.

Literatūras apskatā ietvertā informācija liecina par to, ka Latvijā augšņu, ūdeņu un augu kā arī citu bioloģiskas izcelsmes objektu dabiskais piesārņojums ar smagajiem metāliem - svinu, dzīvsudrabu, niķeli, vanādiju un alvu nav sastopams. Piesārņojums ar šiem elementiem cilvēka saimnieciskās darbības un sadzīves procesu rezultātā konstatēts tikai nelielās lokālās platībās - transporta maģistrāļu tuvumā, rūpnieciskajās apkaimes. Tomēr, plaši attīstoties notekūdeņu attīrīšanas procesiem, nosēddūņu u.c. rūpniecības un komunālo atkritumu utilizācijai kā arī rūpnieciskajai (arī lauksaimnieciskajai) ražošanai un transportam, piesārņošanas iespējamība ar smagajiem metāliem nav izslēgta. Tādēļ regulāra kontrole, nosakot smago metālu saturu augsnēs, ūdeņos, augos, lopbarībā, pārtikā u.c. objektos, ir patreiz un būs arī turpmāk aktuāla.

Piesārņojuma ar smagajiem metāliem kontrole un piesārņoto objektu konstatācija neapšaubāmi ir nepieciešama, bet problēmas pozitīvs risinājums lielā mērā ir atkarīgs no pasākumiem izraisītās toksiskās ietekmes mazināšanai vai pat pilnīgai likvidācijai. Šādu pasākumu izstrādei un sekmīgai izmantošanai ekonomiski attīstītākajās valstīs (Zviedrijā, Vācijā, ASV, Japānā u.c.), kā tas redzams no literatūras apskatā minētā, piegriež lielu vērību. Tādu pasākumu kā augšņu īpašību regulācija, smagos metālus maz uzkrājošu augu kultūru izvēle, nosēddūņu sastāva koriģēšana u.c. izmantošana dod ievērojamu pozitīvu rezultātu.

Atzīmējams, ka pētījumi par biogēno elementu un smago metālu savstarpējo ietekmi to uzņemšanas procesā augos veikti ļoti niecīgos apmēros. Hipotētiski, šīs augu minerālo sastāvu spēcīgi ietekmējošās likumsakarības, mūsaprāt, var dot ievērojamu ieguldījumu

smago metālu toksiskuma mazināšanā. Šajā sakarībā pētījumus par biogēno elementu un smago metālu savstarpējo ietekmi iekļāvām mūsu veiktā darba sastāvā.

Saskaņā ar augšminēto par disertācijas darba mērķi izvirzījām noskaidrot bioloģiskas izcelsmes objektu piesārņojumu ar smagajiem metāliem - Pb, Hg, Ni, V un Sn, un to toksiskās ietekmes uz augu organismu mazināšanas iespējas.

Darba galvenie uzdevumi :

1. Izstrādāt laika un līdzekļu maziētelpīgas smago metālu noteikšanas kolorimetriskās un atomu absorbcijas spektrometriskās metodes Pb, Hg, Ni, V un Sn satura noteikšanai nepiesārņotās un piesārņotās augsnēs, augos, pārtikas produktos u.c. objektos.
2. Aprobēt izstrādātās smago metālu noteikšanas metodes un orientējoši noskaidrot piesārņojuma pakāpi ar Pb, Hg, Ni, V, Sn bioloģiskas izcelsmes objektos Latvijā.
3. Noskaidrot augu produktivitātes un minerālās barošanās režīma izmaiņas piesārņojuma ar smagajiem metāliem apstākļos optimālā un disbalansa biogēno elementu apgādē.
4. Izstrādāt augu minerālās barošanās režīma koriģēšanas pasākumus, kuru pielietošana veicinātu smago metālu toksiskās ietekmes samazināšanos.

## E K S P E R I M E N T Ā L Ā    D A Ļ A

### PĒTĪJUMU    METODIKA

Atbilstoši disertācijas darbā izvirzītajiem galvenajiem uzdevumiem, veiktie pētījumi iedalāmi 6 savstarpēji saistītos virzienos - I. attēls.

Pirmo četrus virzienu pamatzdevums - izstrādāt vienkāršas, viegli apgūstamas un pietiekami precīzas Pb, Hg, Ni, V un Sn noteikšanas metodes, kuru izmantošana nebūtu saistīta ar lielu laika un līdzekļu patēriņu.

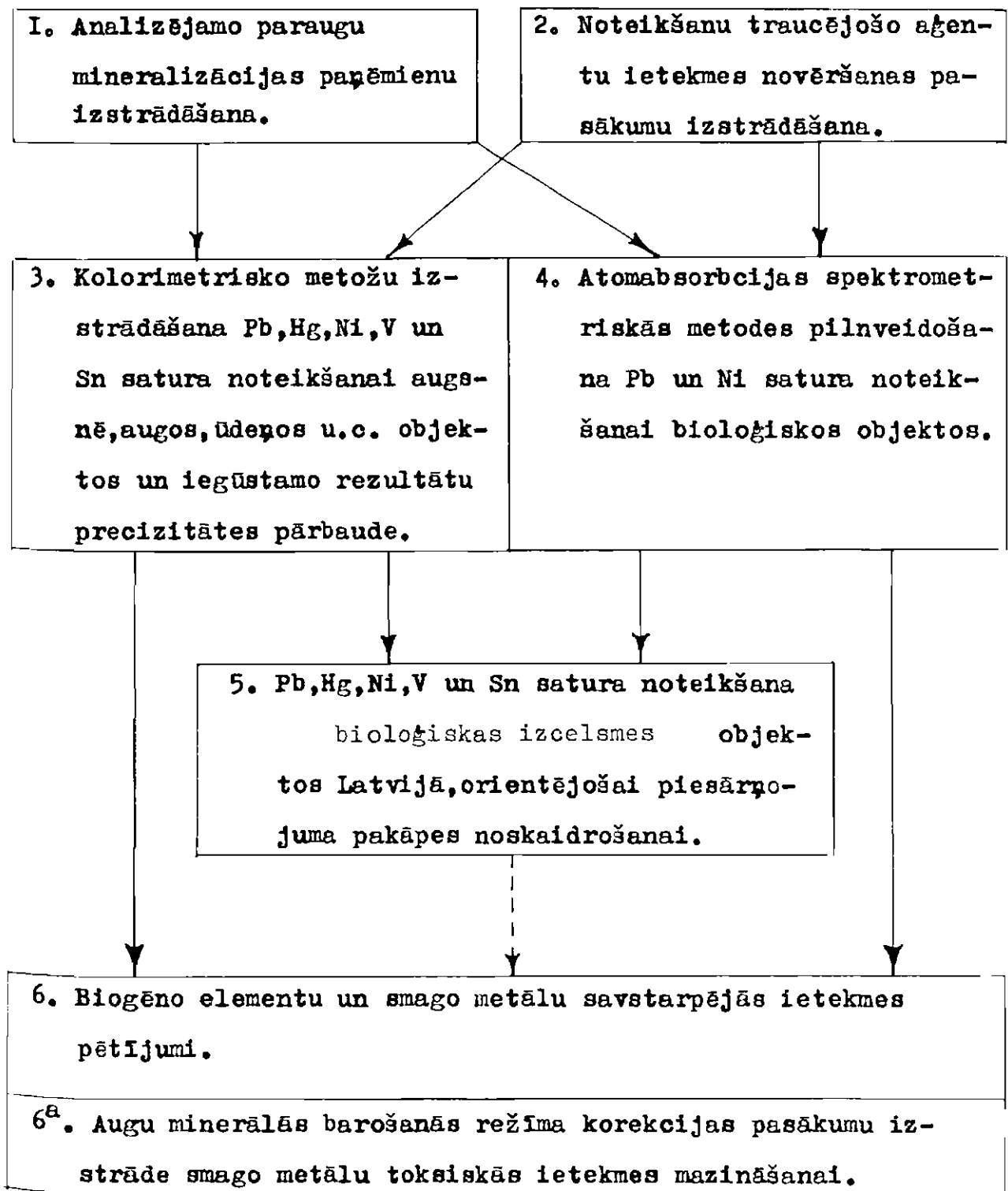
Pirmā virziena pētījumos izstrādājām bioloģiskas izcelsmes paraugu mineralizācijas papēmienu viegli gaistošu elementu (Hg, Sn) satura zudumu novēršanai.

Otrā virziena pētījumos - analīzes traucējošo aģentu ietekmes novēršanai, izmantojām gan to atdalīšanu no analizējamā elementa, gan maskēšanu kompleksveidotāju sastāvā, šķīduma pH izmaiņas kā arī citus pasākumus. Traucētāju ietekmes vienkārša un pilnīga novēršana bija viens no metožu modifikāciju pamatnosacījumiem.

Izmantojot rezultātus, kādus ieguvām pirmo divu virzienu pētījumos, kā arī izstrādājot atbilstošus kolorimetrisko un AAS mērījumu papēmienu u.c. analīžu gaitas palīgoperācijas, izstrādājām smago metālu noteikšanas metodes kopumā - t r e š a i s un c e t u r t a i s pētījumu posmi.

Kolorimetrisko metožu modificēšanai izvēlējamies : ditizona metodi svina, dzīvsudraba un niķeļa noteikšanai, fosforvolfrāma metodi vanādija noteikšanai un kvercetīna metodi alvas noteikšanai. Izstrādāto modificēto metožu pārbaudi veicām pievienojot nosakāmo elementu standartšķīduma veidā dažādiem paraugiem (augšnes, augi, dzīvnieku izcelsmes produkti) atšķirīgās koncentrācijās.

P Ē T Ī J U M U   S H Ē M A



I. zīm. Pētījumu shēma.

Maksimālās pieļaujamās faktisko rezultātu atšķirības no teorētiskajām -  $\pm$  10%.

Pilnveidojot atomabsorbcijas spektrometrisko (AAS) metodi, strādājām ar Perkin Elmer - 403 iekārtu acetilēna-gaisa liesmā. Pb un Ni noteikšanu traucējošo aģentu noskaidrošanai izmantojām ķīmiski tīrus Ca, Mg, Sr, Na, K u.c. elementu sāļus, kā arī veicām šo sāļu šķīdumu speciālu attīrīšanu, ekstrahējot ar ditizonu  $CCl_4$ .

**P i e k t a i s** pētījumu virziens veltīts smago metālu (Pb, Hg, Ni, V un Sn) satura noteikšanai augsnēs, augos, ūdeņos, lopbarības līdzekļos, pārtikas produktos u.c. bioloģiskas izcelsmes objektos, kuri iegūti Latvijas teritorijā, galvenokārt lauksaimnieciskās ražošanas procesā. Pētījumu mērķis - orientējoši raksturot augšņu piesārņojuma ar šiem elementiem pakāpi, kā arī to saturu lopbarībā un cilvēka uzturā izmantojamajos produktos. Šim nolūkam iegūto informāciju salīdzinājam ar maksimāli pieļaujamajām smago metālu koncentrācijām, kādas norādītas Latvijas, bijušās PSRS, attīstīto rietumvalstu normatīvos.

**S e s t a j ā** pētījumu virzienā ierīkojām 9 veģetācijas izmēģinājumus ar salātiem (šķirne "Rīga") kā modeļkultūru, kas pastiprināti akumulē smagos metālus pārtikā izmantojamā daļā - lapās.

Kā substrātu izmantojām tīras kvarca smiltis (Lodes karjers), kurām praktiski nepiemīt barības un balastelementu saistošas īpašības. Augšņu izmantošana elementu mijiedarbības pētījumos nav lietderīga, jo fizikāli-ķīmiskās un bioloģiskās saistīšanās rezultātā elementu savstarpējā ietekme uzņemšanas procesā augos stipri izmainās (47, 89). Substrāta piesārņojuma ar Pb, Hg, Ni, V un Sn ietekmi pētījām visu biogēno makro- un mikroelementu optimalā apgādē, kā arī makroelementu - N, P, K, Mg disbalansa apstākļos. 8 izmēģinājumus, skaidrojot piesārņojuma ar smago metālu ietekmi, iekārtojām pēc 5. tabulā norādītās shēmas. 9. izmēģinājumā iekārtojām tikai I., 3., 4., 5. un 6. variantus bez smagā

## 5. tabula

## Smagā metāla un biogēno elementu koncentrācijas substrātā izmēģinājumu variantos

Varianti	Substrāta piesārņojums ar smago metālu un tā koncentrācija, mg/l	Disbalansā esošais makroelements un tā koncentrācija, mg/l	I3 biogēno makro- un mikroelementu optimālās koncentrācijas substrātā, mg/l
I Kontrole I	-	-	N - 120, P - 60, K - 150, Ca - 800, Mg - 50, S - 50, Fe - 30, Cu - 0,5, Zn - 1,0, Mn - 1,5, Co - 0,05, Mo - 0,02, B - 0,2
2 Kontrole II	Pb - 150, Hg - 4 un 8, Ni - 3 un 7, V - 1 un 2 vai Sn - 25	-	I3 elementi optimumā
3 N deficīts	- " -	N - 60	I2 elementi optimumā
4 K deficīts	- " -	K - 50	I2 elementi optimumā
5 Mg deficīts	- " -	Mg - 15	I2 elementi optimumā
6 P pārpilnība	- " -	P - 400	I2 elementi optimumā

metāla, makroelementu disbalansa ietekmes novērtēšanai.

Šos disbalansā esošos makroelementus izvēlējamies tādēļ, ka Latvijas tirumu augsnēs parasti sastopams slāpekļa, kālija un arī magnija deficīts, turpretī fosfora koncentrācijas bieži vien pārsniedz optimālās.

Smago metālu koncentrācijas izvēlējamies ar viegli un vidēji toksisku ietekmi.

Salāti audzēti I l tilpuma (1,5 kg) polietilēna traukos luminiscences lampu apgaismojumā (14000 lx) 22/18°C diennakts temperatūrās. Substrāta mitrums 60 - 65% no pilnas mitrumietilpības uzturēts regulāri laistot ar destilētu ūdeni. Katrā iekārtotajā variantā augi audzēti 3 atkārtojumos pa trīs augiem traukā. Salāti novākti pēc 30 - 31 dienas veģetācijas. Uzskaitīta augu produktivitāte (sausā masa) un salātu paraugos noteikts kā smago metālu tā biogēno elementu saturs.

Cu, Zn, Fe, Mn, Ca, Mg, Pb un Ni saturs noteikts ar atomabsorbcijas spektrofotometru Perkin Elmer - 403 (acetilēna - gaisa liesmā), N, P, Mo, B, Hg, Sn un V - kolorimetriski, S - nefelometriski, K - ar liesmas fotometru ПАН - 2.

Salātu produktivitātes datu statistiskā apstrāde veikta vispārpieņemtā veidā pēc B. Dospheva un I. Liepas norādījumiem (75<sup>a</sup>, 33).

Pētījumu turpinājumā (6<sup>a</sup>) izstrādājam minerālās barošanās režīma nepieciešamās korekcijas smago metālu toksiskuma maģināšanai. Korekciju izstrādāšanai izmantojam iepriekšējā pētījumu posmā iegūto informāciju par Pb, Hg, Ni, V un Sn piesārņojuma destruktīvo ietekmi uz makro- un mikroelementu uzņemšanu salātos. Kompensācijas pasākumus attiecinājam uz tiem elementiem, kuru saturs smagā metāla ietekmē būtiski - vairāk par 15% samazinājies. Korekciju pielietošanas efektivitātes vērtējumam ierīkojam veģetācijas izmēģinājumus ar salātiem un miežiem un miežiem un kvarca smilšu substrātā. ŠD izmēģinājumā visi parametri, izņemot minerālās barošanās režīmu,



tādi pat kā iepriekšējā posma pētījumos.

Biogēno un smago metālu koncentrācijas substrātā kontroles (Nr. 0, I, 3, 5, 7) un kompensācijas (Nr. 2, 4, 6, 8) variantos šādas, mg/l :

	N	P	K	Ca	Mg	S	Fe	Cu	Zn	Mn	Co	Mo	B
Kontro- les I, II (Nr. 0, I, 3, 5, 7)	120	60	150	800	50	50	30	0,5	1,0	1,5	0,05	0,02	0,2
Pb-200													
Nr. 2	120	72	150	1400	50	50	330	0,5	1,3	1,5	0,05	0,03	0,2
V - 2													
Nr. 4	120	60	150	1400	50	50	330	0,5	1,0	2,0	0,05	0,02	0,2
Ni-7													
Nr. 6	156	72	210	1400	50	50	330	0,75	1,5	1,8	0,05	0,02	0,2
Hg-8													
Nr. 8	120	80	180	1400	70	67	330	0,5	1,4	2,4	0,05	0,03	0,24

Augu produktivitātes uzskaitē un smago metālu satura noteikšanas metodes tādas pat kā iepriekšveiktajos izmēģinājumos.

## I. METODISKO PĒTĪJUMU DARBA R E Z U L T Ā T I .

### I. SMAGO METĀLU KOLORIMETRISKO NOTEIKŠANAS METOŽU MODIFIKĀCIJU IZSTRĀDE .

#### I. I. S v i n s ( P b ) .

Svina satura noteikšanai bioloģiskas izcelsmes objektos analītiskajā praksē kā kolorimetrisko reagentu bieži izmanto ditizonu (37,93,94). Tā kā ditizons (difeniltiokarbazons- $C_{13}H_{12}N_4S$ )

krāsainus savienojumus veido ar daudziem elementiem, tad analīzi traucējošo metālu ietekmes novēršanai rekomendē pievienot kompleksveidotājus - citrātus un cianīdus. Ekstrahējot to klātbūtnē pie pH 9 - 10, praktiski analīzi traucē tikai bismuts. Šo elementu iesaka atdalīt ekstrahējot to no analīzes šķīduma ar ditizonu skābā vidē ( pH 2 ).

Kompleksveidotāja cianīda izmantošana svina noteikšanā nav vēlama, jo šis savienojums ir indīgs un apdraud analītiķu veselību. Šajā sakarībā nolēmām izstrādāt Pb noteikšanas metodiku bez cianīdu izmantošanas.

Ekstrahējot vāji sārmainu analizējamo šķīdumu ar ditizonu, organiskajā fāzē (  $CCl_4$  ) pārlet Pb, Zn, Cu, Bi, Co, Ni un Cd. Svina atdalīšanai no traucētājelementiem izstrādājām reekstrahenta šķīdumu, kurā ietilpst vājas koncentrācijas etiķskābe (  $CH_3COOH$  ) un tiosulfāts. Izmantojot šāda sastāva reekstrahenta šķīdumu izdodas pietiekami pilnīgi atdalīt nosakāmo elementu svina no ekstraktā esošajiem Cu, Co, Zn, Bi, Cd ditizonātiem. Atzīmējams, ka neliela traucējoša Zn klātbūtnes ietekme (galvenokārt piesārņojums no reagentiem un trauku stikla) novēršama analizējamo šķīdumu skalīnot ar dažām papildus ditizona porcijām. Svins, veicot cinka atdalīšanu, stabili saistās kompleksā ar tiosulfātu un paliek šķīdumā pie pH 5,8 - 6,0.

Bismuts svina noteikšanas rezultātus parasti praktiski neietekmē, jo reekstrahējas tikai daļēji (30-40%). Tā saturs bioloģiskas izcelsmes objektos arī visai niecīgs: augsnēs ap 0,2 μg, augos 0,02 - 0,06 mg Bi/kg sauses (77). Bismuta ditizonāta krāsa turklāt dzeltens (svina ditizonāta - sarkana), tādējādi lieku traucējošu daudzumu klātbūtne analīzē viegli pamanāma un novēršama tāpat kā standartmetodē, ekstrahējot ar ditizonu vāji skābu (pH 2) analizējamo šķīdumu.

Arī kadmijs ar vāji skābo reekstragentu tiosulfāta klātbūtnē ekstrahējas tikai 30-40% apmērā un ievērojami ilgākā laika periodā salīdzinājumā ar svina. Atzīmējams arī tas, ka kadmijs bioloģiskajos objektos ir desmit un vairāk reižu mazākās koncentrācijās kā svins, tātad pie daļējas tā klātbūtnes analizē svina noteikšanas rezultātu palielināšanās nav gaidāma.

Iepriekšminētā eksperimentālai pārbaudei veicām svina saturs noteikšanu Pb, Cd un Zn saturošos šķīdumos pie Pb un Cd attiecībām no 10:1 līdz 4:1. Rezultāti atspoguļoti 6. tabulā.

6. tabula

Cd un Zn klātbūtnes ietekme uz svina noteikšanas rezultātiem

Analizējamajam šķīdumam pievienotās elementu koncentrācijas, $\mu\text{g}$			Analizē atrastais Pb daudzums, $\mu\text{g}$
Pb	Cd	Zn	
2	0,2	10	2,0
4	1,0	10	4,0
1	0,2	10	1,1

6. tabulā ievietotie dati liecina, ka dažādu kadmijs un ievērojamu cinka daudzumu klātbūtnē svina saturs noteikšanas rezultātu precizitāte ir pilnīgi apmierinoša.

Svina noteikšanas modificētās metodes apraksts

Augu un dzīvnieku izcelsmes paraugu mineralizācijai izmanto sauso pārpalnošanas paņēmieni ar  $\text{HNO}_3$  tvaikiem (92) vai mufelkrāsnī 450°C temperatūrā. Pirmais paņēmiena izmantošana ir nenāktieciņāka, jo nodrošina ievērojamu laika ekonomiju un novērš

iespējamos svina termiskos zudumus. Pelnus, silikātu atdalīšanai, ietvaicē ar koncentrētu HCl, šķīdina HCl un skalojot ar sālskābi paskābinātu destilētu ūdeni filtrē caur bezpelnu filtru.

Nosakot svina saturu ūdeņos, tos iztvaicē, vienlaicīgi oksidējot organiskās vielas, izmantojot  $H_2O_2$  un  $HNO_3$ . Sauso atlikumu šķīdina koncentrētā HCl un ar destilētu ūdeni uzpilda līdz tilpumam, kas 5 - 10 reižu mazāks par analīzei ņemto ūdens daudzumu.

Svina saturs noteikšanai augsnēs rekomendējam izmantot 1 n HCl izvilkumu (augšnes-šķīduma attiecība 1:5) pēc organisko vielu oksidēšanas (92). Šādā 1 n HCl izvilkumā šķīst 55 - 90% no kopējā svina augsnē un ekstrahējamie daudzumi labi korelē ar augsos ņemtajām svina koncentrācijām (86).

#### Noteikšanas gaita

150 - 200 ml tilpuma šķirpiltuvē ielej 20 - 30 ml destilēta ūdens un tādu analizējamā šķīduma daudzumu, kas atbilst apmēram 1 g augsnes vai augu sausnes, jeb 200 - 400 ml analizējamā ūdens. Tālāk analīzei pievieno, atkarībā no Fe saturs (dzeltenīgās krāsas spilgtuma), 2 - 4 ml 25% amonija vai nātrija citrāta, 2 pilienus 0,05% bromtimolsilā un neitralizē ar 10% amonjaku līdz krāsas maiņai no dzeltenas uz zilu (pH 9-10). Tad svina ekstrahēšanai pielej 5 - 10 ml koncentrētā (piesātinātā) ditizona šķīduma  $CCl_4$  un šķirpiltuvi intensīvi skalina 25 - 30 sek. Ja organiskais slānis nokrāsojas spilgti sarkans, pielej vēl 5-10 ml koncentrētā ditizona šķīduma un skalīnāšanu atkārto. Ditizona pievienošanu un skalīnāšanu atkārto. līdz tā slānis kļūst zilgani vai pelēcīgi sārts. Ekstraktus savāc 100 - 150 ml tilpuma glāzītē. Ekstrakciju turpina ar 5 ml  $CCl_4$  līdz pēdējā porcija ir pilnīgi zaļā krāsā. Visas  $CCl_4$  porcijas savāc glāzītē. Ūdens slāni no šķirpiltuves izlej, to 2 - 3 reizes izskalo ar destilētu ūdeni.

Tālāk savāktos ekstraktus ielej šķirpiltuvē, pielej 50 ml ar  $\text{CH}_3\text{COOH}$  paskābināta destilēta ūdens (1:1000) un 4 ml tiosulfāta buferšķiduma. Šķirpiltuvi skalina 30 - 40 sek. un pēc noslāpošanās  $\text{CCl}_4$  slāni atdala. Cinka varbūtējā piesārņojuma atdalīšanai analīzei pielej 1,4 ml 1% NaOH un ekstrahē 2 - 3 reizes ar 3 - 5 ml ditizona darba koncentrācijas šķiduma. Pēdējai porcijai jābūt raksturīgi zaļā krāsā.

Svina noteikšanai ūdens šķidumam šķirpiltuvē pielej 1 ml ditizona šķiduma, kura koncentrācija 4 - 5 reizes lielāka par darba šķiduma koncentrāciju, 0,4 ml 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$  un šķirpiltuvi skalina 10 - 15 sek. Ja ekstrakta sarkanā krāsa intensīva, pielej vēl 1 vai vairākus ml ditizona darba šķiduma un skalināšanu atkārtoti. Iegūtā svina ditizonāta ekstrakta krāsojuma intensitāti optisko blīvumu nosaka izmantojot kolorimetriju vizuālo vai instrumentālo paņēmieni. Pirmā izmantošana masveida analīzēm ir mērķtiecīgāka, jo, praktiski nezaudējot analīzes precizitāti, dod iespēju ekonomēt nepieciešamos reaģentus.

#### Vizuālās kolorimetrēšanas skalas pagatavošana

Izmantojot vizuālo kolorimetriju vispirms izgatavo standartu sērijas - standartšķidumu un pastāvīgo minerālšķidumu skalas.

Mūsu izstrādātā to izgatavošanas gaita sekojoša.

I z e j a s standartšķiduma (Pb 1 mg/ml) gatavošanai 0,7993g  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  izšķidina 50 - 70 ml destilēta ūdens, pielej 10 ml konc.  $\text{HNO}_3$  un ar destilētu ūdeni uzpilda līdz 500 ml.

D a r b a standartšķidumu (Pb 10  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) iegūst atšķaidot 5 ml izejas standartšķiduma ar destilētu ūdeni līdz 500 ml.

Standartšķidumu skalas pagatavošanai nepieciešamā paraugšķiduma (Pb 1  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) iegūšanai 200 - 250 ml šķirpiltuvē ielej 25 ml

ar  $\text{CH}_3\text{COOH}$  paskābināta (0,5:500) destilēta ūdens, 0,7 ml 1% NaOH, 2 ml tiosulfāta buferšķiduma, 4 - 5 ml ditizona darba šķiduma, šķirpiltuvi skalina 20 - 30 sek. un pēc noslāpošanās atdala  $\text{CCl}_4$  slāni. Ekstrakciju ar ditizonu turpina līdz tas vairs nemaina savu zaļo krāsu. Tālāk šķidumam šķirpiltuvē pielej 7 ml darba standartšķiduma, 0,5 ml 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 70 ml ditizona darba šķiduma un skalina 30 sek. Pēc noslāpošanās ekstraktu pārlej citā šķirpiltuvē, pielej 20 ml destilētā ūdens, 0,1 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$  un skalina 7-10 sekundes.

Standartšķidumu skalas gatavošanai paraugšķidumu un tetrahloroglekli salej 10 kalibrētās mēģenēs tā, kā tas norādīts 7. tabulā.

Standartšķidumu skala nav pastāvīga un ir lietojama tikai neilgu laiku, tādēļ tās aizvietošanai izstrādājām paņēmienu aizstājēja - ilgstoši lietojamas minerālsāļu šķidumu skalas izgatavošanai. Nepieciešami sekojoši izejas šķidumi :

1. 150 ml koncentrētas HCl ar destilētu ūdeni atšķaida līdz 500 ml tilpumam.
2. 1,50 g  $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  izšķīdina 50 - 60 ml atšķaidītās HCl (1. šķidums) un ar šo pašu skābi uzpilda līdz 100 ml.

Pastāvīgās minerālsāļu šķidumu skalas gatavošanai izejas šķidumus salej 10 kalibrētās mēģenēs tā, kā tas norādīts 8. tabulā.

Analizējamo šķidumu - svina ditizonāta krāsas intensitāti nosaka salīdzinot ar pastāvīgās skalas iedaļām. Ja šķiduma krāsas intensitāte atbilst skalas pēdējām iedaļām vai lielāka par tām, veic atšķaidīšanu - ekstraktu pārlej atpakaļ šķirpiltuvē, pievieno 1,2 vai vairāk ml ditizona darba šķiduma, saskalina un no jauna salīdzina ar skalu. Šādi vizuāli konstatētais Pb daudzums analizē ir skalas iedaļai atbilstošā koncentrācija pareizināta ar izlietotā ditizona šķiduma mililitru skaitu.

7. tabula

Šķidumu daudzumi standartskalas pagatavošanai.

Šķidums	Mēģenes Nr.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Paraugšķidums	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CCl <sub>4</sub>	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
Pb koncentrācija, µg/ml	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0

8. tabula

Šķidumu daudzumi pastāvīgās skalas pagatavošanai

Šķidums	Mēģenes Nr.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2. šķidums (CoSO <sub>4</sub> )	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1. šķidums (atšķ.HCl)	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
Pb koncentrācija, µg/ml	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0

Izmantojot instrumentālo noteikšanas veidu, analīzes optisko blīvumu nosaka pie 490 nm viļņa garuma (zili zaļais gaismas filtrs), izmantojot 10 mm kivetī un destilētu ūdeni kā nulles šķīdumu. Kalibrācijas līknes pagatavošanai izmanto standartšķīdumu skalas iedaļas ar Pb saturu 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0  $\mu\text{g/ml}$

#### Nepieciešamo reaģentu pagatavošana.

1. Ditizona koncentrētais šķīdums. 0,10 g ditizona izšķīdina 10 ml atšķaidīta 1:1  $\text{NH}_4\text{OH}$ , pielej 100 ml destilēta ūdens un, ja nepieciešams, neizšķīdušās daļas atfiltrē. Filtrātu ielej 0,5 - 1 l tilpuma šķirpiltuvē, pielej 20 - 30 ml 1% askorbīnskābes, 20 - 30 ml  $\text{CCl}_4$ , saskalina un pēc noslāpošanās  $\text{CCl}_4$  slāni atdala. Tālāk pielej 250 ml  $\text{CCl}_4$ , ar atšķaidītu 1:1 HCl paskābina līdz šķīdums kļūst bezkrāsains un izkrit zaļas ditizona nogulsnes un skalinot nogulsnes izšķīdina  $\text{CCl}_4$ . Iegūto ekstraktu uzglabā tumša stikla traukā, pielejot reaģenta slāņa pārsegšanai 50 - 70 ml 1% askorbīnskābes ūdens šķīduma.

2. Ditizona darba šķīdums. 2 ml koncentrētā ditizona šķīduma atšķaida ar 90 ml  $\text{CCl}_4$ .

3. Tiosulfāta buferšķīdums. 50 g  $\text{CH}_3\text{COONa}$  izšķīdina 100 ml destilēta ūdens un ar atšķaidītu 1:1 HCl paskābina līdz pH 6,0 (mērījumus veicot ar pH - metru), turpat izšķīdina vēl 40 g nātrija tiosulfāta un ar ūdeni uzpilda līdz 200 ml. Šķīdumu no cinka piesārņojuma attīra to šķirpiltuvē skalinot ar ditizonu  $\text{CCl}_4$ .

3. 25% nātrija citrāta šķīdums. 125 g Nātrija citrāta izšķīdina 350 - 400 ml destilēta ūdens, ar atšķaidītu 1:1 HCl paskābina līdz pH 6,0-6,2 un ar ūdeni uzpilda līdz 500 ml. Šķīdumu no Zn u.c. mikroelementu piesārņojuma attīra ekstrahējot ar ditizonu  $\text{CCl}_4$ .



Gatavojot ditizona šķīdumus, izmanto tikai pilnīgi tīru  $CCl_4$ , kas neoksidē ditizonu. Vajadzības gadījumā  $CCl_4$  attīra ar sārmu un hidroksilamīnu (92).

**Modificētās svina noteikšanas metodes pārbaude.**

Svina noteikšanas modificētās metodes pārbaudi veicām vispārpieņemtā veidā - pievienojot ar standartšķīdumu noteiktus Pb daudzumus augsnes I n HCl izvilkumam, augu materiālam (auzu virszemes daļām) un liellopu gaļas sausnei. Tālāk paraugus mineralizējām un noteicām svina augāminētā veidā. Iegūtie rezultāti 9. tabulā liecina, ka nosakot svina saturu visai atšķirīgos bioloģiskas izcelsmes paraugos dažādās koncentrāciju diapazonos, iegūstami salīdzinoši stabili rezultāti. Maksimālā novirze nepārsniedz 7,7%. Analīzē konstatētas Pb saturs atšķirības no aprēķinātās koncentrācijas ir kā pozitīvas tā negatīvas. Tas savukārt liecina, ka modificētās metodes izmantošanā nav raksturīgu traucētāju, kuri izraisa rezultātu sistemātiskas vienveida novirzes.

9. tabula

Svina noteikšanas rezultāti modificētās metodes pārbaudē.

Analizējams objekts	Pb saturs izejas analizē,	Ar standart-šķīdumu pievienotais Pb daudz.,	Kopējais Pb saturs analizē,	Faktiski analizē konstat. Pb daudz.,	Novirze	
	μg	μg	μg	μg	μg	%
I	2	3	4	5	6	7
Augsnes	4,5	1	5,5	5,5	0	0
Izvilkums		2	6,5	7,0	+0,5	7,7
		5	9,5	9,2	-0,3	3,2

9. tabulas turpinājums

1	2	3	4	5	6	7
Auzu virs-	1,5	1	2,5	2,4	- 0,1	4,0
mes daļas		2	3,5	3,5	0	0
		5	6,5	6,3	- 0,2	3,1
Liellopu ga-	2,8	2	4,8	5,0	+ 0,2	4,2
ļas sausne		4	6,8	7,2	+ 0,4	5,8
		8	10,8	10,5	- 0,3	2,8

### I.2. Dzīvsudrabs (Hg) .

Dzīvsudraba saturs noteikšanai izvēlējamas ditizona metodi (85,94). Šī metode raksturojas ar salīdzinoši augstu jutību, selektivitāti un vienkāršību analīzes izpildē. Dzeltēnās krāsas dzīvsudraba ditizonāts veidojas ļoti skābos (pat 5 n  $H_2SO_4$ ) šķīdumos un tā ekstrakcija  $CCl_4$  noris pilnīgi un salīdzinoši ātri. Šādos apstākļos bez dzīvsudraba ar ditizonu reaģē vēl tikai varš, sudrabs, zelts, palādijs un platīns, lielākā daļa no iespējamajiem traucētājiem bioloģiskas izcelsmes objektos ir ļoti niecīgos daudzumos, kas parasti sastāda mikrogramus/kg sausnes.

Kā galvenais traucētājs, kas ietilpst bioloģisko objektu sastāvā, atzīmējams varš. Tā ietekmi uz analīzes rezultātiem var novērst ar kompleksveidotāja etilēndiamīntetraetiķskābes (EDTA) pievienošanu šķīdumam (94). Lielu varu daudzumu klātbūtnē, kādi sastopami piesārņotības ar šo elementu apstākļos, varš daļēji ekstrahējas

kopā ar dzīvsudrabu un rada ekstraktam papildus zilgani sārtu krāsojumu. Šis ietekmes novēršanai izstrādājām atkārtotas Hg ekstrakcijas paņēmieni, pirmo ekstraktu noārdot ar spēcīga oksidētāja -  $\text{KMnO}_4$  pievienošanu. Šis papildus pasākums nodrošina ne-traucētu Hg noteikšanu arī tad, ja Cu saturs 10000 reižu lielāks par dzīvsudraba. Jāatzīmē, ka sudrabs, ja analizē augsta hlorīdu koncentrācija, ditizonātu neveido un neekstrahējas  $\text{CCl}_4$ .

Lielākas grūtības par traucētājelementu ietekmes novēršanu dzīvsudraba noteikšanā rada bioloģiskas izcelsmes objektu mineralizācija. Dzīvsudrabs ir viegli gaistošs elements un ātri iztvaiko pielietojot gan klasisko sauso (mufelkrāsnis) gan slapjo (ar spēcīgiem oksidētājiem -  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  u.c.) pārpelnošanas paņēmieni. Šajā sakarībā, nosakot Hg saturu augsnēs, augos, dzīvnieku audos, parasti izmanto slēgtas sistēmas ar atpakaļteces dzesētāju, vai arī paraugā esošā dzīvsudraba pārtvaicī ar tai sekojošu tvaiku uztveršanu. Šie paņēmieni ir saistīti ar speciālas aparatūras nepieciešamību un mineralizācijas process ir salīdzinoši sarežģīts un laika ietilpīgs.

Dzīvsudraba satura bezzudumu noteikšanai mēs izstrādājām ātru organisko vielu mineralizācijas paņēmieni atklātā termoizturīgā kolbā divos atšķirīgos darbības posmos. Pirmajā posmā veic organiskās masas pamatnoārdīšanu. Šo procesu veic termoizturīga stikla kolbā, ievietojot tajā smalki sasmalcinātu paraugu, samitrinot to ar  $\text{H}_2\text{O}_2$  un pievienojot koncentrētu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Kolbas saturam parasti pašsakaršanas rezultātā temperatūra paaugstinās līdz 110 - 120°C. Šajos apstākļos notiek straujā  $\text{H}_2\text{O}_2$  sadalīšanās un skābekļa (iespējams atomārā stāvoklī) pārpilnībā parauga daļiņas strauji nooksidējas - izzūd.

Tā kā pirmajā etapā parauga mineralizācija nav pilnīga, tad to nodrošina otrajā posmā, pievienojot nelielas porcijas sausa

$\text{KMnO}_4$  un uzkaršējot līdz vārīšanās temperatūrai.

Minētais režīms, to stingri ievērojot, nodrošina pietiekami pilnīgu organisko vielu mineralizāciju un novērš Hg zudumus. Vairākkārtēja  $\text{H}_2\text{O}_2$  pievienošana un ietvaicēšana turpreti saistīta ar Hg zudumiem par ko liecina mūsu iegūtie dati.

$\text{H}_2\text{O}_2$ pievienošanas un ietvaicēšanas reizes	Hg saturs analizē, $\mu\text{g} - \%$
I	0,75 - 100
2	0,63 - 84
3	0,30 - 40
5	0,05 - 7

#### Dzīvsudraba noteikšanas modificētās metodes apraksts.

Augu un dzīvnieku izcelsmes gaissausu labi sasmalcinātu parauga iesvaru 2 - 2,5 g (katram paraugam 2 - 4 atsevišķi iesvari) ievieto 500 ml tilpuma koniskās termoizturīgās kolbās. Iesvaru pilnīgi samitrina ar 15 (20) ml 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , uzsilda līdz 50-60°C (skābekļa pūslīšu izdalīšanās sākums) un kolbas saturam uzmanīgi pa pilienam, pastāvīgi maisot, pielej 3 ml koncentrētas  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ja sērskābes pievienošanas beigās vēl nesākas strauja peroksīda sadalīšanās, kolbas saturu nedaudz uzkaršē (līdz reakcijas sākumam) un turpina karšētāja noņem. Straujās skābekļa izdalīšanās beigās pielej vēl 1-2 ml 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , kolbu nosedz ar piltuvi, kurā ievietoti 15-20 6-10 mm gari stikla nūjiņu gabaliņi, un karšē līdz beigusies skābekļa pūslīšu izdalīšanās - pilnīga  $\text{H}_2\text{O}_2$  sadalīšanās. Kolbā esošais šķīdums procedūras beigumā kļūst nedaudz tumšāks, krasāka tā nobrūnēšana nav pieļaujama, jo zūd dzīvsudrabs.

Tālāk šķīdumu atdzesē un pielej, apskalojot piltuvi un kolbas

sienīpas, 25 ml destilēta ūdens. Pilnīgai organisko vielu noksidēšanai šķīdumam ar mērkarotīti pieber ap 0,1 g sausa  $KMnO_4$  un saskalina. Ja šķīdums atkrāsojas,  $KMnO_4$  pievienošanu atkārtoti līdz tajā veidojas brūnas četrvērtīgā mangāna nogulsnes. Šādu stāvokli ar  $KMnO_4$  pievienošanu panāk arī kolbas saturu karsējot līdz vārīšanās sākumam. Tad kolbas saturam pielej 2 ml 5% hidroksilamīna šķīduma, pieber dažus kristāliņus askorbīnskābes, saskalina, atdzesē un filtrē caur bezpelnu krokožu filtru, šķīdumu no 2(4) paralēlo iesvaru kolbām savācot vienā traukā. Iegūto filtrātu pārlej 150 - 200 ml tilpuma šķirpiltuvē.

Nosakot dzīvsudraba saturu augsnē izmanto 1 n HCl izvilkumu, kurš pagatavots pie augsnes un šķīduma attiecības 1:5 un aktīvi skalīnāts 1 stundu. 50 ml šāda izvilkuma ielej 250 ml tilpuma koniskā kolbā, pielej 7 ml koncentrētas  $H_2SO_4$ , pieber apmēram 0,1 g sausa  $KMnO_4$  un uzkaršē līdz vārīšanās sākumam. Oksidētāja pievienošanu un karsēšanu turpina līdz šķīdumā veidojas neizzūdošas mangāna dioksīda nogulsnes. Tālāk pielej 2 ml 5% hidroksilamīna, pieber ap 0,05 g askorbīnskābes, uzkaršē, atdzesē un pārlej šķīdumu 150 - 200 ml tilpuma šķirpiltuvē.

Hg noteikšanai šķirpiltuves saturam pielej 2-4 ml 25% nātrija citrāta šķīduma, 1 ml 6 n  $CH_3COOH$  (fotokīmiskās noārdīšanās novēršanai), 2-4 ml 0,5% EDTA šķīduma, 1 ml ditizona darba šķīduma un skalina 1 - 2 min. Pēc noslāpošanās ekstraktu orientējoši salīdzina ar pastāvīgo skalu (nepārlejot kolorimetrējamā mēģenē). Ja krāsa dzeltenāka par skalas priekšpēdējo iedaļu, pievieno vēl 1 - 2 ml ditizona darba šķīduma un skalina 20 - 30 sek. Pēc tam organisko fāzi, kopā ar dažiem ml ūdens šķīduma, ielej kalibrētā plakandibena mēģenē un salīdzina ar pastāvīgo skalu. Tajos gadījumos, kad ekstrakta krāsa nav stabila (oksidētāju iedarbība) vai neatbilst skalas iedaļu krāsai (Cu ietekme), mēģenes saturu atlej šķirpiltuvē, pievieno vēl 5 ml ditizona darba šķi-

duma, skalina un pēc noslāpošanās ekstraktu pārlej 50 - 100 ml glāzītē. Ekstrahēšanu ar 2-3 ml ditizona turpina vēl 1 - 2 reizes, pēdējai porcijai jābūt pilnīgi zaļā krāsā.

Tālāk ūdens šķīdumu izlej, šķirpiltuvi ar destilētu ūdeni izskalo un pārlej tajā ekstraktu no glāzītes. Dzīvsudraba reekstrahcijai pielej 25 ml 1 n  $H_2SO_4$ , 2-3 pilienus 0,1%  $KMnO_4$  un krata 40-60 sek. - organiskā fāze kļūst dzeltenīga, ūdens fāze - viegli rozā. Pēc noslāpošanās organisko fāzi atdala, ūdens šķīdumam pieber ar mērkarotīti 0,03-0,05 g askorbīnskābes, saskalina (šķīdums pilnīgi atkrāsojas), tad 1 - 2 reizes izskalo ar 2 - 3 ml  $CCl_4$ . Dzīvsudraba noteikšanai pielej 1 ml 6 n  $CH_3COOH$ , 1 ml 0,5% EDTA, 1 ml ditizona darba šķīduma un skalina 1 min. Vizuālo kolorimetrēšanu veic iepriekš minētā veidā.

Analizējot paraugus ar palielinātu Hg saturu (piesārņotības apstākļos) var izmantot arī instrumentālo kolorimetrēšanas paņēmieni. Lietojot fotoelektrokolorimetru Hg ditizonāta ekstraktu fotometrē pie gaismas viļņa garuma 490 nm. Kalibrēšanas grafika konstruēšanai izmanto standartšķīdumu skalas iedaļas ar Hg koncentrācijām 0,2, 0,4, 0,8, 1,2, 1,6  $\mu g/ml$ , kuru pagatavošanas apraksts dots zemāk.

#### Vizuālās kolorimetrēšanas skalu pagatavošana

**I z e j a s** standartšķīdumu (Hg 1  $mg/ml$ ) gatavo izšķīdinot 0,6767 g  $HgCl_2$  destilētā ūdenī, kas iepriekš paskābināts ar 20 ml koncentrētas HCl un ar ūdeni uzpilde līdz 500 ml.

**D a r b a** standartšķīdumu (Hg 10  $\mu g/ml$ ) gatavo, atšķaidot 5 ml izejas standartšķīduma ar destilētu ūdeni līdz 500 ml. Standartšķīdumu skalu gatavo 10 kalibrētās mēģenēs ar piesliptiem stikla korķiem, iepildot tajās 10. tabulā norādītos šķīduma daudzumus.

10. tabula

Standartšķidumu skalas pagatavošanai nepieciešamie

šķidumi, ml

Šķidums	Mēģenes Nr.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Darba stand- dartašķidums	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8
Destilēts ūdens	4	3,8	3,6	3,4	3,2	3,0	2,8	2,6	2,4	2,2
25% nātrija citrāts	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
6n CH <sub>3</sub> COOH	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Konc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Ditizona dar- ba šķidums	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Hg koncentrā- cija, μg/ml	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8

11. tabula

Šķidumu daudzumi pastāvīgās skalas pagatavošanai, ml

Šķiduma Nr.	Mēģenes Nr.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
9	0	2,0	4,0	5,8	6,3	7,0	8,0	8,0	10,0	10,0
5	10,0	8,0	7,0	6,0	5,5	3,8	3,2	1,7	0,5	0
3	0	2,0	1,0	1,0	1,0	0,5	0,1	0	0	0
Hg koncentrā- cija, μg/ml	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8

Tad mēģenu saturu skalina 30-40 sek. un nogaida šķīdumu pilnīgu noslāpošanos.

Standartšķīdumu skala ir nepastāvīga, tādēļ tās aizvietošanai gatavo pastāvīgi lietojamu minerālšāļu šķīdumu skalū. Tās pagatavošanai nepieciešami šādi šķīdumi :

1. 12,5 ml konc.  $H_2SO_4$  ar destilētu ūdeni atšķaida līdz 500 ml.
2. 20 g  $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$  izšķīdina paskābinātā ūdenī (I. šķīdums) un ar to pašu šķīdumu uzpilda līdz 100 ml.
3. 25 g  $NiSO_4 \cdot 7 H_2O$  izšķīdina paskābinātā ūdenī (I. šķīdums) un ar to pašu uzpilda līdz 100 ml.
4. 10 g  $CoSO_4 \cdot 7 H_2O$  izšķīdina paskābinātā ūdenī (I. šķīdums) un ar to pašu uzpilda līdz 100 ml.
5. pie 33 ml 2. šķīduma ( $CuSO_4$ ) pielej 55 ml 3. šķīduma ( $NiSO_4$ ), 8 ml 4. šķīduma ( $CoSO_4$ ) un 3 ml paskābinātā ūdens (I. šķīdums).
6. 30 ml konc. HCl atšķaida ar destilētu ūdeni līdz 500 ml.
7. 4,5 g  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$  izšķīdina paskābinātā ūdenī (6. šķīdums) un ar to pašu uzpilda līdz 100 ml.
8. 3,0 g  $CoSO_4 \cdot 7 H_2O$  izšķīdina paskābinātā ūdenī (6. šķīdums) un ar to pašu uzpilda līdz 100 ml.
9. pie 40 ml 7. šķīduma ( $Fe_2(SO_4)_3$ ) pielej 67 ml 8. šķīduma ( $CoSO_4$ ).

Pastāvīgo minerālšāļu šķīdumu skalū gatavo 10 kalibrētās mēģenēs, iepildot tajās II. tabulā norādītos šķīdumu daudzumus.

Pastāvīgās skalas precizēšanai to salīdzina ar standartšķīdumu skalū un vajadzības gadījumā krāsu koriģē, pievienojot vienu vai vairākus pilienus kāda nepieciešamā izejas šķīduma.

#### Reaģentu gatavošana

25% nātrijs citrāts, koncentrētā ditizona un tā darba šķīdumu gatavo tāpat kā tas aprakstīts svina noteikšanas metodē. Darba šķīduma koncentrāciju precizē un koriģē salīdzinot ar Hg skalas I. iedaļu.



6 n CH<sub>3</sub>COOH. 35 ml ledus etiķskābes izšķīdina destilētā ūdenī un uzpilda līdz 100 ml.

Modificētās dzīvsudraba noteikšanas metodes pārbaude

Metodes precizitāti pārbaudījām vispārpieņemtā veidā - pievienojot ar standartšķīdumu noteiktus dzīvsudraba daudzumus augsnes izvilkumam un augu paraugu iesvariem. Dabīgo Hg saturu analizējamajos šķīdumos noteicām 5 atkārtojumos un aprēķinājām vidējo rādītāju. Visi iegūtie rezultāti atspoguļoti 12.tabulā.

12.tabula

Modificētās dzīvsudraba noteikšanas metodes  
pārbaudes rezultāti

Analizējamais objekts	Hg saturs analizējamā šķīdumā, $\mu\text{g}$	Ar standartšķīdumu vienotais Hg daudz., $\mu\text{g}$	Kopējais Hg saturs analizē, $\mu\text{g}$	Analizē konstat. Hg daudz., $\mu\text{g}$	Novirze $\mu\text{g}$	%
Augsnes izvilkums (5 g augsnes)	0,35	1	1,35	1,35	0	0
		2	2,35	2,50	+ 0,15	6,4
		5	5,35	5,10	- 0,25	4,7
Miežu virszemes daļas (5 g)	0,30	1	1,30	1,21	- 0,09	6,9
		3	3,30	3,30	0	0
		5	5,30	5,10	- 0,20	3,8
Kartupeļu laksti (5 g)	0,40	1	1,40	1,35	- 0,05	3,6
		3	3,40	3,20	- 0,20	5,9
		5	5,40	5,50	+ 0,10	1,9

Iegūtie rezultāti liecina, ka noteikšanas kļūda nepārsniedz 6,9%, tātad ir pieļaujama robežās.

Vairumā gadījumu konstatētās novirzes ir negatīvas, it sevišķi nosakot dzīvsudrabu augu paraugos. Iespējams, ka nelieli Hg zudumi saistīti ar mūsu izstrādātā organiskās vielas mineralizācijas paņēmiena izmantošanu, tomēr tie būtiskas rezultātu izmaiņas neizraisa.

### I. 3. Vanādijs (V)

Kā vispiemērotāko vanādijs mikrodaudzumu noteikšanai augsnē, augos u.c. bioloģiskas izcelmes objektos izvēlējamies fosforvolframāta metodi (41,94,96). Vanādijs fosforvolframāta kompleksa dzeltenās krāsas intensitāte skābā vidē ir tieši proporcionāla nosakāmā elementa koncentrācijai un metode raksturojas ar apmierinošu jutību.

Saskaņā ar literatūras datiem (94,96) vanādijs noteikšanu ar fosforvolframāta metodi traucē sekojoši aģenti :

1. Vara, kobalta, hroma krāsainie joni,
2. Kālijs un it īpaši amonija joni, kuri veido gandrīz nešķīstošas fosforvolframāta nogulsnes,
3. Ti, Zr, Bi, Sb, Sn - veido gandrīz nešķīstošus fosfātus,
4. Molibdēns(VI), kas ar fosforvolframātu dod dzeltenas krāsas savienojumu, gan tikai koncentrācijās, kas pārsniedz 0,5 mg/ml,
5. Jodīds, rodanīds u.c. joni, kuri reducē fosforvolframātskābi,
6. Ļoti lieli dzelzs(III) daudzumi (vairāk kā 1 mg/ml), veidojot papildus analizējamā šķīduma krāsojumu, kuru neizdodas pilnībā likvidēt ar palielinātiem ortofosforskābes daudzumiem.

Bioloģiskos objektos (augsnē, augos u.c.) traucētāji - Cu, Co, Cr, Ti, Zr, Bi, Sb, Sn un arī molibdēns ir mikrodaudzumos (daži mg vai pat mazāk 1 kg sausnes) un šādas koncentrācijas uz vanādijs noteikšanas rezultātiem ietekmi praktiski neatstāj.



Šim nolūkam veicama divreizēja analizējamā šķiduma optiskā blīvuma mērīšana: 1) pirms volframāta pievienošanas (kontroles nolikums) un 2) pēc šī reagenta pievienošanas un vanādijs kompleksa krāsojuma izveidošanās. Pareizais rezultāts (bez traucētāju ietekmes) iegūstams kā starpība starp otro un pirmo mērījumu.

Par rezultātiem, kādi iegūti analizējot šķidumus ar noteiktu vanādijs koncentrāciju traucētāju (K, Fe) klātbūtnē, liecina 13. tabulas dati. Šī informācija ļauj secināt, ka kālijs un trīsvertīgais dzelzs ietekme uz analīzes rezultātiem praktiski nav izpaudusies gan pie šaurākām gan arī ļoti plašām (1:500) šo elementu saturu attiecībām.

13. tabula

Vanādijs saturs noteikšanas rezultāti traucētāju elementu klātbūtnē.

V	Ar standartšķidrumiem analīzei pievienotais elementu daudzums,		Analīzei konstatētais V daudz.,	Novirze	
	μg	μg		μg	%
	Fe	K			
40	400	2000	40	0	0
80	2000	4000	75	- 5	6
40	8000	6000	42	+ 2	5
20	10000	2000	21	+ 1	5

„Vanādijs noteikšanas modificētās metodes apraksts.”

5 - 10 g gaissausa augu vai dzīvnieku izcelsmes parauga ievieto kvarca vai porcelāna bļodīņā un izlīdzina iespējami plānākā slānī.

Iesvara pilnīgu pārpelnošanu vismērktiecīgāk veikt ar  $\text{HNO}_3$  tvaiku metodi vai mufelkrāsnī  $450 - 500^\circ\text{C}$  temperatūrā. Iegūtos pelnus samitrina ar 1 - 2 ml koncentrētas  $\text{HNO}_3$ , 0,2 - 0,3 ml koncentrētas  $\text{HCl}$ , 3-4 pilieniem 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  un blodiņas saturu iztvaicē sausu. Sausā atlikuma šķīdināšanai pielej 1 ml koncentrētas  $\text{HNO}_3$ , 4 ml destilēta ūdens, 1 ml ar destilētu ūdeni atšķaidītas 1:1  $\text{H}_3\text{PO}_4$  un karsē līdz sāļi izšķīduši. Iegūto šķīdumu filtrē caur ar destilētu ūdeni samitrinātu vidēja blīvuma (dzeltenā lenta) krokotu bezpelnu filtru, filtrātu savācot graduētā mēģenē. Blodiņu un pēc tam filtru izskalo ar 2 ml destilēta ūdens. Savāktu filtrātu, izmantojot mēģenes iedaļas, ar destilētu ūdeni uzpilda līdz 10 ml un saskalina.

Nosakot vanādijsa saturu augsnēs gatavo 1 n  $\text{HCl}$  izvilkumu (augšnes un skābes attiecības 1:5). 10 vai 12,5 ml oksidētā izvilkuma (atbilst 4 vai 5 g augsnes) ielej 100 - 150 ml termoizturīga stikla glāzē, pielej 1 ml koncentrētas  $\text{HNO}_3$  un ietvaicē līdz apmēram 0,5 ml tilpumam (sāk veidoties sauss plankumipš glāzītes dibenā). Analīzes ietvaicēšanu ar 1 ml koncentrētas  $\text{HNO}_3$  atkārto vēlreiz. Tālāk šķīduma atlikumam glāzītē pielej 8,5 ml destilēta ūdens, 1 ml ar destilētu ūdeni atšķaidītas 1:1  $\text{H}_3\text{PO}_4$  un saskalina. Kopējam analizējamā šķīduma daudzumam jābūt 10 ml, ja nepieciešams to precīzē atbilstošā mērtraukā.

Turpmākā vanādijsa noteikšanas gaita abos gadījumos (augi, augsne) vienāda un rezultātu precizitātes nodrošināšanai nepieciešami divi mērījumi: 1) kontroles mērījums, uzskaitot analizējamā šķīduma optisko blīvumu pirms vanādijsa krāsainā kompleksa izveidošanās un 2) mērījums kopējam optiskajam blīvumam - kontroles + dzeltenā vanādijsa kompleksa krāsa.

Izmantojot instrumentālo kolorimetrēšanas papēmienu rīkojas šādi. Vispirms izgatavo fotokolorimetra kalibrācijas grafiku.

Šim nolūkam izmanto kolibrēšanas skalas šķīdumus ar vanādija koncentrācijām 1, 2, 4, 6, 8 un 10 µg/ml. Šo šķīdumu optisko blīvumu nosaka pie gaismas viļņa garuma 375-440 nm (zilais filtrs), izmantojot 30 mm kivetī un kā nulles šķīdumu lietojot destilētu ūdeni.

Veicot analīzes kolorimetrēšanu, 30 mm kivetē ielej sagatavoto šķīdumu un izdara kontroles nolasījumu. Šķīdumu no kivetes pārlej 100 ml termoizturīga stikla glāzītē, pielej 0,5 ml 10%  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  šķīduma, strauji uzkaršē līdz vārīšanās sākumam, atdzesē un tajā pašā kivetē kolorimetrē, izdarot otru nolasījumu.

Izmantojot vizuālo kolorimetrēšanas papēmienu, salīdzinot ar pastāvīgo standartu skalu, rīkojas līdzīgi. Kontroles un kopējā optiskā blīvuma mērījumus analizējot augus u.c. vanādiju saturošus paraugus izdara 50 mm kivetē (krāsojuma intensitāte palielinās 3,3 reizes), analizējot augsnes, dūpas u.c. vanādiju vairāk saturošus paraugus, kolorimetrēšanu izdara parastās mēģenēs ar iekšējo diametru 15 - 16 mm, kas atbilst skalas ampulu diametram. Ja vanādija saturs paraugā augsts un šķīduma optiskais blīvums lielāks par kalibrācijas grafikā ietvertu jeb pastāvīgās skalas priekšpēdējo iedaļu, analīzi ar destilētu ūdeni atšķaida divas vai vairāk reizes.

#### Vizuālās kolorimetrēšanas skalu pagatavošana

I z e j a s     standartšķīduma ( V 0,5 mg/ml ) gatavošanai  
0,9768 g  $\text{VOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  karsējot izšķīdina 10 - 15 ml destilēta ūdens, pielej 10 ml koncentrētas  $\text{HNO}_3$  un ietvaicē līdz apmēram 5 - 6 ml tilpumam. Ietvaicējot šķīduma krāsa mainās no zilas uz dzeltenu, tas ir notiek četrvērtīgā vanādija oksidācija par piecvērtīgo. Tad šķīdumu atdzesē un ar destilētu ūdeni uzpilda līdz 500 ml.

Darba standartšķidumu ( V 20  $\mu\text{g/ml}$  ) gatavo atšķaidot 4 ml izejas standartšķiduma ar destilētu ūdeni līdz 100 ml. Standartšķidumu skalas pagatavošanai I4. tabulā norādītos šķidumu daudzumus ielej 10 kalibrētās mēģenēs un saskalina. Šķidumu krāsa stabilizējas apmēram 5 minūšu laikā un saglabājas vairākas diennaktis.

I4. tabula

Standartšķidumu skalas pagatavošanai nepieciešamie šķidumu daudzumi, ml

Šķidums	Mēģenes Nr.									
	I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Darba standartšķidums	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Ar destilētu $\text{H}_2\text{O}$ atšķ. 1:1 $\text{H}_3\text{PO}_4$	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
Destilēts ūdens	8	7,5	7	6,5	6	5,5	5	4,5	4	3,5
10% $\text{Na}_2\text{WO}_4$	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
V koncentrācija, $\mu\text{g/ml}$	I	2	3	4	5	6	7	8	9	10

I5. tabula

Šķidumu daudzumi pastāvīgās skalas pagatavošanai, ml

Šķidums	Mēģenes Nr.									
	I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3.	I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I.	9	8	7	6	5	4	3	2	I	0
V koncentrācija, $\mu\text{g/ml}$	I	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Standartšķidumu skala ir nepastāvīga, tādēļ tās aizvietošanai gatavo pastāvīgi lietojamu minerālsāļu šķidumu skalu. Tās pagatavošanai nepieciešami šādi izejas šķidumi :

1. 175 ml koncentrētas HCl ar destilētu ūdeni atšķaida līdz 500 ml,
  2. 0,15 g  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  karsējot izšķīdina 60 - 70 ml atšķaidītas HCl ( I.šķidums) un pēc atdzesēšanas ar to pašu atšķaidīto skābi uzpilda līdz 100 ml,
  3. pie 20 ml 2.šķiduma (  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ) pielej 80 ml I.šķiduma (atšķ. HCl). Šī šķiduma krāsas intensitātei pilnīgi jāatbilst standartšķidumu skalas 10. iedaļai. Vajadzības gadījumā veic atbilstošu koriģēšanu, izmantojot I. vai 2. šķidumu.
- Pastāvīgās vanādija skalas gatavošanai izejas šķidumus ieļej 10 kalibrētās mēģenēs daudzumos, kas norādīti 15. tabulā.

#### Modificētās vanādija noteikšanas metodes pārbaude

Ar izstrādāto metodi iegūstamo rezultātu precizitātes pārbaudi veicām vispārpieņemtā veidā - trijos dažādos paraugos - velēnu karbonātu augsnē, akmeņogļu pelnu un ceļmalas zāļu siena pelnu šķīdumos noteicām vanādija saturs vidējos rādītājus (vidēji no 6 atkārtojumiem). Šiem paraugiem ar standartšķīdumiem pievienojām noteiktus vanādija daudzumus, veicām paraugu mineralizāciju un atkārtotu analīzi. Iegūtie rezultāti (16. tabula ) liecina, ka izderot pārbaudi uz salīdzinoši atšķirīgu objektu bāzes ( V saturs no 3,0 līdz 62,5 mg/kg ) maksimālā noteikšanas kļūda nepārsniedz 6,7%. Tas liecina par izstrādātās metodes pietiekamu precizitāti, jo novirze nepārsniedz pieļaujamo  $\pm 10\%$ .



I6. tabula

Modificētās vanādija noteikšanas metodes pārbaudes  
rezultāti

Analizējamais objekts	V saturs I g pa- rauga,  μg	Ar standart- šķidumu pie- vienotais V daudzums,  μg	Kopējais V saturs I g pa- rauga,  μg	Analizē tais V daudzums,  μg	Novirze  + - μg %	
	Velēnu karbonā- tu augsnes I n HCl izvilkums	7,5	5,0 12,5 17,5	12,5 20,0 25,0	12,0 20,0 24,0	- 0,5 0 - 1,0
Akmeņogļu pelni	62,5	50,0 125,0 175,0	112,5 187,5 237,5	107,5 200,0 240,0	- 5,0 +12,5 + 2,5	4,4 6,7 1,1
Ceļmalas zāļu siens	3,0	4,0 10,0 14,0	7,0 13,0 17,0	6,6 13,2 18,0	- 0,4 + 0,2 + 1,0	5,7 1,5 5,9

#### I. 4. N i ķ e l i s ( Ni ).

Niķeļa satūra noteikšanai izvēlējamies ditizona metodi (79, 94), kas raksturojas ar pietiekami augstu jutību.

Krāsainus savienojumus ar izvēlēto reaģentu - ditizonu bez Ni veido vēl 16 elementi - Co, Cu, Zn, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Te, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi un Po. No tiem bioloģiskajos objektos kā Ni noteikšanu galvenie traucētāji, kas jūtami var ietekmēt rezultātus, minami : Co, Cu, Zn, Cd, Pb.

Lai atbrīvotos no traucētāju ietekmes uz analīžu rezultātiem, izmantojām 3 galvenos ditizonātu sadalīšanas paņēmienus :

- 1) analizējamā šķīduma pH maiņu,
- 2) kompleksveidotāju pielietošanu,
- 3) ditizonātu atšķirīgu stabilitāti atšķaidītu minerālskābju ietekmē.

Niķeļa noteikšanu traucējošo elementu ietekmes novēršanai izstrādātie analītiskie pasākumi iedalāmi 3 atšķirīgos posmos.

Pirmais posms. Analizējamam šķīdumam Fe(III) saistīšanai pievieno nātrija citrātu un paskābina līdz pH 2,5-3,0. Tālāk, ekstrahējot ar ditizonu  $CCl_4$ , atdala Cu, Bi, Au, Pd, Po, Hg, Ag, Te un Tl jonus, kuri veido ditizonātus skābā vidē.

Otrais posms. Analīzes šķīdumu pasārmina līdz pH 9-10, Co saistīšanai pievieno kompleksveidotāju nitrozo-R-sāli un ekstrahē niķeli ar ditizonu  $CCl_4$ , kā arī pārējos šķīdumā esošos sārmnā vidē reaģējošos elementus. Tālāk ditizonātus saturošo ekstraktu skalina ar atšķaidītu minerālskābi ( $H_2SO_4$ ). Skābes ietekmē tiek reekstrahēti Cd, Pb, Zn un Sn, bet organiskajā fāzē paliek tikai nosakāmais elements - niķelis, kura ditizonāts skābā vidē ir stabils un nenoārdās.

Trešais posms. Organisko fāzi oksidē ar  $\text{KMnO}_4$  - šajā procesā ditizons noārdās un nosakāmais elements pāriet ūdens fāzē.

Šķīdumu pasārmina līdz pH 9 - 10 un ekstrahē niķeli ar ditizonu noteiktā organiskā šķīdinātāja  $\text{CCl}_4$  tilpumā. Tā kā pēc visu traucētāju atdalīšanas krāsaino savienojumu ar ditizonu veido tikai Ni, nosaka iegūtā ekstrakta optisko blīvumu.

Praktiski analīzes rezultātus var ietekmēt neliels piesārņojums ar cinku, kurš izdalās no laboratorijas trauku stikla trešajā posmaveikšanas gaitā. Lai to novērstu, skābajam šķīdumam pēc ditizona oksidācijas pievieno nātrija sārmu, kompleksveidotāju tiosulfātu un pie pH 5,8 - 6,2 atdala iespējamus Zn piemaisījumus.

Lai pārbaudītu bioloģiskajos objektos esošo galveno traucētāju ietekmes novēršanas pilnīgumu uz niķeļa noteikšanas rezultātiem sagatavojām šķīdumus ar I7. tabulā norādītajām Ni, Cu, Zn, Co un Pb koncentrācijām.

I7. tabula

Niķeļa saturs noteikšanas rezultāti traucētājelementu klātbūtnē.

Ar standartšķīdumiem pievienotais elementu daudzums, $\mu\text{g}$					Analīzē konstat. Ni daudzums, $\mu\text{g}$	Novirze	
Ni	Cu	Zn	Co	Pb		+ $\mu\text{g}$	%
1	2	6	1	4	1,03	+ 0,03	3,0
2	8	20	2	10	1,91	- 0,09	4,5
2	15	40	4	20	2,06	+ 0,06	3,0

Nosakot šajos šķīdumos niķeļa saturu, pielietojot traucētāju ietekmes novēršanas pasākumus, ieguvām I7. tabulā norādītos rezultātus.

Tie liecina, ka traucētājelementu ietekme praktiski nav izpaudusies (noteikšanas kļūda 3,0 - 4,5 % apjomā), kaut gan to koncentrācijas un attiecības pret niķeli ir augstākas kā parasti dabas objektos sastopamās.

#### Niķeļa noteikšanas modificētās metodes apraksts.

Niķeļa saturs noteikšanai izmanto: 1) augsnes un HCl izvilkumu, pagatavotu pie augsnes un šķīdinātāja attiecības 1:5, pēc izvilkumā esošo organisko vielu mineralizācijas, 2) augu vai dzīvnieku izcelsmes paraugu pelnu šķīdumus, šķīdināšanai lietojot HCl, 3) ūdens paraugus pēc to 10 kārtīgas iekoncentrēšanas un organisko vielu nooksidēšanas.

150 - 200 ml tilpuma šķirpiltuvē ielej tādu analizējamā šķīduma daudzumu, kas atbilst 2 - 4 g augsnes, 1 - 2 g augu (dzīvnieku) izcelsmes paraugu sausnei vai 200 - 500 ml analizējamā ūdens. Ņemto šķīdumu, ja nepieciešams, ar destilētu ūdeni atšķaida līdz 30-40 ml tilpumam, pielej 2 - 4 ml 25% nātrija citrāta šķīduma un ar atšķaidītu 1:1 HCl paskābina līdz pH 2,5 - 3,0. Skābo analizējamo šķīdumu ekstrahē ar nelielām porcijām ditizona darba šķīduma līdz pēdējā porcija ir nemainīgi zaļā krāsā. Ekstraktus, kas satur Cu, Bi, Hg u.c. izlej (vai savāc CCl<sub>4</sub> reģenerācijai). Šķīdumam pievieno 2 pilienus 0,05% bromtimolzilā ūdens šķīduma, ar atšķaidītu 1:1 NH<sub>4</sub>OH pasārmina līdz pH 9 - 10 (šķīdums maina krāsu no dzeltenas uz zilu vai zaļganzilu) un pielej 2 ml 0,05% nitrozo-R-sāls ūdens šķīdumu. Tālāk veic niķeļa un pārējo elementu, kas sārmainā vidē veido ditizonātus, ekstrakciju. Šim nolūkam analīzei pielej 5 - 10 ml koncentrētā ditizona šķīduma CCl<sub>4</sub> un šķirpiltuvi intensīvi krata 25-30 sek. Ja organiskais slānis nokrāsojas sarkans, pielej vēl 3 - 5 ml

koncentrētā ditizona šķīduma un skalināšanu atkārti. Ditizona pievienošanu un skalināšanu veic līdz tā slānis kļūst zilgani vai pelēcīgi sārts. Ekstraktus savāc 100 - 150 ml tilpuma glāzītē. Ekstrakciju turpina ar 3 - 5 ml  $\text{CCl}_4$  līdz pēdējā porcija ir pilnīgi zaļā krāsā. Visas  $\text{CCl}_4$  porcijas savāc glāzītē. Ūdens slāni no šķirpiltuves izlej, to 2 - 3 reizes izskalo ar destilētu ūdeni. Tālāk savāktos ekstraktus ielej šķirpiltuvē, pielej 25 ml atšķaidītas 4:500  $\text{H}_2\text{SO}_4$  un intensīvi skalina 25 - 30 sekundes. Ekstraktu ielej glāzītē, ūdens slāni no šķirpiltuves izlej. Izskaloto ekstraktu ielej atpakaļ šķirpiltuvē, pielej 25 ml atšķaidītas 4:500  $\text{H}_2\text{SO}_4$  un veic ditizona oksidēšanu. Šim nolūkam pievieno 3 pilienus 1%  $\text{KMnO}_4$  ūdens šķīduma un šķirpiltuves saturu viegli skalina, līdz organiskā fāze kļūst dzeltena. Ja ūdens slānis skalināšanas gaitā strauji zaudē violeti sārto krāsu, pievieno vēl 1 - 2 pilienus permanganāta šķīduma. Organisko fāzi izlej (vai savāc  $\text{CCl}_4$  reģenerācijai), analizējamajam šķīdumam pieber apmēram 0,02-0,03 g (ar mērkarotiti) sausas askorbīnskābes, saskalina (šķīdums atkrāsojas) un pielej 1 ml 5% hidroksilamīna ūdens šķīduma.

Iespējamā nelielā Zn piesārņojuma novēršanai, analizējamajam šķīdumam pievieno 1,6 ml 20%  $\text{NaOH}$ , 4 ml Zn buferšķīduma un 3 - 4 ml ditizona darba šķīduma un, intensīvi skalinot, veic Zn ekstrahēšanu. Ja pievienotais ditizons maina krāsu, ekstrakciju atkārti līdz pēdējā porcija nemainīgi zaļā krāsā. Ekstraktus izlej. Pēdējai ekstragenta porcijai ļauj pilnīgi noslāpoties un to rūpīgi atdala no ūdens slāņa.

Šķīdumam pielej 2 ml ditizona darba šķīduma, pasārmina ar 0,4 ml 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$  un skalina 20 - 30 sekundes. Ja ekstrakta krāsa intensīva, pielej vēl 2 vai vairāk ml ditizona darba šķīduma un ekstrahēšanu atkārti. Iegūto ekstraktu ielej graduētā kolorimetrējamā mēģenē, kura iepriekš izmazgāta ar bihromāta šķīdumu sērskābē un

vairākkārtīgi izskalota tikai ar destilētu ūdeni. Ekstraktu salīdzina ar pastāvīgo Ni skalu. Ja krāsa intensīvāka par skalas pēdējām iedaļām, ekstraktu atšķaida ar tādu pašu vai dubultu  $\text{CCl}_4$  daudzumu.

Ja iegūtā ekstrakta krāsa zaļāka par standartiem, mēģenē pielej 10 - 12 ml destilēta ūdens, 1 pilieni 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$ , saskalina un no jauna salīdzina ar skalu.

Identiski veic arī kontroles analīzi, ņemot tādus pat visu reaģentu daudzumus. Ja kontroles analīzē konstatē Ni saturu, to atņem no analizējamā parauga rezultāta.

Izmantojot instrumentālo kolorimetrēšanas paņēmieni, kolorimetrējamā šķīduma daudzumam jābūt vismaz 5 ml. Tādēļ analizējot paraugus ar zemu Ni saturu (salmi, graudi u.c.), Ni noteikšanai instrumentāli ņem divreiz lielāku analizējamā šķīduma daudzumu.

Optiskā blīvuma mērīšanu ar FEK veic pie gaismas viļņa garuma 440 - 490 nm (zili-zaļais filtrs) 10 mm kivetē, kā nulles šķīdumu izmantojot destilētu ūdeni. Kalibrācijas grafika konstruēšanai izmanto standartšķīdumus ar Ni koncentrācijām 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0  $\mu\text{g}/\text{ml}$ .

#### Vizuālās kolorimetrēšanas skalu pagatavošana

**I z e j a s** standartšķīduma ( Ni 1 mg/ml ) gatavošanai 1,3181 g  $\text{NiSO}_4$  izšķīdina destilētā ūdenī, kas paskābināts ar 2 ml koncentrētas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  un ar ūdeni uzpilda līdz 500 ml.

**D a r b a** standartšķīdumu ( Ni 10  $\mu\text{g}/\text{ml}$  ) gatavo atšķaidot 5 ml izejas standartšķīduma ar destilētu ūdeni līdz 500 ml.

Paraugšķīduma ( Ni 1  $\mu\text{g}/\text{ml}$  ) iegūšanai 200 - 250 ml tilpuma šķirpiltuvē ielej 50 ml destilēta ūdens, pielej 5 ml Zn buferšķīduma, 7 ml Ni darba standartšķīduma (Ni 10  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) un ar nelielām 4 - 5 ml ditizona darba šķīduma porcijām attīra no iespējamā Zn

piesārņojuma. Tālāk šķirpiltuvē ielej 70 ml ditizona darba šķīduma, 0,5 ml 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$  un intensīvi skalina 30 sekundes.

Standartšķīdumu skalas gatavošanai paraugšķīdumu un  $\text{CCl}_4$  saleļ 10 kalibrētās mēģenēs tā, kā tas norādīts 18. tabulā.

Standartšķīdumu skala nav ilgstoši izmantojama, tādēļ tās aizvietošanai gatavo pastāvīgi lietojamu minerālsāļu šķīdumu skalū. Tās izgatavošanai nepieciešami šādi izejas šķīdumi:

1. 250 ml mērkolbā ielej 100 -150 ml destilēta ūdens, pielej 7 ml koncentrētas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  un ar destilētu ūdeni uzpilda līdz zīmei.
2. 10 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  izšķīdina 40 ml atšķaidītas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (I.šķīdums) un ar to pašu šķīdumu uzpilda līdz 50 ml.
3. 10 g  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  izšķīdina 40 ml atšķaidītas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (I.šķīdums) un ar to pašu šķīdumu uzpilda līdz 50 ml.
4. 5 g  $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  izšķīdina 40 ml atšķaidītas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (I.šķīdums) un ar to pašu šķīdumu uzpilda līdz 50 ml.
5. Pie 8 ml 2.šķīduma ( $\text{CuSO}_4$ ) pielej 16 ml 3.šķīduma ( $\text{NiSO}_4$ ), 18 ml 4. šķīduma ( $\text{CoSO}_4$ ) un 24 ml atšķaidītas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (I.šķīdums).

5. šķīduma krāsai jābūt pilnīgi identiskai ar standartšķīdumu skalas 10 iedaļu. Salīdzināšanu izdara mākslīgā apgaismojumā, izmantojot dienasgaismas (LD) luminiscento lampu.

Vajadzības gadījumā izdara korekciju, pievienojot dažus pilienus kāda no izejas šķīdumiem.

Pastāvīgās Ni skalas gatavošanai šķīdumus saleļ 10 kalibrētās mēģenēs tādos daudzumos, kas norādīti 19. tabulā.

#### Reaģentu gatavošana

1. 25% Na citrāta, koncentrētā ditizona šķīdumu un Zn buferšķīdumu gatavo tāpat kā tas aprakstīts Pb noteikšanas metodē.
2. Ditizona darba šķīdums. 5 ml ditizona koncentrētā šķīduma atšķaida ar 90 ml  $\text{CCl}_4$ .

I8. tabula

Standartšķidumu skalas pagatavošanai nepieciešamie  
šķidumu daudzumi, ml

Šķidums	Mēģenes Nr.									
	I	2	3	4	5	6	7	8	9	IO
Paraugšķidums (Ni I ug/ml)	I	2	3	4	5	6	7	8	9	IO
CCl <sub>4</sub>	9	8	7	6	5	4	3	2	I	0
Ni koncentrācija, μg/ml	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	I,0

I9. tabula

Šķidumu daudzumi pastāvīgās Ni skalas pagatavošanai, ml

Šķidums	Mēģenes Nr.									
	I	2	3	4	5	6	7	8	9	IO
5.	I	2	3	4	5	6	7	8	9	IO
I.	9	8	7	6	5	4	3	2	I	0
Ni koncentrācija, μg/ml	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	I,0



Modificētās niķeļa noteikšanas metodes pārbaude

Ar izstrādāto metodi iegūstamo rezultātu precizitātes pārbaudi veicām vispārpieņemtā veidā. 3 dažādos bioloģiskos paraugos 5 atkārtojumos noteicām Ni vidējo saturu. Pēc tam šiem paraugiem ar standartšķīdumiem pievienojām noteiktus Ni daudzumus, veicām paraugu mineralizāciju un atkārtotu analīzi. Iegūtie rezultāti ( 20.tabula ) liecina, ka izdarot pārbaudi uz salīdzinoši atšķirīgu objektu bāzes, maksimālā noteikšanas kļūda nepārsniedz 5,1%, bet vairumā gadījumu tā ir 2 - 3% robežās. Tātad izstrādātā metode ir pietiekoši precīza Ni mikrodaudzumu noteikšanai bioloģiskos objektos.

20. tabula

Modificētās niķeļa noteikšanas metodes pārbaudes rezultāti

Analizējamais objekts	Ni saturs I g parauga, $\mu\text{g}$	Ar standart-šķīdumu pievienotais Ni daudzums, $\mu\text{g}$	Kopējais Ni saturs I g parauga, $\mu\text{g}$	Analīzē atrastais Ni daudzums, $\mu\text{g}$	Novirze	
					+ $\mu\text{g}$	%
Augsnes izvilkums	0,68	1	1,68	1,72	+0,04	2,4
		3	3,68	3,80	+0,12	3,3
		5	5,68	5,50	-0,18	3,2
Daudzgadīgo zāļu siens	0,80	1	1,80	1,72	-0,08	4,4
		2	2,80	2,83	+0,03	1,1
		3	3,80	3,72	-0,08	2,1
Piens pulveris	1,30	1	2,30	2,32	+0,02	0,9
		2	3,30	3,21	-0,09	2,7
		3	4,30	4,52	+0,22	5,1

## I. 5. A l v a ( Sn ).

Alvas satura noteikšanas metodes izstrādei kā kolorimetrisko reaģentu izvēlējamies kvercetīnu(4I,94,96). Metodes jutība ir pietiekama mazu Sn daudzumu noteikšanai bioloģiskas izcelsmes objektos.

Kvercetīns ( $C_{15}H_{10}O_7 \cdot H_2O$ ) veido dzeltenas krāsas kompleksus gan ar Sn (II), gan Sn (IV). Tā kā reaģents nešķīst ūdenī, parasti izmanto tā šķīdumu etanolā. Arī alvas savienojumi ar kvercetīnu ir ūdenī mazšķīstoši, taču tie ievērojami labāk šķīst etilspirtā. Tāpēc, lietojot kvercetīnu, alvas noteikšanu parasti veic 50% etanolā.

Kvercetīns veido krāsainus savienojumus ne tikai ar alvu, bet arī ar citiem elementiem - Fe, Al, Cu, Sb, Mo, Nb, Ta, W, V, Zr un Bi. Noteikšanu traucē arī pirofosfāta, citrāta, tartrāta un oksalāta joni (96).

Nosakot alvu bioloģiskas izcelsmes objektos, galvenie traucētāji - elementi ir Fe(III), Cu un Al. Pārējie iepriekšminētie elementi bioloģiskos materiālos ir niecīgos daudzumos un praktiski alvas noteikšanu netraucē. Trīsvērtīgās dzelzs un vara ietekmes novēršanai parasti iesaka izmantot tiourīnvielu. Tomēr ar to neizdodas reducēt lielus Fe(III) daudzumus, kādi sastopami augsnēs un dažos dzīvnieku izcelsmes paraugos. Pie tam pati tiourīnviela palielinātos daudzumos traucē alvas noteikšanu (96). Tiourīnvielas pielietošana nedod arī iespēju novērst Al ietekmi, kura saturs analizējamajos objektos bieži vien ir ievērojams.

Izmantojot kvercetīna šķīdumu etilspirtā, alvas-kvercetīna kompleksa krāsas intensitāte ir atkarīga no šķīduma pH - optimālais intervāls pie pH 2 - 4, visintensīvākais krāsojums pie pH 3. Tomēr jāatzīmē, ka šādā pH intervālā vienlaicīgi veidojas identiskas krāsas kvercetīna kompleksi ar Al un Cu. Šis papildkrāsojums

neveidojas, ja šķīduma  $\text{pH} \leq 1$ . Savukārt skābā vidē Sn kompleksa krāsas intensitāte samazinās un ļoti īsā laikā šķīdumā izkrīt nogulsnes.

Metodes modifikācijā minēto trūkumu novēršanai izstrādājām papēmienu, izmantojot kvercetiņa šķīdumu acetonā. Sn kompleksa krāsojuma intensitāte acetonā ir nemainīga un stabila salīdzinoši plašās pH robežās, pat nosakot alvu 2 n HCl šķīdumā. Nodrošinot šķīduma  $\text{pH} \leq 1$ , Cu un Al neveido krāsainus savienojumus ar kvercetiņu un Sn noteikšanas rezultātus neietekmē. Arī nogulšņu veidošanās šķīdumā nav vērojama.

Trisvērtīgās dzelzs reducēšanai iesakām izmantot askorbīnskābi, kas nerada nevēlamu blakusietekmi.

Augu un dzīvnieku izcelsmes paraugu mineralizācijai rekomendējam izmantot sauso pārpelnošanu ar  $\text{HNO}_3$  tvaikiem (90,92). Šī papēmienu izmantošana, salīdzinot ar slapjo mineralizāciju, dod iespēju ievērojami (4 - 5 reizes) paātrināt oksidācijas procesu, praktiski novērst termiskos Sn zudumus un analīžu piesārņošanu, taupīt reaģentus, bet galvenais - panākt šaurāku iesvara-šķīduma attiecību. Lietojot slapjo mineralizācijas papēmienu (97) iesvara-šķīduma attiecība ir 10 g/50 ml jeb 1:5, izmantojot sauso pārpelnošanu, šo attiecību bez grūtībām var samazināt līdz 1:2. Arī turpmākā analīzes gaitā - kolorimetrējamā šķīduma iegūšanā, izpaužas minētā priekšrocības. Izmantojot slapjo mineralizāciju, lielais oksidēšanai pievienotais skābes daudzums jāneitralizē, tā radot augstu sāļu koncentrāciju. Lai iegūtu dzidrus kolorimetrējamus šķīdumus, analīze ievērojami jāatšķaida - 1 g parauga 50 ml tilpuma. Turpretī sausās pārpelnošanas pielietošana ļauj 1 g analizējamā parauga ietilpināt 4 ml kolorimetrējamā šķīduma. Minētais kopumā dod iespēju veikt alvas noteikšanu arī objektos ar salīdzinoši zemu šī elementa saturu, nepielietojot papildpasā-

kumus analīzes krāsojuma intensitātes palielināšanai - kompleksa ekstrahēšanu dažādos organiskajos šķīdinātājos (benzolā, izoamilspirtā u.c.).

Lai raksturotu bioloģisko objektu sastāvā ietilpstošo traucētājelementu ietekmi uz alvas noteikšanas rezultātiem, noteicām tās saturu šķīdumos ar dažādām alvas un traucētājelementu attiecībām. No iegūtajiem rezultātiem (2I. tabula) secināms, ka traucētājelementu koncentrācijām pārsniedzot nosakāmās alvas daudzumu 5 - 200 reizi, to ietekme uz analīžu rezultātiem praktiski nav konstatējama. Novirzes 4 - 5% apmērā pieskaitāmas gadījuma kļūdām un rezultātus būtiski neizmaina.

2I. tabula

Alvas satura noteikšanas rezultāti traucētājelementu klātbūtnē,

Ar standartšķīdumiem analīzei pievienotie elementu daudzumi, $\mu\text{g}$				Analīzē atrastā Sn koncentrācija, $\mu\text{g}$	Novirze	
Sn	Cu	Al	Fe(III)		+ $\mu\text{g}$	%
2,0	10	10	100	1,9	- 0,1	5
1,0	50	50	200	1,0	0	0
5,0	100	100	500	5,2	+ 0,2	4

Alvas noteikšanas modificētās metodes apraksts.

Augu un dzīvnieku izcelsmes materiālu 2 - 5 g sausnes mineralizē, izmantojot sauso pārpelnošanu ar  $\text{HNO}_3$  tvaikiem. Lai pāstrinātu dzīvnieku izcelsmes paraugu mineralizāciju, iesvaru vispirms samitrina ar atšķaidītu 1:1  $\text{HNO}_3$  (1 - 1,5 ml uz katru iesvara g)

un 150 - 200°C temperatūrā iztvaicē sausu.

Pēc mineralizācijas, iegūtos pelnus samitrina ar 3 ml koncentrētas HCl, strauji uzkarsē līdz vārīšanās sākumam, pielej 7,5 ml destilēta ūdens un iegūto šķīdumu filtrē caur mažu sausu bezpelnu krokotu filtru. Gadījumos, kad trūkst pārlicības par šķīduma tilpumu, to pirms filtrēšanas mērcilindrā precīzē - 10 ml.

100 ml ūdens parauga ielej 300 - 500 ml termoizturīga stikla glāzē, pielej 2 ml 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 3 ml koncentrētas HCl un ietvaicē līdz 5 - 8 ml tilpumam. Šķīdumu atdzesē, pārlej mērcilindrā (vai mēģenē ar iedaļām) un ar destilētu ūdeni uzpilda līdz 10 ml.

10 ml augsnes izvilkuma (1 n HCl izvilkums, augsnes-šķīduma attiecība 1:5, iedarbības laiks - 1 stunda) ielej 100 ml termoizturīga stikla glāzē vai platkakla kolbā, pielej 2 ml 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> un karsē līdz beidzas skābekļa pūslīšu izdalīšanās. Tālāk šķīdumam pielej 1 ml 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1,5 ml koncentrētas HCl un ietvaicē līdz 7 - 8 ml tilpumam. Šķīdumu atdzesē un ar destilētu ūdeni atbilstošā mērtraukā uzpilda līdz 10 ml.

Visos gadījumos alvas saturs noteikšanai 1 ml sagatavotā šķīduma ielej kolorimetrējamā mēģenē, pieber apmēram 0,02 g askorbīnskābes un saskalina līdz skābes kristāli izšķīst un šķīdums atkrāsojas. Tālāk analīzei pielej 1 ml kvercetīna šķīduma (0,1 g kvercetīna 100 ml acetona), saskalina un pēc 2 minūtēm kolorimetrē.

Lietojot vizuālo paņēmieni, salīdzina ar pastāvīgo Sn skalu. Ja šķīduma krāsa intensīvāka par skalas pēdējām iedaļām, veic atšķaidīšanu ar 1 ml destilēta ūdens un 1 ml kvercetīna šķīduma acetona. Ja nepieciešams, atšķaidīšanu un salīdzināšanu ar skalu atkārto.

Lietojot instrumentālo kolorimetrēšanas paņēmieni, visas operācijas veic ar četrreiz lielākiem sagatavotā analizējamā šķīduma un reaģentu daudzumiem. Nosakot optisko blīvumu, fotometrē pie

gaismas viļņa garuma 440 nm(zilais filtrs) 10 mm kivetē,kā nulles šķīdumu izmantojot destilētu ūdeni. Kalibrēšanas grafika konstruēšanai izmanto standartšķīdumu skalas iedaļas ar Sn koncentrācijām 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0  $\mu\text{g/ml}$ .

#### Vizuālās kolorimetrēšanas skalu gatavošana

I z e j a s standartšķīduma ( Sn 1 mg/ml ) gatavošanai 0,5000 g metāliskās alvas ieber termoizturīga stikla glāzē, pielej 50 ml koncentrētas HCl, 5 ml 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  un karsējot izšķīdina. Šķīdumam pielej vēl 50 ml koncentrētas HCl un ar destilētu ūdeni mērkolbā uzpilda līdz 500 ml.

D a r b a standartšķīduma pagatavošanai ( Sn 10  $\mu\text{g/ml}$  ) pie 2,5 ml izejas standartšķīduma pielej 20 ml koncentrētas HCl un ar destilētu ūdeni atšķaida līdz 250 ml. Lieto tikai svaigi sagatavotu darba standartšķīdumu.

Standartšķīdumu skaiņu gatavo 10 kalibrētās mēģenēs, saņemot tajās 22. tabulā norādītos šķīdumu daudzumus. Iedaļu krāsa stabilizējas 5 minūšu laikā.

Standartšķīdumu skala, lai gan saglabājas vairākas diennaktis, tomēr nav ilgstoši izmantojama. Tādēļ tās aizvietošanai izstrādājām pārēmienu pastāvīgi lietojamas minerālsāļu šķīdumu skalas izgatavošanai. Nepieciešami šādi izejas šķīdumi:

1. 105 ml koncentrētas HCl atšķaida ar destilētu ūdeni līdz 300 ml.
2. 0,3 g  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  sildot izšķīdina atšķaidītā HCl(I.šķīdums) un ar to pašu šķīdumu uzpilda līdz 100 ml.
3. 0,25 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  izšķīdina atšķaidītā HCl(I.šķīdums) un ar to pašu šķīdumu uzpilda līdz 50 ml.
4. 25 ml 2.šķīduma(  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ) sajauc ar 2,4 ml 3. šķīduma ( $\text{CuSO}_4$ ) un 32 ml I. šķīduma(atšķaidītā HCl).

4. šķīduma krāsai jābūt pilnīgi identiskai ar Sn standartšķīdumu skalas 10. iedaļas krāsu. Vajadzības gadījumā 4. šķīduma

krāsu koriģē, izmantojot I., 2. vai 3. šķīdumu.

Pastāvīgās Sn skalas izgatavošanai izejas šķīdumus sajaļ 10 kalibrētās mēģenēs daudzumos, kas norādīti 23. tabulā.

22. tabula

Standartšķīdumu skalas gatavošanai nepieciešamie  
šķīdumu daudzumi, ml

Šķīdums	Mēģenes Nr.									
	I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sn darba standartšķīdums (Sn 10 µg/ml)	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
Ar HCl paskābināts 8:100 destilēts ūdens	5,8	5,6	5,4	5,2	5,0	4,8	4,6	4,4	4,2	4,0
Kvercetīna šķīdums acetona	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Sn koncentrācija, µg/ml	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0

23. tabula

Pastāvīgās Sn skalas izgatavošanai nepieciešamie  
šķīdumu daudzumi, ml

Šķīdums	Mēģenes Nr.									
	I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4.	I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I.	9	8	7	6	5	4	3	2	I	0
Sn koncentrācija, µg/ml	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0

Modificētās alvas noteikšanas metodes pārbaude

Izstrādātās alvas noteikšanas metodes modifikācijas precizitātes pārbaudi veicām vispārpieņemtā veidā - pievienojot ar standartšķidrumiem dažādus Sn daudzumus atšķirīgiem bioloģiskas izcelsmes paraugiem. Iegūtie rezultāti sakopoti 24.tabulā. Tabulā ievietotie dati liecina, ka modificētās metodes izmantošana nodrošina pietiekami precīzu Sn saturs rezultātu iegūvi - maksimālā noteikšanas kļūda nepārsniedz 9%, bet pārējos gadījumos tā ir 0 - 6% robežās.

24.tabula

Modificētās alvas noteikšanas metodes pārbaudes rezultāti

Analizējamais objekts	Sn saturs paraugā, $\mu\text{g/g}$	Ar standartšķidrumu vienotais Sn daudzums, $\mu\text{g}$	Kopējais Sn saturs paraugā, $\mu\text{g/g}$	Analizētais Sn daudzums, $\mu\text{g/g}$	Novirze	
					+ $\mu\text{g/g}$	%
Daudzgadīgo zaļu siens	0,1	2,0	2,1	2,0	- 0,1	4,8
		4,0	4,1	4,2	+ 0,1	2,4
		8,0	8,1	8,4	+ 0,3	3,7
Liellopu gaļas sausne	0,4	2,0	2,4	2,4	0	0
		4,0	4,4	4,8	+ 0,4	9,1
		8,0	8,4	8,6	+ 0,2	2,4
Augsnes HCl izvilkums	1,0	2,0	3,0	3,1	+ 0,1	3,3
		4,0	5,0	5,3	+ 0,3	5,7
		8,0	9,0	8,6	- 0,4	4,7



## 2. SVINA UN NIKĒĻA SATURA NOTEIKŠANA AR ATOMABSORBCIJAS METODI.

Paralēli darbam pie smago metālu noteikšanas kolorimetrisko metožu modifikāciju izstrādes veicām arī Pb un Ni satura noteikšanu ar atomabsorbcijas spektrofotometrijas metodi (AAS). Šim nolūkam izmantojām mums pieejamo AAS spektrofotometru Perkin-Elmer 403 un acetilēna-gaisa maisījuma liesmu.

Šajā darbā, salīdzinot ar kolorimetrisko un AAS paņēmieniem iegūtos rezultātus, vairumā gadījumu konstatējām visai ievērojamas atšķirības. Svina un niķeļa koncentrācijas, kuras vienā un tajā pašā šķīdumā konstatējām ar AAS bija ievērojami augstākas nekā ar kolorimetrisko paņēmieni iegūstamās. Tā kā kolorimetrisko metožu modifikāciju izstrādes gaitā eksperimentāli noskaidrojām, ka analīzi traucējošo aģentu ietekme nav būtiska, tad par minēto atšķirību cēloni uzskatījām bioloģiskas izcelsmes materiālu sastāvā ietilpstošo fona elementu nespecifiskās absorbcijas ietekmi uz AAS rezultātiem. Literatūrā par šo jautājumu nav vienotu uzskatu. Analītisko metožu aprakstos parasti netiek akcentēti iespējamie fona elementu traucējumi smago metālu analizē. Dažkārt pat standartieteikumos (3) atzīmēts, ka traucējumi šo elementu analizē nav novēroti. Taču sastopami arī tādi metodiskie darbi, kuros minēta gan fona elementu ietekme, gan iespējamās metodes tās novēršanai (37). Atkarībā no lietojamās aparatūras īpatnībām, fona traucējumi novēršami vai nu instrumentāli vai arī izmantojot ķīmiskus traucētāju atdalīšanas paņēmienus.

Detalizētākus norādījumus par fona traucējošo ietekmi un tās novēršanu, lietojot AAS, literatūrā neatradām.

Ši jautājuma noskaidrošanai mūsu pētnieciskā darba grupa

(LZA Bioloģijas institūta Augu minerālās barošanās laboratorija)

veica virkni eksperimentu un salīdzinājumu. Mūsu uzdevums šajā darbā bija noskaidrot fona elementu ietekmi uz Pb un Ni noteikšanu konkrētos analīžu veikšanas apstākļos - izmantojot Perkin-Elmer 403.

Fona makroelementu (K,Ca,Mg) ietekmes pakāpes noskaidrošanai vispirms veicām Pb un Ni saturs noteikšanu dažādu Latvijas augsņu I n HCL izvilkumā, kā arī pieneņu lapu paražos. Minēto smago metālu saturu noteicām gan bez fona elementu atdalīšanas (+), gan arī izdalot nosakāmos elementus no analizējamā šķīduma ekstrakcijas ceļā (-). Ekstrakcijai izmantojām ditizona šķīdumu CCl<sub>4</sub> citrāta klātbūtnē pie pH 9 - 10. Iegūtie rezultāti apkopāti 25.tabulā.

25. tabula

Pb un Ni saturs augsnē un augos, neatdalot (+) un atdalot (-) fona elementus, mg/kg

Objekts	Mērvienība	Fona elementi			Smagie metāli			
		K	Ca	Mg	Pb		Ni	
					+	-	+	-
Velēnu karbonātu smilšmāla augsne	mg/l	270	26000	12000	33	6	8,5	0,9
Velēnu karbonātu mālsmilts augsne		210	20000	10000	27	5	7,0	0,7
Velēnu vidēji podzolēta smilts augsne		70	6000	16000	11	5	2,3	0,4
Velēnu vāji podzolēta smilts augsne		210	3000	700	9	4	1,6	0,3
Velēnu vidēji podzolēta mālsmilts augsne		130	2000	300	7	3	1,1	0,1
Pieneņu lapas Nr.1	mg/kg							
		35000	9000	2300	12	3	2,8	1,4
- " - Nr.2		44000	6800	2200	8	2	2,5	0,8
- " - Nr.3		44000	5600	2500	8	1	2,0	0,6

Analižu rezultāti liecina, ka atdalot fona elementus, svina saturs augsnēs svārstās no 3 - 6 mg/l, turpretī fona elementu klātbūtnē AAS analīze uzrāda 2 - 5 reizes augstāku šī elementa saturu. Rezultātu starpība (+ un - fons) niķeļa satura noteikšanā vērojama vēl krasāka. Arī augu paraugos (pieneņu lapās) Pb un Ni saturs bez fona elementu atdalīšanas 2 - 8 reizes augstāks nekā veicot šo operāciju.

Vēl krasāku fona elementu nespecifiskās absorbcijas ietekmi uz Pb un Ni noteikšanas rezultātiem konstatējām analizējot dažus kalņķojamos materiālus un minerālmēslus - 26. tabula.

26. tabula

Pb un Ni saturs augsnes ielabošanas materiālos, neatdalot (+) un atdalot (-) fona elementus, mg/kg

Analizējamais objekts	Pb		Ni	
	+	-	+	-
Būvkaļķi	330	2,6	60	6
Krīts	430	2,6	70	2
Dolomītmilti	250	2,4	40	5
Superfosfāts(vienkārš.)	110	4,6	16	3
Nitrofoska	30	2,0	12	2

Šo materiālu sastāvā ir ļoti augsts Ca, Mg u.c. fona traucētāju elementu saturs. Bez fona atdalīšanas iegūstamie Pb un Ni koncentrāciju rādītāji raksturo šos materiālus kā stipri piesārotus ar minētajiem smagajiem metāliem. Ja traucētāju elementu ietekmi novērš, tos atdalot, tad iegūtais patiesais Pb un Ni saturs ir daudzkārt zemāks: Pb - 24 līdz 165 reizes, Ni - 5 līdz 35 reizes.

Turpmākaajā pētījumā gaitā izvirzījām mērķi - noskaidrot kādi bioloģiskajos materiālos ietilpstošie makro- un mikroelementi

izraisa nespecifisko absorbciju un kāda ir šo traucējošo elementu ietekmes pakāpe?

Šim nolūkam I pētījumu posmā no ķīmiski tīriem reaģentu sāļiem (galvenokārt hlorīdiem, sulfātiem un nitrātiem) sagatavojām Na, K, Ca, Mg, Ba, Sr, Cu, Zn, Mn, Sn, Fe, Al kā arī borskābes un amonija molibdāta šķīdumus. Sagatavotajos šķīdumos elementu koncentrācijas vairumā gadījumu bija maksimālās, ar kādām sastopamies bioloģisko materiālu analizēs. Šķīdumos noteicām Pb un Ni saturu - rezultāti atspoguļoti 27. tabulā.

27. tabula

Fona elementu traucējošā ietekme uz Pb un Ni noteikšanas rezultātiem

Analizējamā viela	Fona elements un Ar AAS(Perkin-Elmer 403) konstatā koncentrācija, tētā smago metālu koncentrācija,		
	mg/ml	µg/ml	
I	Pb	Ni	
I	2	3	4
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	B - 2,5	0	0
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	Mo - 10	0,5	0
CuSO <sub>4</sub>	Cu - 10	0,5	0
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cu - 10	0	0
ZnCl <sub>2</sub>	Zn - 10	0,3	0
CoCl <sub>2</sub>	Co - 10	0	0
BiSO <sub>4</sub>	Bi - 2	0	0
MnCl <sub>2</sub>	Mn - 10	0,2	0
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> - 20	0	0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na - 20	5,9	1,0
KCl	K - 20	0,8	0,3
CaCl <sub>2</sub>	Ca - 10	17,5	2,4
SrCl <sub>2</sub>	Sr - 20	20,0	2,5

## 27. tabulas turpinājums

I	2	3	4
BaCl <sub>2</sub>	Ba - 20	2,3	0,7
MgSO <sub>4</sub>	Mg - 10	1,0	0,3
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Fe - 10	2,0	5,2
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Al - 10	0,2	0,2

Iegūtie rezultāti rāda, ka vairumā gadījumu pārbaudāmajos mikroelementu (B, Mo, Cu, Zn, Co, Bi un Mn) šķīdumos Pb un Ni piejaukums vai arī šo elementu nespecifiskā absorbcija nav konstatēta. Atsevišķos gadījumos - amonija molibdātā, vara sulfātā, cinka hloridā un mangāna hloridā - atrasti salīdzinoši niecīgi svina daudzumi, kas praktiski izskaidrojami galvenokārt ar AAS nolasījumu svārstībām. Kā izņēmums minams paaugstināts Ni daudzums (0,9 µg/ml) kobalta hloridā. No šiem rezultātiem secināms, ka pārbaudīto mikroelementu fona ietekme uz Pb un Ni noteikšanu maz iespējama, jo šo mikroelementu ļoti augstas koncentrācijas (salīdzinājumā ar to normālo saturu bioloģiskos objektos) nespecifisko absorbciju neuzrāda.

Citāda rakstura dati iegūti, nosakot smago metālu saturu makroelementu šķīdumos. Izņemot amonija sulfātu, visos citos - nātrija sulfātā, kālija, kalcijs, stroncijs, bārijs hlorīdos un magnijs, dzelzs un alumīnijs sulfātos - konstatēti ievērojami Pb un Ni daudzumi. Tā kā arī ķīmiski tīros reaģentos iespējami smago metālu piesārņojumi, tad turpmākajā eksperimenta gaitā pārbaudāmo sāļu šķīdumus attīrījām no iespējamā nosakāmo elementu piemaisījuma.

Analizējot attīrītos makroelementu šķīdumus, iegūti 28. tabulā dotie rezultāti. Tie liecina, ka arī attīrītajiem makroelementu šķīdumiem raksturīga ievērojama absorbcija, kas kvalificējama kā nespecifiska, nosakot gan svina, gan niķeļa saturu.

28. tabula

Fona elementu traucējošā ietekme uz Pb un Ni noteikšanas rezultātiem attīrītos šķīdumos

Attīrīts šķīdums	Fona elements un tā koncentrācija, mg/l	Ar AAS(Perkin-Elmer 403) konstatētā smago metālu koncentrācija (nespecifiskā absorbcija), $\mu\text{g/ml}$	
		Pb	Ni
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Na - 20	3,9	0,8
$\text{K}_2\text{SO}_4$	K - 20	0,4	0,2
$\text{CaCl}_2(\text{I})$	Ca - 20	15,9	3,2
$\text{CaCl}_2(\text{II})$	Ca - 10	8,5	1,6
$\text{SrCl}_2$	Sr - 20	12,6	2,4
$\text{BaCl}_2(\text{I})$	Ba - 20	1,8	0,7
$\text{BaCl}_2(\text{II})$	Ba - 20	1,8	0,7
$\text{MgCl}_2(\text{I})$	Mg - 20	1,5	0,3
$\text{MgCl}_2(\text{II})$	Mg - 10	0,7	0,2
$\text{MnCl}_2$	Mn - 10	0	0
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{II})$	Fe - 5	0	0,2
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{II})$	Al - 5	0	0,2

(I) - kā buferšķīdums lietots nātrijs citrāts,

(II) - kā buferšķīdums lietots amonija citrāts

Vislielākā nevēlamā ietekme rezultātu palielināšanā vērojama kalcijam, seko stroncijs, nātrijs, bārijs, magnijs un kālijs. Arī alumīnijs un dzelzs izraisa nespecifisko absorbciju. Visi šo absorbciju izraisošie elementi bioloģiskas izcelsmes objektos sastopami vienmēr. Lielākās vai mazākās koncentrācijās tie atrodami arī augsnes izvilkumos un augu vai dzīvnieku orgānu pelnu šķīdumos.

Precīzu rezultātu ieguve, nosakot Pb un Ni saturu ar AAS, iespējama tikai: 1) atdalot fona traucējošos elementus pēc mūsu ieteikumiem vai ar citiem paņēmieniem, vai 2), ja nosaka traucējošo elementu koncentrācijas, izskaitļo šīm koncentrācijām atbilstošus nespecifiskās absorbcijas lielumus un atņem tos no kopējā rezultāta. Otrā iespēja līdz šim bija hipotētiska, jo tās īstenošanai trūka pietiekamas informācijas gan par atsevišķu fona elementu nespecifiskās absorbcijas pakāpi, gan arī par atsevišķo elementu savstarpējās ietekmes izpausmēm. Šīs informācijas ieguvei vēlīti zemāk aprakstītie eksperimenti.

Uz visu mūsu pētījumos iegūto datu pamata aprēķinājām Pb un Ni nespecifiskās absorbcijas vidējos lielumus (29. tabula). Mūsu iegūtie vidējie lielumi ir raksturīgi izmantotajam atomabsorbcijas spektrofotometram Perkin-Elmer 403 un acetilēna-gaisa maisījuma liesmai. Lietojot citu aparāturu, nespecifisko absorbciju raksturojošie parametri var ievērojami atšķirties, tādēļ tie katrā atsevišķā gadījumā precizējami - konkrētai aparatūrai un tās lietošanas režīmam. Aprēķinātie vidējie lielumi liecina, ka fona makroelementi (ja to koncentrācija analizējamā šķīdumā ir 100 mg/ml) izraisa nespecifisko absorbciju svina satura noteikšanā no 4 līdz 90  $\mu\text{g/ml}$  un niķeļa no 1 līdz 20  $\mu\text{g/ml}$ . Šādas novirzes ir būtiskas un var izraisīt izkropļotus vai pat pilnīgi pretējus īstenībai secinājumus.

Lai pārbaudītu izskaitļoto nespecifiskās absorbcijas vidējo lielumu precizitāti un vienlaicīgi arī fona traucētājelementu iedarbības varbūtējo savstarpējo ietekmi, sagatavojām 4 dažāda sastāva un fona elementu koncentrāciju šķīdumus. Šķīdumus attīrījām ar ditizonu  $\text{CCl}_4$  no varbūtējā piesārņojuma ar Pb un Ni. Visos četros šķīdumos tika noteikti smago metālu satura rādītāji, t.i. nespecifiskās absorbcijas rādītāji ar AAS, kā arī aprēķināta nespecifiskā absorbcija atbilstoši katra šķīduma sastāvam un

29. tabulā norādītajiem lielumiem. Iegūtie rezultāti atspoguļoti 30. tabulā.

29. tabula

Fona makroelementu izraisītās nespecifiskās absorbcijas vidējie lielumi

Fona makro- elementi	Koncentrācija, mg/ml	Nespecifiskā absorbcija, $\mu\text{g/ml}$	
		Pb	Ni
Na	100	15	4
K	100	4	1
Ca	100	90	20
Sr	100	60	12
Ba	100	9	4
Mg	100	7	2
Fe	100	0	3
Al	100	0	4

30. tabula

Aprēķinātā(1) un ar AAS konstatētā(2) nespecifiskā absorbcija sāļu šķīdumu maisījumos

Maisi- juma Nr.	Fona elements, tā koncentrācija, mg/ml	Nespecifiskā absorbcija, $\mu\text{g/ml}$			
		Pb		Ni	
		I	2	I	2
I	Na: 2,5, K: 2, Ca: 2, Sr: 1, Mg: 2	3,0	2,6	0,68	0,65
II	Na: 1, K: 3,5, Ca: 3,5, Sr: 0,4, Mg: 1,5	3,8	3,2	0,85	0,87
III	Na: 0, K: 5, Ca: 1,5, Sr: 1, Mg: 3	2,4	2,5	0,53	0,50
IV	Na: 0, K: 1, Ca: 5, Sr: 2, Mg: 2,5, Mn: 0,5	5,9	5,6	1,30	1,15



Rezultāti liecina, ka aprēķinātā nespecifiskā absorbcija šķīdumiem, kas satur galvenos traucētājelementus, ir salīdzinoši tuva tiem rādītājiem, kādus praktiski iegūstam, ar AAS nosakot šajos šķīdumos Pb un Ni. Nosakot svinu, faktiskā un aprēķinātā nespecifiskā absorbcija atšķiras par 5,6 - 18,8% un niķeli par 4,6 - 13,0%. Iegūtie dati liecina arī, ka vienlaicīgi šķīdumā esoši vairāki nespecifisko absorbciju izraisīšie fona elementi neuzrāda būtisku savstarpējo iedarbību un atsevišķu elementu izraisītā nespecifiskā absorbcija ir vienkārši summējama.

Turpmākā pētījumu posmā sagatavojām vairākus analīzes šķīdumus no dažādiem bioloģiskas izcelsmes objektiem - pieneņu (*Taraxacum officinale*) virszemes daļām, Slokas celulozes un papīra rūpnīcas atkritumiem, Salaspils notekūdeņu dūņām, sapropeļa, Kalnciema un Salaspils velēnu karbonātu augsnēm. Lai konstatētu fona elementu nespecifiskās absorbcijas aprēķinātos rādītājus, noteicām Ca, Mg, Sr, K un Na saturu visu sešu analizējamo paraugu šķīdumos. Izmantojot 29. tabulā norādītos šo elementu ietekmes lielumus, izskaitļojām kopējo ietekmes pakāpi. Faktiskās nespecifiskās absorbcijas parametru iegūšanai no rādītājiem, kurus ieguvām ar AAS šķīdumos bez fona traucējošo elementu atdalīšanas, atpēām Pb un Ni satura rādītājus, kurus ieguvām analizē pēc fona elementu atdalīšanas. Iegūtie rezultāti (31. tabula) rāda, ka aprēķinātā nespecifiskā absorbcija salīdzinājumā ar faktisko, ar AAS konstatēto, vairumā gadījumu ir mazāka. Atšķirības Pb daudzumos ir 17 - 34%, Ni: I - 28%. Konstatētās atšķirības atsevišķos gadījumos ir būtiskas un mūsaprāt izskaidrojamas ar fona elementu nespecifiskās absorbcijas nepilnīgu uzskaiti, jo aprēķinos nav ņemta vērā Ba, Al un Fe ietekme. Lai gan, šādi uzskaitot bioloģisko objektu makroelementu fona ietekmi uz Pb un Ni noteikšanu ar AAS, izdodas noteikšanas kļūdu samazināt līdz 1 - 34%, pietiekama precizitāte visos gadījumos tomēr nav nodrošināma.

Tādēļ pietiekami precīzu rezultātu iegūšanai, nosakot Pb un Ni saturu ar AAS, ir lietderīgi veikt fona traucētājelementu atdalīšanu.

3I. tabula

Aprēķinātā(1) un ar AAS konstatētā(2) nespecifiskā absorbcija dažādu bioloģisko objektu šķīdumos

Bioloģiskais objekts	Fona elements, koncentrācija, mg/ml	Nespecifiskā absorbcija, µg/ml			
		Pb		Ni	
		I	2	I	2
Pienepu lapas	Ca: 0,96, Mg:0,30, Sr:0,001, K:3,10, Na: 0	0,98	1,42	0,23	0,30
Slokas CPK atkritumi	Ca:0,80, Mg:0,35, Sr:0,001, K:0,028, Na: 0	0,75	1,08	0,17	0,15
Salaspils notekūdeņu dūpas	Ca:0,62, Mg:0,13, Sr:0,002, K:0,028, Na: 0,009	0,57	0,78	0,13	0,18
Sapropelis	Ca:0,84, Mg:0,15, Sr:0,002, K:0,049, Na:0,004	0,77	1,16	0,17	0,24
Salaspils velēnu karbonātu augsne	Ca:25,00, Mg:5,60, Sr:0,014, K:0,021, Na: 0,072	22,91	27,50	5,12	5,08
Kalciema velēnu karbonātu augsne	Ca:19,00, Mg:8,40, Sr:0,012, K:0,094, Na: 0,056	17,71	22,10	3,97	3,85

Izstrādātā fona traucētājelementu atdalīšanas gaita

Analizējot augsnes, 10 -20 ml oksidētā augsnes izvilkuma (atbilst 4 vai 8 g augsnes) ielej 200 - 300 ml šķirpiltuvē, atšķaida ar 30 -50 ml destilēta ūdens un pielej 4-6 ml 25% amonija citrāta

šķīduma.

Analizējot augu vai dzīvnieku materiālus, šķirpiltuvē ielej 50 - 100 ml pelnu šķīduma (atbilst 5-10 g sausnes) un pielej 3-5 ml 25% amonija citrāta šķīduma.

Tālāk pievieno 2 pilienus 0,05% bromtimolzilā šķīduma, ar atšķaidītu 1:1  $\text{NH}_4\text{OH}$  neutralizē līdz šķīduma krāsas maiņai no dzeltenas uz zilu (vai zaļganzilu, -ja šķīdumā daudz dzelzs) un pievieno vēl 0,2 ml atšķaidītā  $\text{NH}_4\text{OH}$  (pH 9-10). Smago metālu ekstrahēšanai pielej 10 ml koncentrētā ditizona šķīduma  $\text{CCl}_4$  un šķirpiltuvi spēcīgi skalina 25-30 sekundes. Ja apakšējais  $\text{CCl}_4$  slānis nokrāsojas spilgti sarkans, pielej vēl 5 - 10 ml ditizona koncentrētā šķīduma un skalināšanu atkārto. Ditizona šķīduma pievienošanu un skalināšanu turpin, līdz ekstrakta ( $\text{CCl}_4$ ) slānis kļūst pelēcīgi vai zilgani sārts. Ekstraktu savāc 100 - 150 ml termozturīga stikla vai kvarca glāzē. Ekstrakciju ar 5 ml  $\text{CCl}_4$  turpina, līdz pēdējā tetraoglekļa porcija ir pilnīgi zaļā krāsā. Visas  $\text{CCl}_4$  porcijas savāc glāzē. Ūdens šķīdumu no šķirpiltuves izlej un, lai sagatavotu šķirpiltuvi nākamajam paraugam, vairākkārtīgi izskalo tikai ar destilētu ūdeni.

Glāzē savāktajam ekstraktam pielej 2 ml 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 1 ml koncentrētas  $\text{HNO}_3$ , 1 ml koncentrētas  $\text{HClO}_4$ , saskalina un pilnīgi iztvaicē. Ja sausais atlikums pelēcīgs vai brūns, piepilina nedaudz 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  un atkal iztvaicē. Sausā atlikuma šķīdināšanai to samitrina ar 2-3 pilieniem koncentrētas  $\text{HCl}$ , 2-3 pilieniem koncentrētas  $\text{HNO}_3$  un izšķīdina 5 ml destilēta ūdens. Šo šķīdumu izmanto Pb un Ni satura noteikšanai ar AAS spektrofotometru.

Analogi mūsu iegūtajiem rezultātiem ir arī pārējo pētniecības grupas darbinieku iegūtie dati par fona elementu nespecifiskās absorbcijas ietekmi uz kadmija un kobalta saturu bioloģiskas izcelsmes objektos. Šiem elementiem nespecifiskā absorbcija

cija  $\mu\text{g/ml}$ , pie fona elementu satura analizējamā šķīdumā  $100 \text{ mg/ml}$ ,

ir sekojoša:

	Cd	Co
Na -	2	6
K -	1	2
Ca -	8	25
Sr -	5	20
Ba -	2	4
Mg -	1	2
Fe -	1	4
Al -	1	4

Tā kā fona elementu atdalīšanas gaita ir vienāda visiem 4 smagajiem metāliem (Pb, Ni, Cd, Co), tad mērķtiecīgi pēc šīs operācijas veikšanas iegūtajā šķīdumā ar AAS noteikt svīnu, niķeli, kadmiju un kobaltu. Fona elementu atdalīšanas procesā vienlaicīgi veic arī nosakāmo smago metālu iekonzentrēšanu - parasti 10 reizes. Šis apstāklis ir ļoti svarīgs, lai ar AAS sekmīgi noteiktu Pb, Ni, Cd un Co nepiesārņotos objektos.

Atzīmēsim vēl, ka fona elementu traucējošā ietekme uz Pb un Ni (arī Cd un Co) noteikšanu ar AAS krasī izpaužas tiem bioloģiskas izcelsmes materiāliem, kuri satur zemas nosakāmo smago metālu un augstas fona elementu koncentrācijas. Ar smagajiem metāliem nepiesārņotos objektos fona elementu klātbūtne var ievērojami (3 - 5 un vairāk reižu) izkropļot iegūstamo informāciju. Fona elementu traucējošās ietekmes novēršana dod iespēju iegūt īstenībai atbilstošus rezultātus un izdarīt pareizus secinājumus, par ko liecina 32. tabulā sakopotie dati, kas parāda Pb un Ni saturu dažādos objektos, nosakot gan ar AAS (pēc fona elementu atdalīšanas), gan arī kolorimetriski, atbilstoši mūsu izstrādātajām metožu modifikācijām.

32. tabula

Pb un Ni saturs dažādos bioloģiskos materiālos,  
nosakot ar AAS un kolorimetriski

Objekts	Smago metālu saturs, mg/kg			
	Pb		Ni	
	ar AAS	kolorimetriski	ar AAS	kolorimetriski
Velēnu podzolēta smilšmāla augsne	5,40	5,00	0,66	0,68
Ceļmalas zāļu siens	0,80	0,85	0,75	0,80
Liellopu gaļas sausne	2,60	2,02	0,63	0,57
Īiena pulveris	0,10	0,09	1,20	1,30
Salāti Nr. 1 (substrātā 150 mg/l Pb)	40,00	36,30	-	-
Salāti Nr. 2 (substrātā 7 mg/l Ni)	-	-	124	136

Salīdzinot ar abām noteikšanas metodēm iegūtos rezultātus, redzams, ka vairumā gadījumu smago metālu saturs dati ir identiski - starpība nepārsniedz  $\pm$  10%.

## II. SMAGO METĀLU SATURS DAŽĀDOS BIOLOĢISKAS IZCELSMES OBJEKTOŠ LATVIJĀ UN TO PIESĀRŅOJUMA PAKĀPE.

Veicot metodiško darbu, piedaloties augu minerālās barošanās pētījumiem veiktos eksperimentos, kā arī izpildot dažādus ligundarbus un pasūtījumus, mūsu rīcībā uzkrājies salīdzinoši liels (vairāk<sup>ne</sup> kā 1500) skaits datu par smago metālu (Pb, Hg, Ni, V, Sn) saturu dažādos objektos. Lielākā daļa šīs informācijas iegūta analizējot lauksaimnieciskās ražošanas procesa galvenos objektus - augsni, augus, lopbarības līdzekļus, to piedevas, mēslošanas un kaļķošanas materiālus. Ieguvām arī rādītājus par minēto smago metālu saturu dažos pārtikas produktos, parfimērijas un ārstniecības preparātos, rūpniecības un komunālajos atkritumos, ūdeņos.

Lai iegūtu orientējošu priekšstatu par minēto objektu sastāvā esošām Pb, Hg, Ni, V un Sn koncentrācijām un vienlaicīgi novērtētu iespējamo piesārņojumu ar tiem - toksiskuma pakāpi, veicām mūsu rīcībā esošās informācijas sistematizēšanu. Šajā darbā katrā smagā metāla satura rādītājus sagrupējām atbilstoši vienveidīgiem analizētajiem objektiem un objektu grupām. Vairumā gadījumu tā jeb cita smagā metāla saturu noteicām viena analizējamā objekta vairākos (5 - 10) paraugos, kā arī atšķirīgos laika posmos - atkārtoti pēc 2 - 4 mēnešiem vai arī nākamajā gadā. Šādos gadījumos tabulās norādītas attiecīgā smagā metāla satura svārstības - objektā konstatētā minimālā un maksimālā koncentrācija.

### I. SVINS.

Dati par svina saturu dažādos objektos sakopoti 33. tabulā. Augsnes, kā zināms, ir viens no galvenajiem faktoriem augu un tālāk arī dzīvnieku un cilvēku organismu piesārņošanā ar smagajiem metāliem, t.sk. arī ar svinu.

Svina saturs dažādos objektos

Analizētais paraugs	Pb saturs	Analizētais paraugs	Pb saturs
<u>Augsnes (I n HCl izv.) mg/l</u>		apstākļos:	
Velēnu karbonātu	3,5-7,4	Pienepu lapu sausne	3,9-18,0
Velēnu podzolētās	2,4-5,7	Pienepu saknes	5,5-12,1
<u>Piesārņotās augsnes</u>		<u>Pārtikas produkti</u>	mg/kg
Salaspils dzelzceļa mala	20,0-98,8	Piena pulveris	0,09-0,18
Vidzemes pr-p. dārziņu kolonijas		Olu pulveris	0,11-0,44
		Liellopu gaļas sausne	1,20-2,00
		Galda biešu sīrups	0,15-0,50
<u>Augi un lopbarība</u>	mg/kg	Augļu pastila	0,08
Kartupeļu un cukurbiešu laksti	3,1-6,8	Milti	0,16-0,24
Miežu, auzu, rīsu graudi	0,14-0,20	Svaiga liellopu gaļa	0,025
Klijas	6,0	Dārza ogas (zemenes, avenes, ērkšķogas)	0,02-0,07
Kartupeļu bumbuļu sausne	0,18	<u>Biškopības produkti</u>	mg/kg
Niedru auzenes, kamolzāles, ceļmalas zāļu siens	0,3-2,6	Medus	0,08-0,09
Meža zemsedze (sūnas, Valmiera)	4,0	Ziedputekšņi	0,03-0,20
Pienepu lapu sausne	0,6-3,0	Bišu māšu peru piens	0,50
Lopbarības piedevas, precipitāts, fosforģipsis	2,0-8,3	Melipols	0,75
Lizīns	0,9-2,4	<u>Ekstrakti pārtikai, parfimērijai, medicīnai</u>	mg/l
Piesārņojuma ar Pb		Ārstniecības augu (kalmes, asinszāles, pilādži, klingerītes, smiltsērķķi) ekstrakti eļļā	0,010-0,040

33. tabulas turpinājums

Analizētais paraugs	Pb saturs	Analizētais paraugs	Pb saturs
Ekstrakti (turpin.)	mg/l	<u>Rūpniecības un saimnieciskie atkritumi</u>	mg/kg sauses
Ārstniecības augu (pelašķi, kadiķi u.c.) ekstrakti spirtā	0,002-0,040	Olaines notekūdeņu dūņas	2,1-9,6
Ogu (mellenes, upenes, avenes u.c.) ekstrakti spirtā	0,001-0,135	Slokas CPK atkritumu komposts	21,4
Ziedputekšņu ekstrakts spirtā	0,006-0,015	Slokas attīrīšanas iekārtu dūņas	11,0
<u>Kaļķošanas un mēslošanas līdzekļi</u>	mg/kg	Salaspils attīrīšanas iekārtu dūņas	79,0
Būvkaļķi	2,6	Ventspils ostas rūpniecības notekūdeņi	11,3
Krits	1,2-2,6	<u>Ūdeņi</u>	mg/l
Dolomitmilti	2,4	Klieva ezers	0,0005
Superfosfāts	4,6	Tepera ezers	0,0005
Nitrofoska	2,0		
Sapropelis	4,0		
Dūņas (Klieva ezers)	3,2		
Zāģu skaidas	0,075-0,100		

Dažādās Latvijas augsnēs konstatētais Pb saturs ir salīdzinoši zems un raksturojas ar dažiem (2,4-7,4) mg/l I n HCl izvilkumā. Svins pieskaitāms pie fizioloģiski mazaktīviem elementiem un Rietumvalstīs pieņemtā Pb kritiskā robežkoncentrācija augsnēs ir 100 mg/kg tā kopsatura. Mūsu darbā svina saturs noteikšanai augsnēs izmantots I n HCl izvilkums. Kā noskaidrots (67,104), šajā izvilkumā vidēji ekstrahējas ap 55-96% no Pb kopsatura, tātad arī atbilstošā svina kritiskā robežkoncentrācija varētu būt vidēji 80 mg/kg.



Reāli konstatētais svina saturs Latvijas nepiesārņotās minerālaugs-  
nēs tātad ir krietni zemāks par kritisko koncentrāciju un arī  
maksimālā satura un minimālās robežkoncentrācijas gadījumos sas-  
tāda tikai I/IO no pieļaujamā.

Piesārņojuma ar svinu pazīmes tomēr konstatējamas ļoti nelielās  
lokāla rakstura platībās, kuras izvietotas tiešā dzelzceļa stigas  
tuvumā Salaspils stacijas teritorijā un Rīgas Vidzemes priekšpil-  
sētas dārziņu kolonijas augsnēs - Pb saturs 15 - 40 mg/l. Vienā  
paraugā Salaspils dzelzceļa malā konstatējam pat 98,8 mg Pb/l augsnēs.  
Domājams, ka šāds mazu laukumu piesārņojums ar Pb galvenokārt  
radies transporta darbības ietekmē, kā arī nevižīgi pārlādējot da-  
žādas svinu saturošas kravas.

Tā kā Latvijas augsnēs piesārņojuma ar svinu nav vērojams, tad  
arī augos un lopbarības liāzekļos tā saturs neliels un, kā rāda  
33. tabulas dati, dažādos šīs grupas objektos Pb koncentrācija ir  
0,14 - 8,3 mg/kg. Pat pieņemu virszemes daļās, kas iegūtas Salas-  
pils dzelzceļa stigas malās, kur augsnēs konstatētās svina koncen-  
trācijas bija 30,0-98,8 mg/l, šī smagā metāla saturs ir 3,9 - 18,0  
mg/kg sauses. Tātad arī daļēja augsnes piesārņojuma apstākļos  
augušos augos svina saturs nesasniedz Rietumvalstīs pieņemto kri-  
tisko Pb robežkoncentrāciju lopbarībā: 20 - 30 mg/kg sauses.

33. tabulā sakopota arī mūsu iegūtā informācija par svina sa-  
turu dažādos Latvijas pārstrādājošajā rūpniecībā iegūtajos pārti-  
kas produktos - miltos, gaļā, pienā, olās, ogās, medū u.c. Šajos pro-  
duktos (svaigā veidā un sausnē) Pb saturs svārstās no 0,02-2,00 mg/kg.  
Konstatētās svina koncentrācijas analizētajos pārtikas produktos  
gandrīz visos gadījumos ir zemākas par salīdzinoši ļoti zemajām  
kritiskajām robežkoncentrācijām, kādas bija apstiprinātas bijušās  
PSRS teritorijā kā arī Latvijas Republikas pagaidu normatīvos (44,  
87) - 0,1 - 0,5 - 2,0 mg/kg.

Arī analizētajos divu ezeru ūdeņos svina klātbūtne praktiski  
nav konstatēta, jo tā koncentrācija mazāka par 0,5 µg/l.

Nosakot svina saturu dažādos no ārstniecības augiem, ogām un ziedputekšņiem iegūtos eļļas un spirta ekstraktos, kurus izmanto medicīnā un parfimērijā, konstatētas visai niecīgas šī smagā metāla koncentrācijas. Tā eļļas ekstraktos Pb saturs ir 10 - 40  $\mu\text{g/l}$ , spirta: I - 135  $\mu\text{g/l}$ , tātad koncentrācijas, kuru būtiska negatīva ietekme nav reāla.

Svina saturs augsnes kaļķošanai izmantojamos materiālos un minerālmēslos, kā arī zāģu skaidās un ezera dūņās, kuras lieto augšņu ielabošanai, nav augstāks (0,075 - 4,6 mg/kg) kā Pb saturs pašās augsnēs un veicināt to piesārņošanu nevar.

Ipaša nozīme augšņu piesārņošanā ar svinu varētu būt rūpniecības un komunālo atkritumu izmantošanai lauksaimniecībā. Kā liecina aizrobežu prakse (35), smago metālu saturs atkritumproduktos var būt visai augsts - 2000 mg/kg un vairāk. Mūsu analizētie notekūdeņu dūņu paraugi (Olaine, Sloka, Salaspils, Talsi, Ventspils) svina saturēja no 2,1 līdz 79,0 mg/kg sausnes. Šādas svina koncentrācijas ir salīdzinoši zemas un arī regulāri lietojot lielas nosēddūņu devas (50-100 t/ha), jūtamu augsnes piesārņojumu ar šo elementu izraisīt nevar. Tā, izmantojot svinu visvairāk saturošās Salaspils attīrīšanas iekārtu nosēddūņas, pie to maksimālās devas 100 t sausnes/ha, Pb saturs augsnes arankārtā celsies tikai par aptuveni 4 mg/l.

## 2. Dzīvsudrabs.

34. tabulā ievietoti dati par dzīvsudraba saturu dažādos objektos - augsnē, augos, lopbarībā, pārtikas produktos u.c.. Dzīvsudrabs pieskaitāms pie fizioloģiski aktīviem, ļoti toksiskas iedarbības elementiem, tādēļ tā kritiskās koncentrācijas, salīdzinājumā ar svinu, parasti ir 50 - 100 reizi zemākas.

Dabiskais, Latvijas augsnēs I n HCl izvilkmūnā konstatētais dzīvsudraba saturs ir - mazāks par 2  $\mu\text{g/l}$  (sekmīgas noteikšanas robeža)

Dzīvsudraba saturs dažādos objektos

Analizētais paraugs	Hg saturs	Analizētais paraugs	Hg saturs
<u>Augsnes(I n HCl izv.)</u>	mg/l	Sardiņu muskuļu pelni	2,00
Dažādas velēnu karbonātu un podzolētas nepiesārņotas augsnes	0,002 - 0,009	<u>Biškopības produkti</u>	mg/kg
Augsnes piesārņotāju objektu tuvumā	0,002 - 0,020	Medus	0,005-0,050
<u>Augi un lopbarība</u>	mg/kg	Ziedputekšņi	0,002-0,015
Labību graudi	0,016-0,020	<u>Ekstrakti pārtikai, parfimērijai, medicīnai</u>	mg/l
Kartupeļu bumbuļi	0,005-0,045	Ārstniecības augu(kalmes, pilādži u.c.) ekstrakti eļļā	0,002-0,010
Niedru auzenes, kamolzāles, ceļmalas zāļu siens	0,002 - 0,030	Ārstniecības augu(kalmes, asinszāles u.c.) ekstrakti spirtā	0,002-0,018
Pieneņu lapu sausne	0,006-0,010	Ogu ekstrakti spirtā	0,002-0,010
Pieneņu saknes, sausne	0,070	Ziedputekšņu ekstrakts spirtā	0 - 0,001
Meža zemsedze-sūnas (Valmiera)	0,040	<u>Rūpniecības un saimnieciskie atkritumi</u>	mg/kg
Zaļalģu(bhlorella vulgaris) sausne	0,150	Olaines notekūdeņu dūņas	0,13-0,41
Zāles granulas	0,004-0,040	Talsu attīrīšanas iekārtu dūņas	0,16
Lizīns	0,002-0,080	Salaspils attīrīšanas iekārtu dūņas	0,05
<u>Pārtikas produkti</u>	mg/kg/l	Sapropelis	0,002-0,004
Svaigs piens	0,004	<u>Ūdeņi</u>	mg/l
Olas	0,020-0,040	Klieva ezers	0,00007
Piena pulveris	0,011	Tepera ezers	0,0003
Gaļas pulveris	0,007		
Olu pulveris	0,013		
Kviešu milti	0,014-0,016		
Augļu pastila	0,005		

līdz 9  $\mu\text{g/l}$ . Tikai dažādu piesārņotāju (transporta maģistrāļu) tuvumā Hg saturs augsnēs pieaug līdz 20  $\mu\text{g/l}$ . Arī maksimālā dzīvsudraba koncentrācija - 0,020 mg/l tomēr ir 100 reizes mazāka par kritisko robežkoncentrāciju, kāda pieņemta vairākās Rietumvalstīs - 2 mg/kg. Arī tad, ja šajā vērtējumā ņem vērā, ka I n HCl izvilkumā ekstrahējas tikai daļa no kopsatura (20-50%), Latvijas augsnēs piesārņojums ar šo smago metālu nav konstatējams.

Dažādos augos un lopbarības līdzekļos dzīvsudraba saturs arī sastāda tikai dažus mikrogramus uz 1 kg sausnes. Tā, labību graudos, kartupeļu bumbuļos un dažāda sastāva sienā atrasts 0,002-0,045 mg/kg sausnes, zāles granulās, kā arī lopbarības piedevu - lizīna un zaļajūgu sausnē 0,002 - 0,150 mg/kg. Literatūrā norādītās dzīvsudraba kritiskās koncentrācijas lopbarības līdzekļos ir visai atšķirīgas: dažu autoru darbos - 1 mg/kg, citu - 2 mg/kg (54,55,77). Arī vērtējot salīdzinājumā ar minimālo robežkoncentrāciju, mūsu analizētajos augu un lopbarības paraugos Hg saturs ir 10 - 1000 reižu zemāks par kritisko un mājdzīvnieku veselības traucējumus izraisīt nevar.

No pārtikas produktiem Hg saturu esam noteikuši dzīvnieku izcelsmes materiālos - pienā, gaļā, olās. Svaigā pienā un olās konstatētais dzīvsudraba saturs ir no 0,004 - 0,040, piena, gaļas un olu pulvera sausnē: 0,007-0,013 mg/kg. Pieņemtajos normatīvos (Vācijā, Latvijā, bij. PSRS u.c.) šajos pārtikas produktos Hg robežkoncentrācija ir no 0,005 (svaigs piens) līdz 0,02 (gaļa, olas). Salīdzinot kritiskās robežkoncentrācijas ar faktiski konstatētajiem Hg daudzumiem, tikai vienā gadījumā (svaigs piens) konstatēts neliels piesārņojums. Pārējos gadījumos Hg saturs produktos zemāks par pieļaujamo un piesārņojums nav konstatējams.

Analizējot divu atklātu ūdens baseinu - Klieva un Tepera ezeru ūdeni, konstatētais Hg saturs - 0,07 un 0,3  $\mu\text{g/l}$ . Normatīvos norādītā Hg kritiskā koncentrācija dzeramajā ūdenī: 0,5 - 1  $\mu\text{g/l}$ .

Tātad arī pārbaudīto ezeru ūdenī piesārņojums ar šo smago metālu nav izpaudies.

34. tabulā doti arī apkopotie rezultāti par Hg saturu ārstniecības augu, ogu un ziedputekšņu ekstraktos eļļās un spirtā. Likumsakarīgi, ka, ekstraktu gatavošanai izmantojot ar Hg nepiesārņotus izejas materiālus, arī pašos ekstraktos šī smagā metāla saturs visai niecīgs. Tā eļļas ekstraktos Hg koncentrācija: 0,002 - 0,010 mg/l, spirta ekstraktos: 0,002 - 0,013 mg/l, respektīvi nepārsniedz 18 µg vienā litrā un nevar izraisīt negatīvas parādības to izmantošanā medicīnā un parfimērijā.

Komunālo atkritumu sastāvā (galvenokārt notekūdeņu attīrīšanas iekārtu nosēddūpās) dzīvsudraba saturs gan augstāks kā augsnēs, tomēr nesasniedz pat 1 mg/kg sausnes. Šādas zemas Hg koncentrācijas nevar būt par šķērsli nosēddūņu izmantošanai augsnes ielaabošanas pasākumos, jo piesārņošanas iespējas ar šo smago metālu nav reālas.

### 3. NIKĒLIS.

Mūsu iegūtie dati par niķeļa saturu dažādos objektos sakopoti 35. tabulā. Tie liecina, ka Latvijas tīrumu un pļavu augsnēs, kuras visai atšķirīgas sastāva un īpašību ziņā, niķeļa saturs I n HCl izvilkumā svārstās nelielās robežās: 0,04 - 1,60 mg/l. Tikai dažos augsnes paraugos, kuri ņemti transporta maģistrāļu (auto- un dzelzceļa) tiešā tuvumā, niķeļa maksimālā koncentrācija sasnēgusi 3,5 mg/l. Par kritisku robežkoncentrāciju niķelim Rietumvalstīs uzskata 50 mg/kg, kas gan attiecas uz šī elementa kopsaturu. I n HCl, kā pietiekami agresīvā šķīdinātājā, ekstrakcijas (pēc analogijas ar mikroelementu varu) vismaz 20 - 50% no Ni kopsatura (89), tātad par kritisko robežkoncentrāciju varētu uzskatīt 10 - 25 mg/kg.

Niķeļa saturs dažādos objektos

Analizētais paraugs	Ni saturs	Analizētais paraugs	Ni saturs
<u>Augsnes(I n HCl izv.)</u>	mg/l	Ziede "Eviņa"	0,10
Tīrumu un pļavu augsnes	0,14-1,60	<u>Ārstniecības augu</u>	mg/l
Augsnes autoceļu un dzelzceļa tuvumā	1,18-3,52	spirta ekstrakti	0-0,25
<u>Augi un lopbarība</u>	mg/kg	<u>Kaļķošanas un mēs-</u>	mg/kg
Labību graudi	0,24-1,79	<u>lošanas līdzekļi</u>	
Auzu graudi	0,80	Būvkaļķi	6,2
Daudzgadīgo zāļu siens	0,42-1,34	Krits	1,9
Pienepu virszemes daļas	0,37-1,60	Dolomitmilti	4,8
Pienepu saknes	0,60-2,10	Superfosfāts	2,8
Kamolzāle	0,92	Nitrofoska	1,6
Lopbarības piedevas-		<u>Rūpniecības un saim-</u>	
lizīns	0,88-4,20	<u>nieciskie atkritumi</u>	mg/kg
Meža zemsedze- sūnas		Slokas CPK attīrīša-	
(Valmiera)	0,95	nas iekārtu dūņas	6,5
<u>Pārtikas produkti</u>	mg/kg	Salaspils notekūde-	
Kartupeļi	0,12-0,48	ņu dūņas	33,0
Galda biešu sirups	0,20-1,80	Olaines notekūdeņu	
Piena pulveris	1,20-1,30	dūņas: I n HCl	20,0
Liellopu gaļas sausne	0,57-0,63	kopsaturs	45,0
Graudi (daž. labības)	0,24-1,79	Talsu attīrīšanas	
<u>Biškopības produkti</u>	mg/kg	iekārtu dūņas	14,00
Bišu māšu peru piens	0,23	Slokas CPK atkritu-	
Melipols	0,48	mu komposts:	
Ziedputekšņi	0,43	I n HCl	2,4
"Edelveiss"	0,33	kopsaturs	5,0
		<u>Ūdeņi</u>	mg/l
		Klieva ezers	0,0005
		Tepera ezers	0,0005

Arī pēc šāda vērtējuma niķeļa saturs Latvijas augsnēs ir apmēram 10 reizi zemāks par pieļaujamo, tātad bažas par piesārņojumu neizraisa.

Arī dažās lauksaimniecības kultūrās, lopbarības līdzekļos, to piedevās un savvaļas augos konstatētais niķeļa saturs ir salīdzinoši zems: 0,37-4,2 mg/kg sausnes. Par kritisko robežkoncentrāciju niķeļa saturam lopbarībā dažādiem autoriem ir atšķirīgi uzskati. Vairumā gadījumu par tādu uzskata 50-60 mg Ni/kg. Tā kā Ni deficīta dzīvniekiem var panākt tikai ar speciāli no šī elementa attīrītu lopbarību, tad mūsu konstatētās Ni koncentrācijas šīs grupas objektos, acīmredzot, nevarētu izraisīt ne deficīta ne arī toksiskuma parādības mājdzīvniekiem.

Pārtikas produktu sastāvā konstatētais Ni saturs vairumā gadījumu nepārsniedz 1 mg/kg (35. tabula). Labību graudos tā koncentrācija 0,24-1,79, kartupeļos 0,12-0,43, galda biešu sīrupā 0,20-1,30 mg/kg. Norādījumus literatūrā par Ni kritiskajām robežkoncentrācijām pārtikā neatradām, sastopami gan dati par šī smagā metāla saturu (77). Tā, dažādos graudos niķeļa satura svārstības ir no 0,14 līdz 2,79, kartupeļos: 0,04-0,56 mg/kg. Tātad arī Latvijas teritorijā iegūtos pārtikas objektos konstatētais Ni koncentrāciju diapazons ir analogs.

Ni saturu noteicām arī divu ezeru (Klieva un Tepera) ūdeņos. Abos gadījumos konstatējām tikai šī smagā metāla pazīmes, jo tā saturs bija zemāks par 0,5 µg/l. Kritiskā niķeļa koncentrācija dzeramajā ūdenī, pēc dažādiem avotiem, ir 0,3 - 10 µg/l.

Konstatētais niķeļa saturs augsnes kaļķošanas materiālos un minerālmēslos ir robežās no 1,6 līdz 6,2 mg/kg, tātad ir līdzīgs vai nedaudz pārsniedz Ni saturu augsņu aramkārtā. Līdz ar to šo augsnes ielabotāju regulāra izmantošana nevar būt par cēloni lauksaimniecības objektu piesārņošanai ar niķeli.

Ievērojami augstākas niķeļa koncentrācijas konstatējām dažādu

notekūdeņu attīrīšanas iekārtu nosēddūpās un to kompostā- 35. tabula. Salaspils un Olaines attīrīšanas iekārtu nosēddūpās Ni kopsaturs ir 33 - 45 mg/kg sausnes, I n HCl šķīstošais - 20 mg/kg. Zemākas Ni koncentrācijas atrastas Talsu un Slokas attīrīšanas iekārtu nosēddūpās: 6,5 - 14 mg/kg un Slokas attīrīšanas iekārtu nosēddūpā kompostā - 5,0 mg/kg. Konstatētais niķeļa saturs nosēddūpās ir salīdzinoši zems, nesasniedz pat kritisko robežkoncentrāciju augsnes, tādēļ šis rādītājs nevar būt par iemeslu ierobežotai nosēddūpā izmantošanai augkopībā.

#### 4. VANĀDIJS.

Mūsu iegūtie dati par vanādijs saturu dažādos objektos (36. tabula) ir salīdzinoši mazkaitīgi, tomēr dod iespēju orientējošam vērtējumam.

Dažādās Latvijas augsnes konstatētais I n HCl šķīstošais vanādijs saturs ir no 1,5 līdz 7,2 mg/l. Turklāt, kā tas redzams no tabulā ievietotajiem datiem, vanādijs koncentrācijai ir tieša sakarība ar augsnes mehānisko sastāvu - mazākais V saturs raksturīgs smilts augsnēm, augstākais - māla augsnēm. Literatūrā norādītā vanādijs kritiskā robežkoncentrācija ir 50 mg/kg augsnes, tātad vismaz 10 reizes augstāka par konstatēto Latvijas augsnēs. Šeit gan jāņem vērā V kopsatura un I n HCl šķīstošās daļas attiecība, kura pēc mūsu novērojumiem varētu būt aptuveni 2:1. Ņemot vērā arī šo apstākli, tomēr jāsecina, ka vanādijs saturs Latvijas augsnēs ir krietni zemāks par kritisko robežkoncentrāciju un nevar izraisīt negatīvu ietekmi.

Nosakot vanādijs saturu vairākos augu un lopbarības līdzekļu paraugos, konstatētās V koncentrācijas svārstās no 0,35-3,00 mg/kg sausnes. Tikai meža zemsedzes sūnās (Valmieras tuvumā) šī smagā metāla saturs sasniedzis 5,80 mg/kg. Literatūrā norādītās vanādijs kritiskās robežkoncentrācijas ir no 10 līdz 50 mg/kg,



Vanādija saturs dažādos objektos

Analizētais paraugs	V saturs	Analizētais paraugs	V saturs
<u>Augsnes(I n HCl izv.)</u>	mg/l	Salaspils attīrīšanas iekārtu notekūdeņu	24,0
Velēnu karbonātu smilšmāla augsnes	2,6-7,2	Notekūdeņu sausne	40-50
Velēnu vidēji podzolētās smilšmāla augsnes	2,1-4,7	Akmeņogļu pelni ar koka pelnu piemaisījumu	56,0
Velēnu vidēji podzolētās smilts augsnes	1,5-3,7	Koka pelni	33,0
<u>Augi un lopbarība</u>	mg/kg		
Auzu graudi	0,72		
Daudzgadīgo zāļu maisījuma siens	0,85		
Pieneņu lapas	1,45-2,10		
Ceļmalas zāļu siens	3,00		
Lopbarības lizīns	2,10		
Meža zemsedze-sūnas (Valmiera)	5,80		
<u>Rūpniecības un saimnieciskie atkritumi, pelni</u>	mg/kg		
Olaines attīrīšanas iekārtu notekūdeņu dūņas	1,9-14,3		
Talsu attīrīšanas iekārtu notekūdeņu dūņas	18,4		
Slokas CPK atkritumu komposts	17,5		

tātad amplitūda visai plaša. Mūsu veiktie analīžu rezultāti rāda, ka V saturs, piemēram, graudos un sienā ir vairākas reizes zēmaks<sup>ne</sup> kā norādītā minimālā robežkoncentrācija un visai tuvs šajos objektos konstatētajām V koncentrācijām citās valstīs (0,18-2,70 mg/kg).

Rūpniecības, komunālo un saimniecisko atkritumu analīzēs konstatējam visai dažādas vanādijs koncentrācijas - 36. tabula. Olaines, Talsu, Slokas un Salaspils notekūdeņu attīrīšanas iekārtu nosēddūpās vanādijs saturs svārstās no 1,9 - 24,0 mg/kg sausnes. Dažādas izcelsmes notekūdeņos konstatētais V saturs - no 0,05 - 0,20 mg/l, bet šo notekūdeņu tiešo izgālsnējumu sausnē: 40 - 50 mg/kg.

Visaugstākās vanādijs koncentrācijas atradām akmeņogļu pelnos - 56 mg/kg, salīdzinoši augstas arī koka pelnos - 33 mg/kg. Izmantojot šādus pelnus augšņu mēslošanai regulāri un palielinātos daudzumos (piemājas dārziņos), iespējama vanādijs akumulēšanās un tā toksiskuma izpausmes.

## 5. ALVA.

Iegūtie rezultāti par alvas saturu dažādos objektos sakopoti 37. tabulā.

Alvas saturu augsnēs, tāpat kā pārējiem smagajiem metāliem, noteicām I n HCl izvilkumā. Šajā izvilkumā pēc mūsu novērojumiem ekstrahējas aptuveni 10 - 40% no alvas kopsatura, galvenokārt tās aktīvākā daļa.

Dažādās tīrumu un pļavu augsnēs konstatētais alvas saturs ir robežās no 0,70 līdz 3,00 mg/l. Arī šim smagajam metālam, līdzīgi kā vanādijs, vērojama tendence tiešai sakarībai starp alvas saturu un augsnes mehānisko sastāvu. Literatūrā norādītā alvas kritiskā robežkoncentrācija augsnēs ir 50 mg/kg, kas

37. tabula

Alvas saturs dažādos objektos

Analizētais paraugs	Sn saturs	Analizētais paraugs	Sn saturs
<u>Augsnes(I n HCl izv.)</u> mg/l		<u>Rūpniecības un saim-</u>	mg/kg
Velēnu podzolētās smilts un mālsmilts augšnes	0,7-2,0	<u>nieciskie atkritumi</u>	
Velēnu podzolētās un karbonātu smilšmāla un māla augšnes	1,7-3,0	Slokas CPK atkritumu komposts:	
		I n HCl izv.	2,4
		kopsaturs	14,0
<u>Augi un lopbarība</u> mg/kg		Slokas attīrīšanas iekārtu dūņas:	
Labību graudi	0,8-2,4	I n HCl izv.	3,0
Piņņu lapas tīrumos un pļavās	0,2-1,3	kopsaturs	24,0
Piņņu lapas autoceļu un dzelzceļa tuvumā	1,5-2,5	Klieva ezera dibena nogulumi	1,6
Skuju milti	0,8	<u>Ūdens</u> mg/l	
Piedevas mājputniem	6,0-12,0	Klieva ezers	0,022
Lopbarības piedevas:		Tepera ezers	0,020
fosforģipsis	20,2	Salaspils ūdensvads	0,040
krits	1,5		
precipitāts	40,0		
<u>Pārtikas produkti</u> mg/kg			
Piena pulveris	0,64		
Olu pulveris	0,80		
Liellopu gaļas sausne	0,40		
Valzivs gaļas konservi	0,19		
Liellopu gaļas konservi (alvotā kārbā)	19,00		
Ziedputekšņi	0,72		

acīmredzot, attiecas uz Sn kopsaturu. Ja alvas šķīdība I n HCl augsnes izvilkumā sastādītu tikai 10%, tad arī šādā gadījumā konstatētie Sn daudzumi Latvijas augsnēs bīstamu situāciju piesārņojuma ziņā izraisīt nevar.

Augos un lopbarības līdzekļos atrastās alvas koncentrācijas ir robežās no 0,1 līdz 2,4 mg/kg sausnes. Pat pieneņu virszemes daļu paraugā, kurš audzis ar citiem smagajiem metāliem (Pb, Cd, Cu u.c.) piesārņotā augsnē Salaspils dzelzceļa stigas tiešā tuvumā, Sn saturs nepārsniedz 2,5 mg/kg. Tādas pat un lielākas alvas koncentrācijas konstatētas dažādās lopbarības piedevās (skuju miltos, premiksos u.c.) - 0,8 līdz 40 mg/kg. Tā kā alvas kritiskās koncentrācijas lopbarībā literatūrā nav sastopamas, tad vērtējumam izmantojām dažus esošos norādījumus par tās saturu šādos objektos dažādās valstīs. Tā, Rietumvalstīs dažādu zāļu sienā konstatētais alvas saturs bijis 0,2 - 1,9 mg/kg, kas ļoti tuvs tam, kādu noteicām Latvijā iegūtos siena paraugos. Sastopami arī norādījumi, ka alvas saturs 60 mg/kg sausnes izraisījis negatīvas parādības (77).

Pārtikas produktos (galvenokārt dzīvnieku izcelsmes) alvas saturs ir 0,19 - 0,80 mg/kg. Tikai liellopu gaļas konservos, kas glabājušies alvota skārda traukā, konstatējām Sn saturu 19 mg/kg. Kritiskā koncentrācija konservos pēc Latvijas pagaidu normatīviem - 200 mg/kg. Šī smagā metāla robežkoncentrāciju normatīvus pārtikas produktiem (izņemot konserviem) literatūrā neatradām. Ir sastopami tikai dati par alvas saturu. Tā labību graudos (ASV) Sn saturs svārstījies no 1,0 - 7,9 (vidēji 2,9) mg/kg, citos pārtikas augos turpretī tikai no 0,04 - 0,1 mg/kg. Tā kā alva pieskaitāma pie fizioloģiski mazaktīviem elementiem, tad pārtikas līdzekļos konstatētie Sn daudzumi bīstamas situācijas izraisīt nevar.

Mūsu analizētajos divu ezeru ūdeņos, alvas saturs sastādīja 0,020 - 0,022 mg/l, bet Salaspils ūdensvada ūdenī - 0,040 mg/l.

Celulozes rūpniecības (Slokas) atkritumu kompostā, Salaspils un Slokas notekūdeņu attīrīšanas iekārtu nosēddūņās konstatētais alvas kopsaturs ir robežās no 14 līdz 63 mg/kg. Šajos pašos paraugos I n HCl šķīstošie Sn daudzumi ir krietni zemāki - 2,4 līdz 3,0 mg/l. Konstatētajā starpībā, protams, zināma loma ir arī rezultātu izteiksmei - atšķirības uz svara un tilpuma vienībām. Tomēr kā galvenais starpības faktors minama mazšķīstošu alvas organisko savienojumu veidošanās. Uz iegūto datu pamata secināms, ka alvas saturs atkritumproduktos ir salīdzinoši zems un, lietojot šos materiālus auglības celšanai, nav iespējams augsni piesārņot ar šo smago metālu.

### III. S M A G O M E T Ā L U U N B I O Ģ Ē N O E L E M E N T U S A V S T A R P Ē J Ā I E T E K M E A U G U M I N E R Ā L Ā S B A R O Š A N Ā S P R O C E S Ā

Vides objektu, t. sk. arī augšņu piesārņošanu ar smagajiem metāliem izraisa galvenokārt rūpnieciskie jeb tehnogēnie procesi, transports, kā arī komunālā saimniecība. Arvien asāk izvirzās jautājums par smago metālu saturošu atkritumproduktu un notekūdeņu dūņu utilizācijas iespējami ekonomiskāku un videi nekaitīgāku realizāciju. Vides piesārņojuma ar smagajiem metāliem bīstamo seku mazināšanai izstrādāti un praksē tiek izmantoti dažādi paņēmieni, kuru raksturojumu devām literatūras apskata nodaļā. Tomēr izstrādāto paņēmieni skaitā praktiski nav tādu, kuros būtu izmantotas biogēno un balasta elementu uzņemšanas likumsakarības augos, to minerālās barošanās procesā. Ļoti maz arī praktiski izmantojamu datu par smago metālu un citu elementu antagonisma vai sinerģisma parādību sakarībām. Abu augšminēto pro-

cesu izmantošana smago metālu piesārņojuma kaitīgo seku mazināšanā var dot visai efektīvu ieguldījumu. Šo darba hipotēzi arī izvirzījām to mūsu pētījumu pamatā, kuros skaidrojām smago metālu un biogēno elementu savstarpējo ietekmi augu minerālās barošanās procesā.

## I. PIESĀRŅOJUMA AR SMAGAJIEM METĀLIEM IETEKME UZ SALĀTU PRODUKTIVITĀTI.

Problēmas risināšanai iekārtojām 8 veģetācijas izmēģinājumus ar indikatoraugu- salātiem inertā kvarca smilšu substrātā.

Izvēloties pētāmo smago metālu koncentrācijas inertajam substrātam, centāmies radīt nelielu vai vidēju toksisku ietekmi, kad augu attīstība nav krasi traucēta. Ļoti krāsas kāda negatīvā faktora ietekmes apstākļos, kad augs augšana ir niecīga vai praktiski apstājas, elementu uzņemšanas likumsakarības, kā par to liecina literatūras dati (90), ir stipri izmainītas vai pat pilnīgi pretējas. Vairumā izmēģinājumu, kā to liecina 38. tabulas dati, šo noteikumu mums arī izdevās realizēt.

5. izmēģinājumā, ar niķeļa koncentrāciju substrātā 7 mg/l, augu augšana bija palēlināta, to lapas hlorotiskas un atsevišķu augu prūducētajā masā bija vērojamas jūtamas atšķirības. Tādēļ eksperimentu ar niķeli veicām arī samazinot tā koncentrāciju substrātā - 3 mg/l.

Smago metālu - svina, dzīvsudraba, vanādijs un niķeļa klātbūtne substrātā, 38. tabulā norādītajās koncentrācijās, visos gadījumos izraisīja salātu produktivitātes samazināšanos par 6,0 - 35,1%. Turpretī alvas koncentrācija substrātā 25 mg/l, salātu produktivitāti nevis samazināja, kā tas bija gaidāms, bet gan palielināja par 14,6%. Arī atkārtojot eksperimentus ar Sn, salātu raža ar šī elementa koncentrācijām substrātā 5 - 20 mg/l

38. tabula

Smago metālu ietekme uz salātu produktivitāti

Izmē- ginā- juma	Varianta Nr.	Smagais metāls, tā konc. mg/l	Salātu sausa masa I trau- kā, g	Produktivitātes izmaiņas	
				$\pm$ g (izmēginājuma vismazākā bū- tiskā starpī- ba)	$\pm$ % (izmēgināju- ma vismazākā būtiskā star- pība)
I.	I <sup>1</sup>	-	3,42 $\pm$ 0,18	-	-
	2 <sup>1</sup>	Pb - 150	3,12 $\pm$ 0,29	- 0,30 ( $\pm$ 0,18 )	- 8,8 ( $\pm$ 5,4 )
2.	I	-	2,46 $\pm$ 0,13	-	-
	2	Hg - 4	1,94 $\pm$ 0,14	- 0,52 ( $\pm$ 0,14 )	- 20,7 ( $\pm$ 5,7 )
3.	I	-	2,46 $\pm$ 0,13	-	-
	2	V - I	1,95 $\pm$ 0,26	- 0,51 ( $\pm$ 0,15 )	- 20,7 ( $\pm$ 6,1 )
4.	I	-	2,46 $\pm$ 0,13	-	-
	2	Sn - 25	2,82 $\pm$ 0,16	+ 0,36 ( $\pm$ 0,18 )	+ 14,6 ( $\pm$ 7,3 )
5.	I	-	2,50 $\pm$ 0,10	-	-
	2	Ni - 7	1,85 $\pm$ 0,23	- 0,65 ( $\pm$ 0,16 )	- 26,0 ( $\pm$ 6,4 )
6.	I	-	2,91 $\pm$ 0,08	-	-
	2	Ni - 3	2,73 $\pm$ 0,08	- 0,18 ( $\pm$ 0,10 )	- 6,0 ( $\pm$ 3,4 )
7.	I	-	2,82 $\pm$ 0,18	-	-
	2	V - 2	2,31 $\pm$ 0,10	- 0,51 ( $\pm$ 0,09 )	- 18,1 ( $\pm$ 3,4 )

38.tabulas turpinājums

I	2	3	4	5	6
8.	I	-	2,82 ± 0,18	-	-
	2	Hg- 8	1,83 ± 0,08	- 0,99 (+ 0,09 )	- 35,1 (+ 3,3 )

- \* - visi biogēnie elementi optimālās koncentrācijās  
 \*\* - visi biogēnie elementi optimālās koncentrācijās + smagais metāls

palielinājās par 18%. Tikai alvas koncentrācijai substrātā sasniedzot 100 mg/l salātu raža par 10% samazinājās. Konstatēta pozitīvā nelielu Sn koncentrāciju ietekme uz salātu produktivitāti izraisa domu par šī elementa mikro daudzumu fizioloģisku nepieciešamību augiem, vai vismaz augšanu stimulējošu ietekmi. Šis parādības noskaidrošanai, protams, nepieciešami detalizēti pētījumi.

Salīdzinot pētāmo smago metālu negatīvo ietekmi uz salātu produktivitāti, tie iedalāmi 2 grupās. Pirmajai grupai pieskaitāmi - vanādijs, niķelis un dzīvsudrabs, kuru pat ļoti nelielas koncentrācijas (I - 8 mg/l) substrātā izraisa negatīvas sekas. Otrajai grupai pieskaitāmie smagie metāli - alva un svins. Šo mazaktīvo smago metālu visai augstas koncentrācijas (100 - 150 mg/l) krasi toksisku ietekmi nav uzrādījušas.

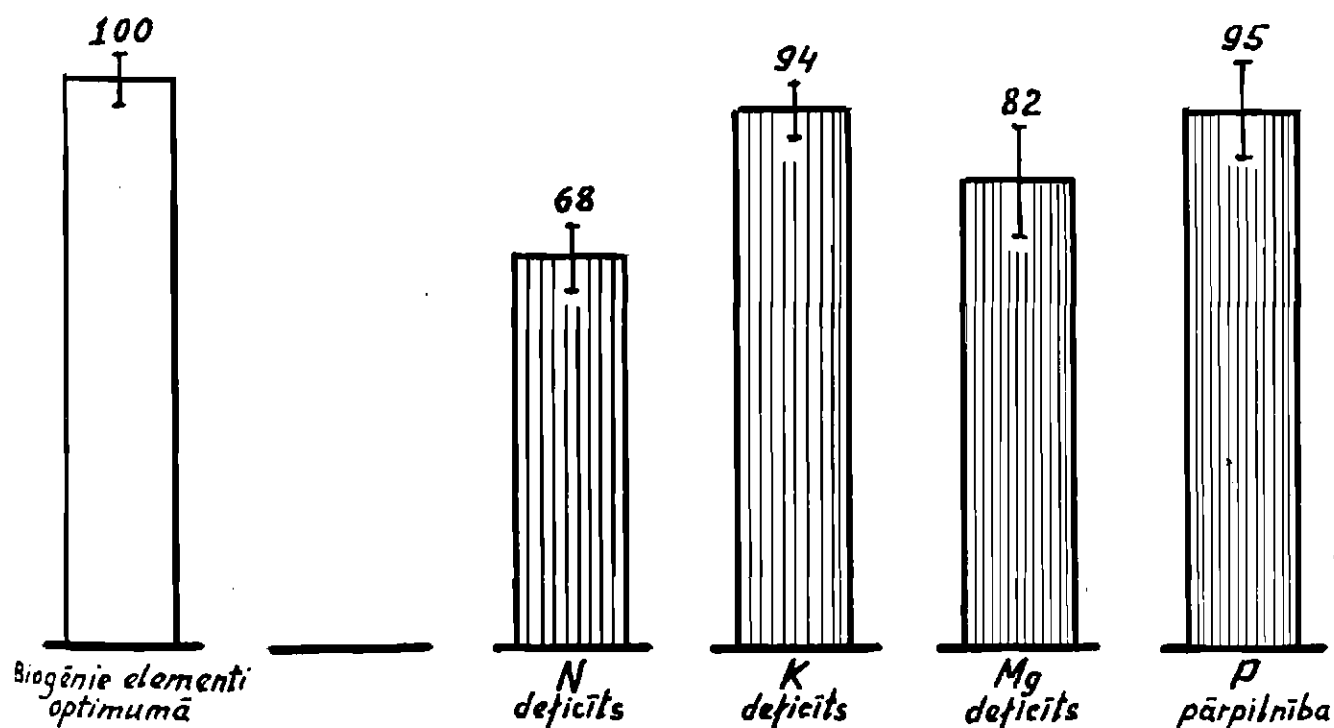
Smago metālu ietekmi uz salātu produktivitāti un ķīmisko sastāvu pētījām ne tikai biogēno elementu tuvināti optimālās koncentrācijās, bet arī makroelementu ( N, P, K, Mg ) disbalansa apstākļos. Lauksaimnieciskās ražošanas praksē kā tas konstatēts mūsu laboratorijas iepriekšējo gadu pētījumos (86), tīrumu un pļavu augsnēs bieži sastopams slāpekļa, kālija un arī magnija deficīts un fosfora pārpilnība. Šādus makroelementu disbalansa



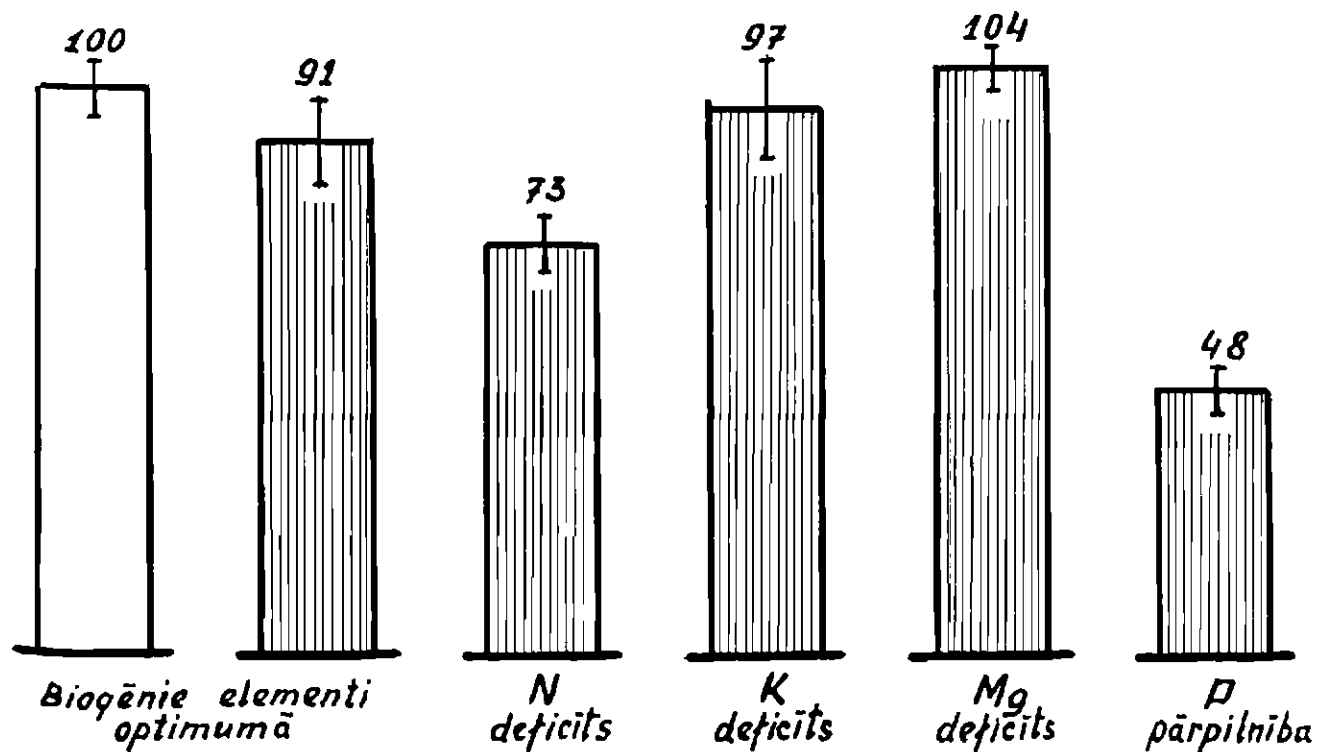
apstākļus radījām arī visu mūsu ierīkoto izmēģinājumu atbilstošos variantos. Lai slāpekļa, kālija, magnija deficīts vai fosfora pārpilnība vienlaicīgi ar pētāmo smago metālu ietekmi neizraisītu krasi negatīvu iespaidu uz salātu augšanu un attīstību, izvēlējāmies šādas elementu koncentrācijas: N - 60, K - 50, Mg - 15, P - 400 mg/l. Speciālā izmēģinājumā, izvēlēto makroelementu disbalansa koncentrāciju pārbaudei, konstatētās salātu produktivitātes izmaiņas attēlotas 2. zīmējumā (pielikuma I. tabula).

No iegūtajiem datiem secināms, ka viskrasāko negatīvo ietekmi uz salātu produktivitāti izraisījis slāpekļa deficīts - salātu raža samazinājusies par 32%. Mazākā mērā - par 18% augu produktivitāte kritusies pie magnija deficīta, niecīgā mērā salātu ražu ietekmējis izvēlētais kālija deficīts kā arī fosfora pārpilnība - produktivitāte samazinājusies tikai par 5 - 6%, kas ir izmēģinājuma kļūdas robežās. Šeit gan jāatzīmē, ka pētījumu cikla sākumā - izmēģinājumā ar svinu - fosfora pārpilnības variantā tā koncentrācija bija 600 mg/l. Šī P koncentrācija substrātā, salātu ražu samazināja visai krasi (par 36%), tādēļ turpmākajos izmēģinājumos fosfora koncentrāciju samazinājām līdz 400 mg/l.

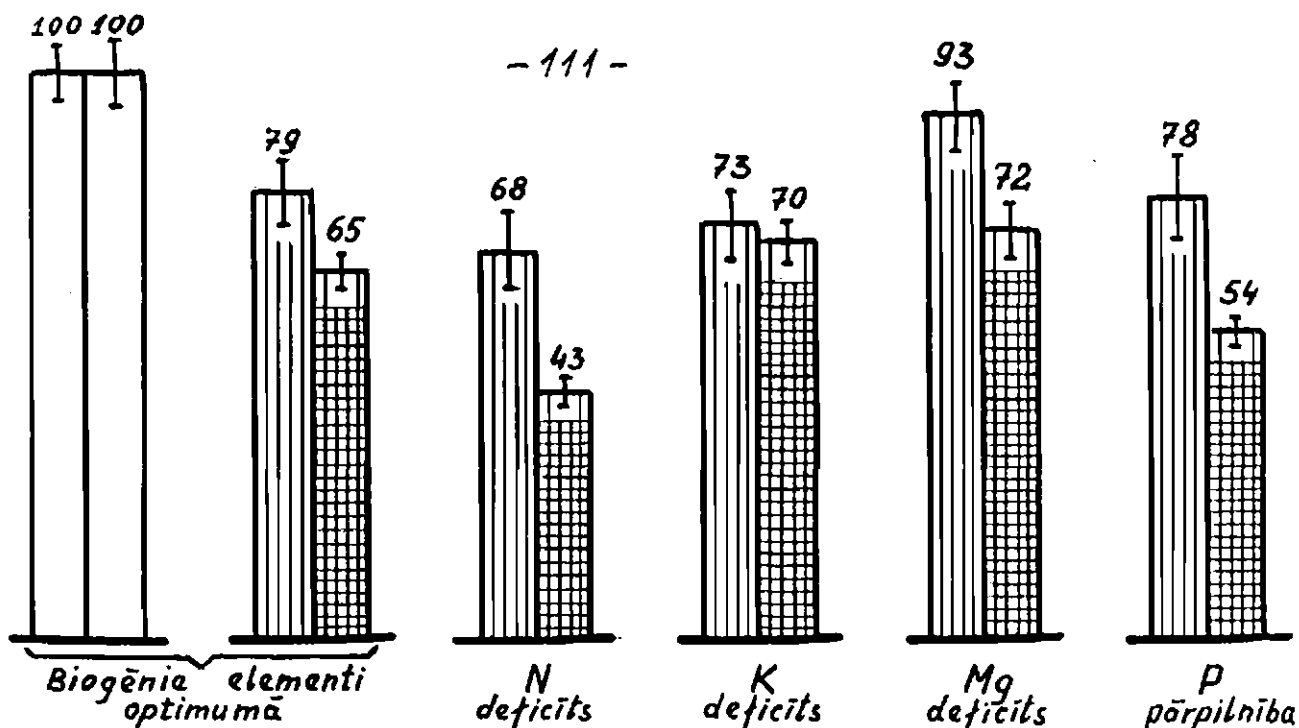
Izmēģinājumos iegūtie salātu produktivitātes dati sakopoti pielikuma 2. - 9. tabulās, kā arī grafiski attēloti 3. - 7. zīmējumos. Teorētiski, vienlaicīgi iedarbojoties diviem nelabvēlīgiem faktoriem - smagajam metālam un biogēno makroelementu disbalansam, to negatīvajai ietekmei jāsummējas un jāatspoguļojas produktivitātes izmaiņās. Šis sakarības vērtējumam sastādījām 39. tabulu, kurā dots teorētiskā rādītāja (smagā metāla un attiecīgā makroelementa disbalansa atsevišķās ietekmes summējums) salīdzinājums ar faktisko produktivitātes rādītāju, kāds konstatēts pie abu faktoru vienlaicīgas ietekmes.





2. zīm. Salātu produktivitāte (%) makroelementu disbalansa apstākļos

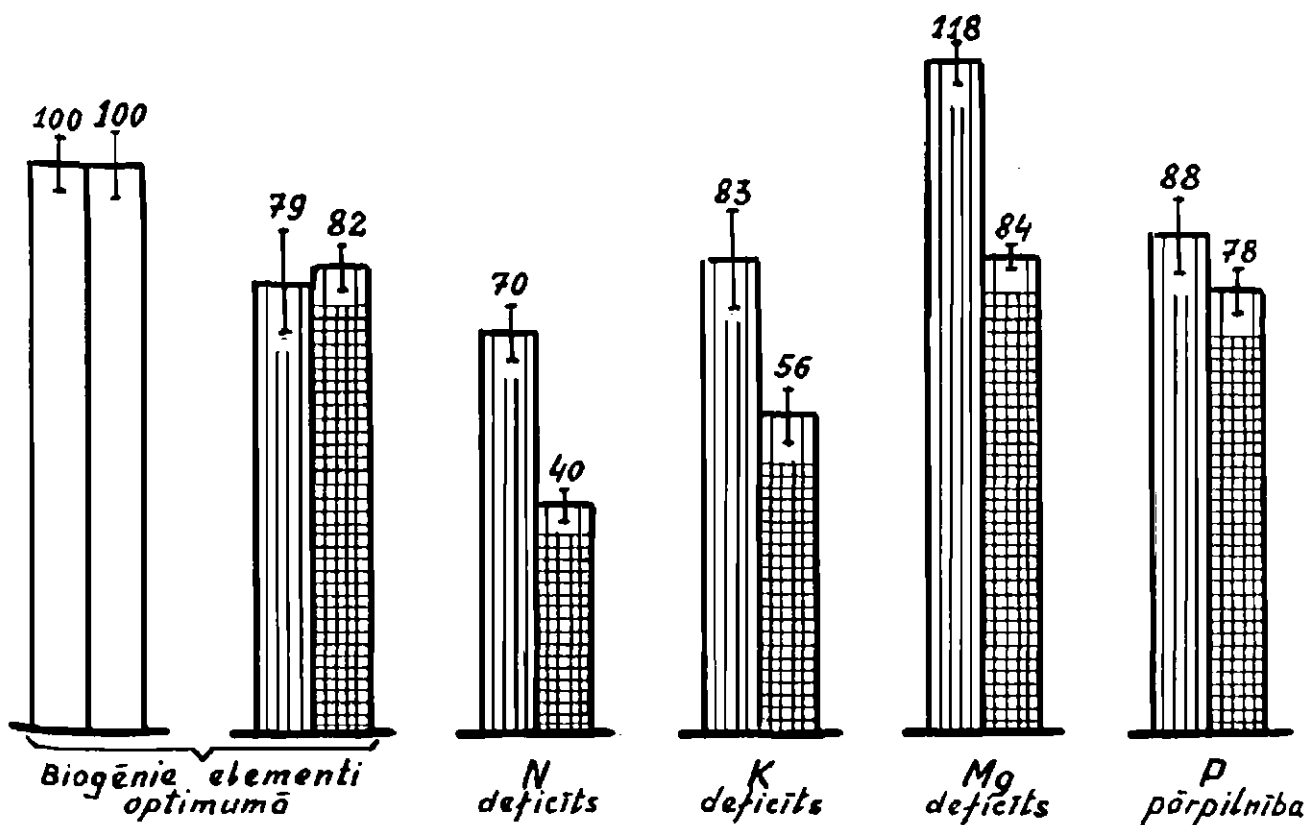




3. zīm. Svina ietekme uz salātu produktivitāti (%) barošanās optimālos un makroelementu disbalansa apstākļos



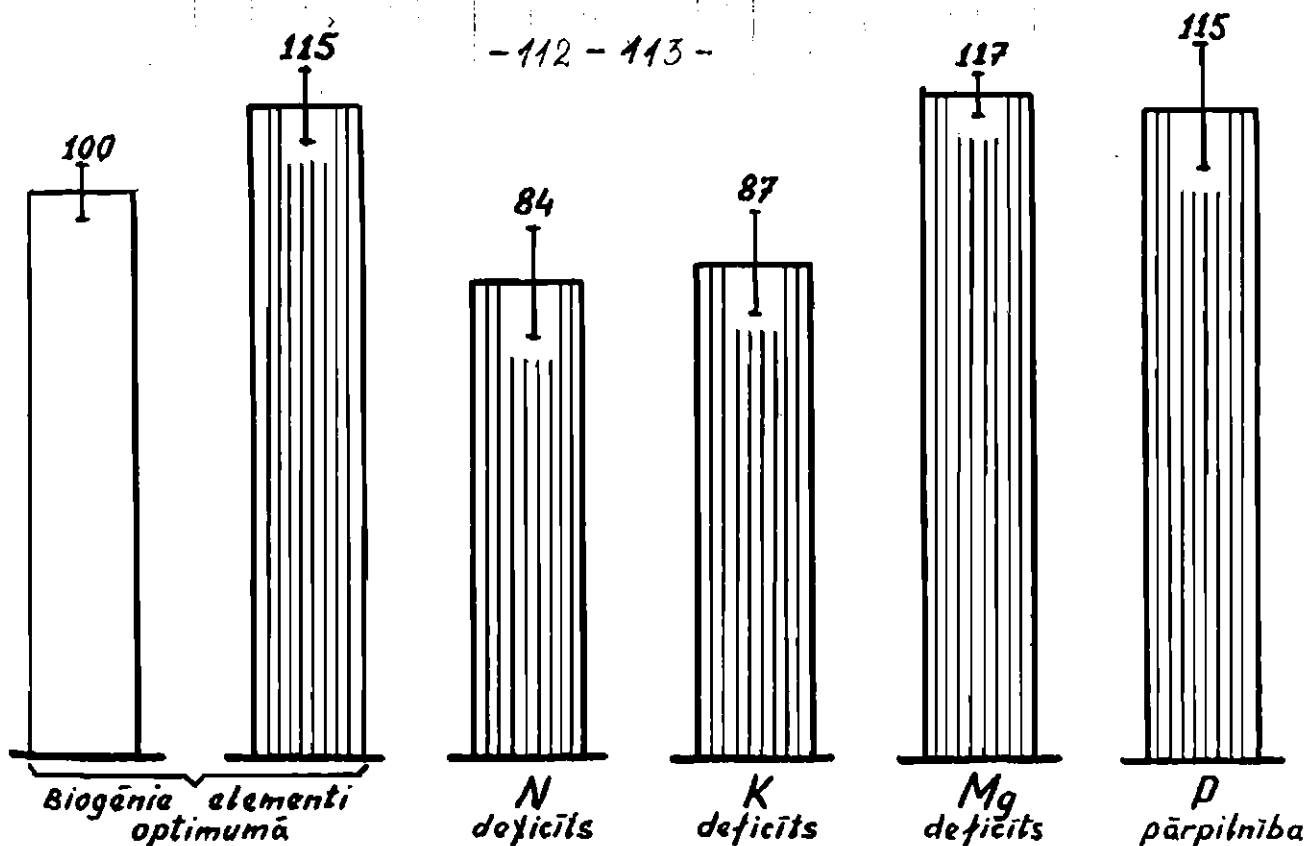
 - Hg koncentrācija substratā 4 mg/l (2. izmēg.)  
 - Hg koncentrācija substratā 8 mg/l (7. izmēg.)

4. zīm. Dzīvsudraba ietekme uz salātu produktivitāti (%) barošanās optimālos un makroelementu disbalansa apstākļos

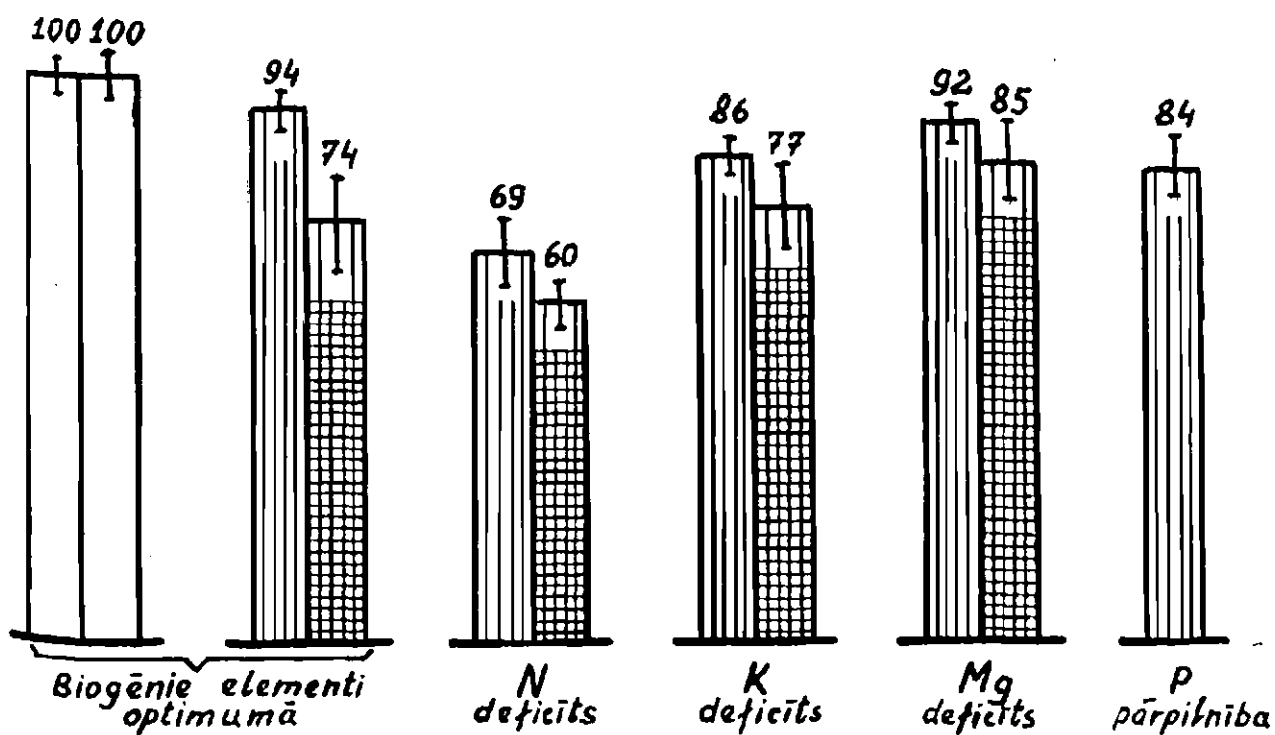




 - V koncentrācija substratā 1 mg/l (3. izmēg.)  
 - V koncentrācija substratā 2 mg/l (8. izmēg.)

5. zīm. Vonōdija ietekme uz salātu produktivitāti (%) barošanās optimālos un makroelementu disbalansa apstākļos



6.zīm. Alvas ietekme uz salātu produktivitāti (%) barošanās optimālos un makroelementu disbalansa apstākļos



 - Ni koncentrācija substratā 3 mg/l (6. izmēģ.)  
 - Ni koncentrācija substratā 7 mg/l (5. izmēģ.)

7.zīm. Nikela ietekme uz salātu produktivitāti (%) barošanās optimālos un mikroelementu disbalansa apstākļos

39. tabula

Smagā metāla un makroelementa disbalansa ietekmju summas  
(teorētiskā) un vienlaicīgas ietekmes(faktiskā) rādītāju  
salīdzinājums, %

Izmēģinājuma Nr.	Smagais metāls, tā konc. mg/l	Disbalansa makroelements un tā koncentrācija, mg/l							
		N-60		K-50		Mg-15		P-400	
		Produktivitātes rādītājs							
		teorēt.	fakt.	teorēt.	fakt.	teorēt.	fakt.	teorēt.	fakt.
1.	Pb - 150	- 41	- 27	- 15	- 3	- 27	+ 4	-	-
2.	Hg - 4	- 53	- 32	- 27	- 27	- 39	- 7	- 26	- 22
3.	Hg - 8	- 67	- 67	- 41	- 30	- 53	- 28	- 40	- 46
4.	V - 1	- 53	- 30	- 27	- 17	- 39	+ 18	- 26	- 12
5.	V - 2	- 50	- 60	- 24	- 44	- 36	- 16	- 23	- 22
6.	Sn - 25	- 17	- 16	- 21	- 13	- 3	+ 17	+ 10	+ 15
7.	Ni - 7	- 58	- 40	- 32	- 23	- 44	- 15	- 32	- 46
8.	Ni - 3	- 38	- 31	- 12	- 14	- 24	- 8	- 11	- 16

Iegūtie dati rāda, ka 10 gadījumos no 30 abi salīdzināmie rādītāji ir pietieciņi vienādi, vai arī to atšķirības ir ļoti mazas - nebūtiskas. Tādējādi 1/3 no eksperimentos iegūtajiem datiem par salātu produktivitātes izmaiņām smagā metāla un biogēnā elementa disbalansa atsevišķas ietekmes summējums vienāds ar šo faktoru vienlaicīgas ietekmes faktisko rādītāju.

Trijos gadījumos(7. un 8. izmēģinājumos) konstatēta smagā metāla un biogēnā elementa disbalansa vienlaicīgas kopietekmes pastiprināšanās, salīdzinājumā ar abu negatīvo faktoru atsevišķās ietekmes summu. Tā piemēram, izmēģinājumā ar vanādiju(V - 2 mg/l) N deficīta variantā teorētiskajam salātu produktivitātes kritumam jābūt 50%, bet faktiskais ir 60%, K deficīta variantā

atbilstoši - 24 un 44%. Šajos gadījumos abu faktoru kopietekmei raksturīga pastiprināšanās tendence.

Vairumā pārējo gadījumu faktiskais salātu produktivitātes izmaiņu rādītājs salīdzinājumā ar teorētisko raksturojas ar nedaudz vai pat krasi zemāku negatīvās ietekmes pakāpi. Sevišķi izteikti šī atšķirība izpaužas smago metālu un magnija nepietiekamības vienlaicīgā ietekmē. Tā, piemēram, izmēģinājumā ar vanādija koncentrāciju substrātā 1 mg/l (5. zīmējums), salātu produktivitāte 5. variantā (Mg - I5) nav vis samazinājusies par 39%, kā tas izriet no smagā metāla un magnija deficīta atsevišķas iedarbības, bet gan pieaugusi par 18%. Analogas sakarības magnija deficīta variantos konstatētas arī izmēģinājumā ar svinu (3. zīmējums), dzīvsudrabu - Hg 4 mg/l (4. zīmējums) un alvu. Kā daļēji šī fakta izskaidrojumu varētu minēt nelielas magnija rezerves (145 mg/l) vizlu piemaisījumos izmantotajā inertajā kvarca smilšu substrātā. Augu vegetācijas periodā nelabvēlīgos (smagā metāla klātbūtne) augšanas apstākļos šie magnija nešķīstošie savienojumi sakņu sistēmas ietekmē varēja daļēji noārdīties un tādējādi segt magnija iztrūkumu.

Galvenais konstatēto atšķirību cēlonis, mūsaprāt, tomēr ir auga organisma aktīvā pretdarbība nelabvēlīgo faktoru ietekmei. Tā kā visu augšanas faktoru - apgaismojuma, temperatūras, mitruma - parametri vegetācijas izmēģinājumos tika regulēti un praktiski neatšķirās, bet mainījās tikai elementu saturs substrātā, tad augu minerālās barošanās atšķirībās un paša smagā metāla koncentrācijā salātos arī meklējamas auga eksistences kopējās izpausmes - produktivitātes izmaiņu cēloņi. Mūsu pētījumu rezultāti šajā jomā atspoguļoti nākamajā nodaļā.

## 2. PIESĀRŅŪMA AR SMAGAJIEM METALIEM IETEKME UZ SALĀTU ĶĪMISKO SASTĀVU.

Lai raksturotu salātu ķīmiskā sastāva izmaiņas, visos veģetācijas izmēģinājumos iegūtajos augu paraugos noteicām attiecīgo smago metālu un biogēno makro- un mikroelementu saturu.

Iegūtie rezultāti par smago metālu saturu salātu virszemes daļās sakopoti 40. tabulā. No tabulā ievietotajiem datiem redzams, ka visos variantos ar svina, dzīvsudraba un niķeļa piesārņojumu substrātā, šo smago metālu saturs salātu virszemes daļās ievērojami pieaudzis: izmēģinājumā ar Pb - 17 līdz 50 reizes, Hg - 50 līdz 1000 reizes, ar Ni - 13 līdz 112 reizes. Turpretī variantos ar vanādija un alvas piesārņojumu substrātā, šo smago metālu akumulācija salātu virszemes daļās visai neliela - izmēģinājumā ar V koncentrāciju substrātā 2 mg/l - 1,5 līdz 4 reizes, izmēģinājumā ar Sn - 1,3 līdz 2,1 reizes palielinājies šo elementu saturs augos. Jāatzīmē, ka smago metālu saturs krasī palielinās arī salātu saknēs, kas liecina par šī auga orgāna kā fizioloģiski aktīvas barjeras lomu. Tā, piemēram, eksperimentā ar alvas koncentrāciju substrātā 100 mg/l, salātu virszemes daļās saturēja Sn - 4 mg/kg, turpretī saknes - 400 mg/kg, ar vanādija koncentrāciju substrātā 2 mg/l, salātu virszemes daļās saturēja V - 4,5 mg/kg, bet saknes - 175 mg/kg.

Izmēģinājumu variantos, kuru substrātā līdztekus piesārņojumam vienlaicīgi eksistēja arī slāpekļa, kālija, magnija deficīts vai fosfora pārpilnība, smago metālu saturs salātos variēja plašās robežās. Tā piemēram, salīdzinājumā ar 2. variantu (smagā metāla piesārņojums uz visu biogēno elementu optimāla fona), slāpekļa deficīts izraisījis Pb un Ni satura samazināšanos, bet V satura palielināšanos, fosfora pārpilnībā samazinājies Pb un Sn saturs, bet palielinājies Ni saturs.

## Smago metālu saturs salātos, mg/kg

Nr. Varianta apzīmējums	Izmēģinājuma Nr. un smagā metāla koncentrācija, mg/l substrāta							
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7	Nr. 8
	Pb <sub>150</sub>	Hg <sub>4</sub>	V <sub>1</sub>	Sn <sub>25</sub>	Ni <sub>7</sub>	Ni <sub>3</sub>	V <sub>2</sub>	Hg <sub>8</sub>
1. Kontrole	0,6	0,012	1,8	1,5	1,5	2,1	2,0	0,010
2. Kontrole + smagais metāls	19	1,50	2,0	3,0	124	36	4,5	8,00
3. N deficīts + smagais metāls	10	1,84	3,0	2,4	84	28	6,6	8,00
3. K deficīts + smagais metāls	30	0,60	2,0	3,0	101	45	8,1	4,00
4. Mg deficīts + smagais metāls	25	1,00	3,3	3,2	97	46	4,5	10,00
6. P pārpilnība + smagais metāls	5	1,60	3,3	2,0	168	78	3,0	9,00



Kopumā no 32 makroelementu disbalansa gadījumiem, 16 gadījumos smagā metāla saturs salātu virszemes daļās pieaudzis, bet 12 gadījumos samazinājies.

Konstatētās sakarības par smagā metāla saturu salātos piesārņojuma apstākļos un šīs kultūras produktivitātes izmaiņām dod pamatu orientējošam secinājumam par to, ka piesārņojuma negatīvo sekū novēršanai mērķtiecīgi un efektīvi vispirms optimizēt augu minerālās barošanās procesu.

Rezultāti par biogēno makro- un mikroelementu saturu izmēģinājumu augu paraugos (salātu virszemes daļās) sakopoti pielikumā 10. - 18. tabulās. Lai iespējami uzskatāmāk raksturotu substrāta piesārņojuma ar smagajiem metāliem ietekmi uz biogēno elementu satura izmaiņām salātos, to absolūtos koncentrāciju rādītājus izteicām relatīvos lielumos - %. Pārrēķinos par izejas lielumu - 100% - pieņemām elementu saturu kontroles variantā (Nr. 1 un 1<sup>a</sup>), ar to salīdzinājām: 1) 2. variantu - smagais metāls uz visu biogēno elementu optimāla fona un 2) vidējos datus no 2+3+4+5+6 variantiem - smagais metāls uz kāda makroelementa disbalansa fona. 2., 3. un 4. izmēģinājumos, kurus veicām vienlaicīgi ar 9. izmēģinājumu - tikai pašu makroelementu disbalansa ietekmes konstatēšanai (pielikuma 18. tabula), 2. salīdzinājumā izmantojām vidējos lielumus no makroelementu disbalansa variantiem ar (2, 3, 4, 5, 6) un bez (1<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup>, 4<sup>a</sup>, 5<sup>a</sup>, 6<sup>a</sup>) smagā metāla. Aprēķinātie relatīvie koncentrāciju rādītāji doti 41., 42. un 43. tabulās. No tabulās ievietotajiem datiem redzams, ka biogēno makro- un mikroelementu koncentrāciju izmaiņas salātos, piesārņojuma ar smagajiem metāliem ietekmē, ir visai raksturīgas, krasi izteiktas un vairumā gadījumu ļoti tuvas abos salīdzinājumos.

Vērtējot pēc visu 12 analizēto biogēno elementu vidējās koncentrācijas, piesārņojums ar svīnu (Pb - 150), niķeli (Ni - 3 un

4I. tabula

Pb un Ni ietekme uz biogēno elementu saturu salātos, %

Izmēģi- nājuma Nr.	Smagā metāla konc. mg/l	Salīdzinājuma varianti*	N	P	K	Ca	Mg	S	Fe	Cu	Zn	Mn	Mo	B	I2 ele- mentu vid. konc. %	Elem.sk. novirzēm. no kontr. (100%) ± 15%
I	Pb- I50	2 : I	92	79	I04	I09	I02	94	I20	92	75	II0	75	I00	96	-3 + I
		Vidējais no (2+3+4+5+6):I	84	8I	94	II2	96	II2	I03	86	70	97	65	I23		-4 + I
		Vidēji	88	80	99	II0	99	I03	II2	89	73	I04	70	II2	95	-3 + 0
5	Ni- 7	2 : I	79	66	88	I5I	I2I	I58	II8	58	6I	84	I00	II7	99	-5 + 5
		Vidējais no (2+3+4+5) :I	62	56	69	I43	87	I37	I23	40	48	64	I36	I08		-6 + 4
		Vidēji	7I	6I	79	I47	I04	I48	I2I	49	55	74	II8	II3	95	-6 + 4
6	Ni- 3	2 : I	88	I04	I04	II0	I00	I25	97	83	II7	I04	78	8I	99	-3 + 2
		Vidējais no (2+3+4+5+6):I	I03	I00	I00	II9	I02	I56	I38	85	I29	I27	87	84		-2 + 5
		Vidēji	96	I02	I02	II5	I0I	I4I	II8	84	I23	II6	83	83	I05	-3 + 5

\* - I - kontrole, 2 - kontrole + smagais metāls, 3,4,5,6 - viena makroelementa(N,P,K,Mg) disbalanss, pārējie biogēnie elementi optimumā + smagais metāls.

## Hg ietekme uz biogēno elementu saturu salātos, %

Izmē- ģinā- juma Nr.	Smagā metāla konc. mg/l	Salīdzī- nājuma varianti*														I2 ele- mentu vid. konc.	Elem. skaits novirzēm no kontr.(100%) ± 15%	
			N	P	K	Ca	Mg	S	Fe	Cu	Zn	Mn	Mo	B				
2	Hg- 4	2 : I <sup>a</sup>	129	103	111	103	105	112	109	96	114	91	50	127	102	- 1	+ 2	
		Vidējais no (2+3+4+5+6)	121	96	102	93	89	107	103	86	92	76	65	123		- 2	+ 2	
		Vidējais no (I <sup>a</sup> +3 <sup>a</sup> +4 <sup>a</sup> +5 <sup>a</sup> +6 <sup>a</sup> )																
		Vidēji	125	100	107	98	97	110	106	91	103	84	58	125	100	- 2	+ 2	
8	Hg- 8	2 : I	98	81	87	52	58	71	56	82	61	34	51	90	68	- 9	+ 0	
		Vidējais no (2+3+4+5+6):I	96	69	79	48	52	70	56	94	60	37	68	78		- 10	+ 0	
		Vidēji	97	75	83	50	55	71	56	88	61	36	50	84	68	- 10	+ 0	

\* : I - un I<sup>a</sup> - kontrole (visi biogēnie elementi optimālās koncentrācijās),

2 - kontrole + smagais metāls, 3,4,5,6 - viena makroelementa (N,P,K,Mg) disbalanss, pārējie biogēnie elementi optimumā + smagais metāls, 3<sup>a</sup>,4<sup>a</sup>,5<sup>a</sup>,6<sup>a</sup> - viena makroelementa (N,P,K,Mg) disbalanss, pārējie biogēnie elementi optimumā.

## V un Sn ietekme uz biogēno elementu saturu salātos, %

Izmē- ģinā- juma Nr.	Smagā metāla konc. mg/l	Salīdzī- nājuma varianti <sup>π</sup>	N	P	K	Ca	Mg	S	Fe	Cu	Zn	Mn	Mo	B	I2 ele- mentu vid. konc.	Elem. skaits novirzēm no kontr. (100%) ± 15%
7	V- 2	2 : I	118	109	112	109	120	119	73	129	89	64	114	170	111	- 2 + 5
		(2+3+4+5+6):I	127	105	110	116	122	124	80	134	99	74	158	158		- 2 + 7
		Vidēji	123	107	111	113	121	122	77	132	94	69	118	164	113	- 2 + 6
3	V- I	2 : I <sup>a</sup>	132	123	115	123	121	124	115	104	114	109	125	136	119	- 0 + 9
		vid.no(2+3+4+5+ 6): vid. no (I <sup>a</sup> +3 <sup>a</sup> +4 <sup>a</sup> +5 <sup>a</sup> +6 <sup>a</sup> )	114	103	95	110	98	100	105	97	103	101	148	132		- 0 + 2
		Vidēji	123	113	105	117	110	112	110	101	109	105	137	134	115	- 0 + 4
4	Sn- 25	2 : I <sup>a</sup>	104	80	89	113	100	88	109	83	78	94	100	100	94	- 3 + 0
		vid.no(2+3+4+5+ 6): vid. no (I <sup>a</sup> +2 <sup>a</sup> +4 <sup>a</sup> +5 <sup>a</sup> +6 <sup>a</sup> )	104	85	86	104	96	83	94	97	92	95	123	118		- 2 + 2
		Vidēji	104	83	88	109	98	86	102	90	85	95	112	109	97	- 2 + 0

π : I - kontrole (visi biogēnie elementi optimālās koncentrācijās), 2 - kontrole + smagais metāls, 3, 4, 5, 6 - viena makroelementa (N, P, K, Mg) disbalanss, pārējie biogēnie elementi optimumā + smagais metāls, 3<sup>a</sup>, 4<sup>a</sup>, 5<sup>a</sup>, 6<sup>a</sup> - viena makroelementa disbalanss, pārējie biogēnie elementi optimumā.

Ni - 7), dzīvsudrabu (Hg - 4) un alvu (Sn - 25) izraisījis šī rādītāja visai nelielas izmaiņas: - 6 līdz + 5% apmērā. Turpretī ar dzīvsudraba saturu substrātā 8 mg/l, 12 biogēno elementu vidējā koncentrācija samazinājusies par 32%, bet piesārņojums ar vanādiju (I - 2 mg/l) izraisījis šī rādītāja pieaugumu par II - 19%.

Arī otrā izskaitļotā rādītāja - to biogēno elementu skaita, kuru koncentrācija salīdzinājumā ar kontroli, smagā metāla ietekmē, samazinās vai pieaug par 15 un vairāk % - izmaiņās vērojamas krasas atšķirības. Galvenokārt šīs atšķirības izraisa smagā metāla koncentrācija, jeb tā toksiskā ietekme uz salātu dzīvības norisēm. Tā, izmēģinājumos ar atšķirīgām smago metālu koncentrācijām substrātā konstatētas šādas sakarības:

Smagā metāla koncentrācija substrātā	Biogēno elementu skaits, kuru saturs augos atšķiras no kontroles par:	
	≥ - 15%	≥ + 15%
Ni - 3	3	2 - 5
Ni - 7	5 - 6	4 - 5
Hg - 4	I - 2	2
Hg - 8	9 - II	0
V - I	0	2 - 9
V - 2	2	5 - 7

Kopumā secināms, ka substrāta piesārņojums ar to jeb citu smago metālu izraisa visai atšķirīgas barības elementu koncentrāciju izmaiņas salātos. Turklāt izmaiņas biogēno elementu saturā ir atkarīgas ne tikai no paša smagā metāla toksiskās iedarbības specifikas, bet lielā mērā arī no tā koncentrācijas jeb izraisītās toksiskās ietekmes pakāpes.

Īpašu interesi izraisa piesārņojuma ar smagajiem metāliem izsauktā biogēno elementu koncentrāciju krasa samazināšanās augos,

kas var būt par cēloni negatīvo parādību, t.sk. produktivitātes krišanās, pamatā. Tie ir sekojoši elementi:

1. izmēģinājumā  $Pb_{150}$  ietekmē - P, Zn, Mo
2. izmēģinājumā  $Hg_4$  ietekmē - Mo
8. izmēģinājumā  $Hg_8$  ietekmē - P, Ca, Mg, S, Fe, Zn, Mn, Mo
3. izmēģinājumā  $V_I$  ietekmē - nav
7. izmēģinājumā  $V_2$  ietekmē - Fe, Mn
6. izmēģinājumā  $Ni_3$  ietekmē - Cu, Mo, B
5. izmēģinājumā  $Ni_7$  ietekmē - N, P, K, Cu, Zn, Mn
4. izmēģinājumā  $Sn_{25}$  ietekmē - P, Zn

Detalizētākai smago metālu piesārņojuma izraisīto augu barības elementu noviržu no optimālajām koncentrācijām raksturošanai sastādījām 44. tabulu. Tajā parādīti tie makro- un mikroelementi, kuru koncentrācijas būtiski ( $\geq$  par 15%) zemākas par optimālajām svina, dzīvsudraba, vanādijs, alvas un niķeļa piesārņojuma ietekmē. Tabulā ievietotie dati liecina, ka substrāta piesārņojums ar smagajiem metāliem izraisa specifisku konkrētajam elementam un tā toksiskās ietekmes pakāpei (koncentrācijai) atbilstošu biogēno elementu satura samazināšanos augos. Tā I. izmēģinājumā svina koncentrācija substrātā 150 mg/l izraisījusi P, Zn un Mo satura samazināšanos salātos par 20 - 30%, 4. izmēģinājumā - alvas koncentrācija substrātā 25 mg/l - P un Zn satura samazināšanos par 15 - 17%.

Vanādijs, niķeļš un dzīvsudraba koncentrācijas palielināšana substrātā izraisījusi to negatīvās ietekmes krasu pieaugumu. Tā 3. izmēģinājumā ar V koncentrācijas substrātā 1 mg/l, būtiska kāda makro- vai mikroelementa satura samazināšanās salātos nav konstatēta. Turpretī 7. izmēģinājumā (V - 2 mg/l substrāta) Fe un Mn saturs salātos krities par 20 - 36%. Analoga sakarība vērojama arī 2. un 8. izmēģinājumos ar dzīvsudrabu.

Makro- un mikroelementu koncentrāciju salātos būtiska ( $\geq$  par 15%) samazināšanās  
smago metālu piesārņojuma ietekmē, %

Salīdzināmie varianti*	Izmēģinājuma Nr. un smagā metāla koncentrācija, mg/l										
	I. Pb <sub>I50</sub>	2. Hg <sub>4</sub>	3. V <sub>I</sub>	4. Sn <sub>25</sub>	5. Ni <sub>7</sub>	6. Ni <sub>3</sub>	7. V <sub>2</sub>	8. Hg <sub>8</sub>			
2 : I	P-2I Zn-25 Mo-25	Mo-50		P-20 - Zn-22	N-2I P-34 Cu-42	Zn-39 Mn-I6 Cu-42	Cu-I7 Mo-22 B-I9	Fe-27 Mn-36	P-I9 Ca-48 Mg-42	Fe-44 Cu-I8 Zn-39	Mo-49 S-29 Mn-66
Vidējais no (2+3+4+5+6) : I vai vidējais no(2+3+4+ 5+6): vidējais no (I <sup>a</sup> +3 <sup>a</sup> +4 <sup>a</sup> +5 <sup>a</sup> +6 <sup>a</sup> )	P-I9 Zn-30 Mo-35	Mo-35		P-I5 - K-3I	N-38 P-44 K-3I	Cu-60 Zn-52 Mn-36	Cu-I5 B-I6	Fe-20 Mn-26	P-3I K-2I Ca-52 Mg-48	S-30 Fe-44 Zn-40	Mo-32 B-22 Mn-63
Vidēji	P-20 Zn-27 Mo-30	Mo-42	-	P-I7 Zn-I5	N-29 K-3I P-39	Cu-5I Zn-45 Mn-26	Cu-I6 Mo-I7 B-I7	Fe-23 Mn-3I	P-25 K-I7 Ca-50 Mg-45	Fe-44 Zn-39 Mn-64	Mo-40 B-I6 S-29

\* - I un I<sup>a</sup> - kontrole, 2 - kontrole + smagais metāls, 3,4,5,6 - viena makroelementa(N,P,K,Mg) disbalanss, pārējie biogēnie elementi optimālās koncentrācijās+ smagais metāls, 3<sup>a</sup>,4<sup>a</sup>,5<sup>a</sup>,6<sup>a</sup> - viena makroelementa(N,P,K,Mg) disbalanss, pārējie biogēnie elementi optimālās koncentrācijās.

Ja Hg koncentrācijas substrātā 4 mg/l, tikai Mo koncentrācija salātos samazinājusies par apmēram 40%, turpretī ja Hg koncentrācijas substrātā 8 mg/l - augos 10 biogēno elementu saturs zemāks par I7 - 67%.

Makro- un mikroelementu satura samazināšanās augos smago metālu ietekmē atspoguļojas arī salātu produktivitātes rādītājos: jo toksiskāka smagā metāla piesārņojuma ietekme, jo krasāks salātu produktivitātes kritums un vairāk to makro- un mikroelementu, kuru koncentrācijas zemākas par optimālajām.

Nākamajā mūsu pētījumu posmā skaidrojām kā piesārņojums ar smagajiem metāliem izpaužas augu barošanās disbalansa apstākļos. Šim nolūkam aprēķinājām biogēno elementu koncentrāciju relatīvos rādītājus, par pamatu - 100% - ņemot 2. variantu - visi biogēnie elementi optimumā + smagais metāls. Iegūtie rezultāti sakopoti pielikuma I9. - 22. tabulās. Lai apkopotu iegūto plašo informāciju, no datu kopuma izdalījām tos makro- un mikroelementus, kuru koncentrācijas salātos N, K, Mg deficīta vai P pārpilnības apstākļos būtiski ( $\geq \pm 15\%$ ) atšķīrās no biogēno elementu satura kontroles variantā. Rezultāti atspoguļoti 45. tabulā. No tabulā ievietotajiem datiem secināms, ka to biogēno elementu skaits, kuru koncentrācijas salātos būtiski atšķīrās no kontroles, vislielākais N deficīta apstākļos, kur konstatēts arī viskrasākais augu produktivitātes kritums (vidēji par 37%). Vismazākais tādu barības elementu skaits, kuru koncentrācijas būtiski lielākas vai mazākas par kontroles paraugos konstatētām, raksturīgs Mg deficīta variantiem, kuros salātu produktivitāte praktiski nav samazinājusies.

Kopumā uz šīs iegūtās informācijas pamata secināms, ka nesabalansētas augu minerālās barošanās apstākļos piesārņojuma ar smagajiem metāliem izraisītā negatīvā ietekme pastiprinās, jo izsauc vēl plašāku un dziļāku augu minerālās barošanās disba-



45. tabula

Makroelementa disbalansa ietekme uz biogēno elementu saturu salātos piesārņojuma ar smagajiem metāliem apstākļos - elementu skaits, kuru koncentrāciju novirzes no kontroles  $\geq \pm 15\%$ .

Disbalansa makro- elements, tā konc. substrātā, mg/l	Smagais metāls un tā koncentrācija substrātā, mg/l								Vidēji no 8 izmēģin. Elementu Produktivitāte skaits % no kontroles (2. variants)	
	Pb <sub>150</sub>	Ni <sub>3</sub>	Ni <sub>7</sub>	Hg <sub>4</sub>	Hg <sub>8</sub>	V <sub>I</sub>	V <sub>2</sub>	Sn <sub>25</sub>		
- N <sub>60</sub>	6	8	II	8	8	9	5	7	7,8	63
- K <sub>50</sub>	4	7	IO	5	2	3	5	5	5,1	79
- Mg <sub>15</sub>	I	6	9	2	4	7	2	0	3,9	96
+ P <sub>400</sub>	IO	7	-	3	6	7	5	7	6,4	75

lansu un papildus arī produktivitātes kritumu.

Uz visas iegūtās informācijas pamata par salātu ķīmiskā sastāva izmaiņām piesārņojuma ar smagajiem metāliem apstākļos izdarāmi divi galvenie secinājumi :

1. Piesārņojuma negatīvo seku mazināšanai vispirms jānovērš disbalanss augu apgādē ar makro- un mikroelementiem . Minerālās barošanās procesa optimizācija stiprina auga organismu un tas spējīgāks sekmīgāk pretoties piesārņojuma nelabvēlīgajai ietekmei.
2. Piesārņotāja smagā metāla ietekmes mazināšanai jāpastiprina augu apgāde ar tiem makro- vai mikroelementiem, kuru saturs piesārņojuma ietekmē būtiski samazinās. Barības elementu koncentrāciju kritums augā atkarīgs no smagā metāla specifikas un tā toksiskās ietekmes pakāpes, tādēļ pastiprinātā apgādē iekļaujamie barības elementi nosakāmi eksperimentāli, vai arī izmantojami iepriekš izstrādāti detalizēti normatīvi.
3. PIESĀRŅOJUMA AR SMAGAJIEM METĀLIEM DESTRUKTĪVĀS IETEKMES UZ AUGU MINERĀLO BAROŠANOS KOMPENSĀCIJAS EFEKTIVITĀTE.

Pētījumos par substrāta piesārņojuma ar smagajiem metāliem ietekmi uz biogēno elementu saturu salātos konstatējām vairāku makro- un mikroelementu koncentrāciju būtisku samazināšanos.

Viskrasāk šī negatīvā ietekme izpaudās ar smago metālu vidēji toksiskām koncentrācijām, produktivitātei samazinoties par

20 - 35%. Uz pētījumu pamata izdarītā secinājuma - pastiprināt augu apgādi ar tiem makro- un mikroelementiem, kuru saturs piesārņojuma ietekmē būtiski samazinās - eksperimentālai pār-

baudei ierīkojām speciālu kompensācijas izmēģinājumu(Nr.10). Šī veģetācijas izmēģinājuma visi galvenie parametri - augs, substrāts, mitrums, apgaismojums u.c. - tādi pat kā pārējos izmēģinājumos. Izmēģinājumā iekļautie smagie metāli un to vidēju toksiskumu izraisošās koncentrācijās šādas: Pb - 200 mg/l, V - 2 mg/l, Ni - 7 mg/l un Hg - 8 mg/l substrāta. Ar katru pētāmo smago metālu ierīkojām 2 variantus:1) smagais metāls uz biogēno elementu substrātam un kultūrai atbilstoša tuvināti optimāla koncentrāciju fona un 2) smagais metāls uz paaugstināta to makro- un mikroelementu fona, kuru satura būtiska (par 15%) samazināšanās augos smagā metāla ietekmē konstatēta iepriekš veiktajos pētījumos. Vēl šajos variantos paaugstinātas Ca un Fe koncentrācijas, jo šis pasākums pēc analogijas ar augu minerālās barošanās optimizācijas pētījumiem novērš vairāku biogēno elementu pārpilnības negatīvo ietekmi (47,90,91), kā arī bremsē smago metālu uzņemšanu augos (29,53). Pārējo makro- un mikroelementu koncentrācijas šo variantu substrātos optimālas.

46. tabula

Barības elementu koncentrācijas substrātā

Varianti	Smagais metāls, tā konc. mg/l	Barības elementi un to koncentrācijas mg/l						
		Makroelementi						
		N	P	K	Ca	Mg	S	
I,3,5,7	-	120	50	150	800	50	50	
2,4,6,8	Pb - 200	120	72	150	1400	50	50	
	V - 2	120	60	150	1400	50	50	
	Ni - 7	156	72	210	1400	50	50	
	Hg - 8	120	80	180	1400	70	67	
		Mikroelementi						
		Fe	Cu	Zn	Mn	Co	Mo	B
I,3,5,7		30	0,5	1,0	2	0,05	0,02	0,2
2,4,6,8	Pb - 200	330	0,5	1,3	1,5	0,05	0,03	0,2
	V - 2	330	0,5	1,0	2	0,05	0,02	0,2

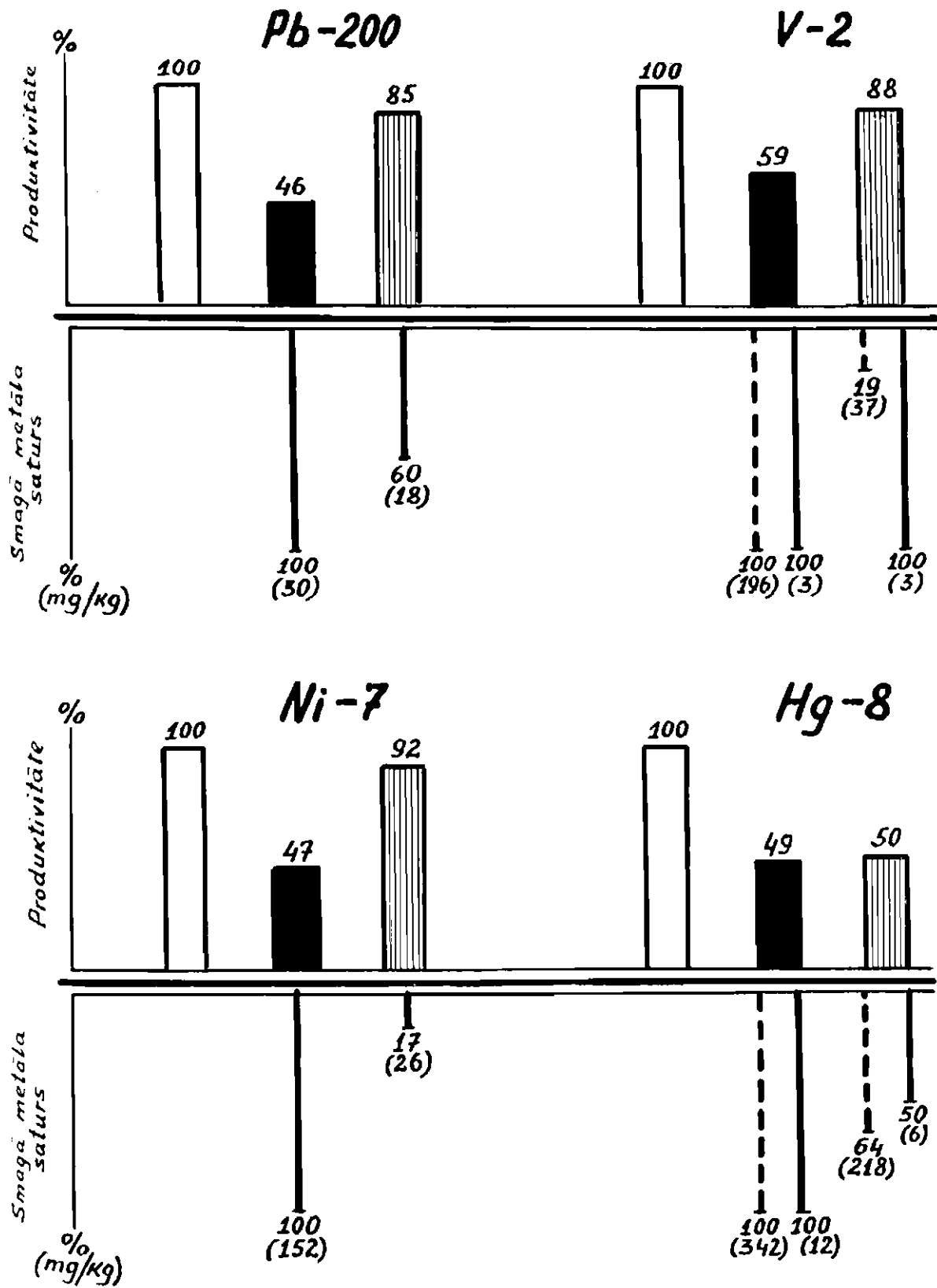
46. tabulas turpinājums

Varianti	Smagais metāls, tā konc. mg/l	Barības elementi un to koncentrācijas mg/l						
		Mikroelementi						
		Fe	Cu	Zn	Mn	Co	Mo	B
2,4,6,8	Ni - 7	330	0,75	1,5	1,8	0,05	0,02	0,2
	Hg - 8	330	0,50	1,4	2,4	0,05	0,03	0,24

Salāti(šķirne "Rīga") audzēti 31 diennakti, uzskaitīta novākto augu paraugu produktivitāte un tajos noteikts smago metālu saturs. Iegūtie dati par salātu produktivitāti sakopoti pielikuma 23. tabulā un grafiski attēloti 8. zīmējumā. Šī informācija liecina, ka smago metālu Pb, V, Ni un Hg piesārņojums substrātā, izmēģinājumā lietotās koncentrācijās (1, 3, 5, 7 varianti), augu produktivitāti samazinājis par 41 - 54%. Šī krasā salātu produktivitātes samazināšanās attiecas tikai uz substrātu piesārņojošo smago metālu toksisko iedarbību, jo visi pārējie izmēģinājuma parametri, ieskaitot barības režīmu, ir nemainīgi stabili un tuvi optimumam.

2., 4., 6. variantos, kuru substrātā palielinātas Fe, Ca u.c. barības elementu koncentrācijas, Pb, V vai Ni negatīvās ietekmes kompensēšanai, augu produktivitāte krasi palielinājusies, tikai par 8-15% atpaliekot no kontroles ražas, kura iegūta nepiesārņotos apstākļos. Salātu produktivitāte kompensācijas pasākumu ietekmē palielinājusies: piesārņojuma ar Pb apstākļos - par 85%, ar V - par 49%, ar Ni - par 96%.

Augu produktivitātes izmaiņas Hg toksiskuma kompensācijas pasākumu ietekmē praktiski nav konstatētas. Salātu ražas pieaugums sastāda tikai 1% (divreiz mazāks lielums par izmēģinājuma vismazāko būtisko starpību - 2%). Piesārņojuma ar Hg ietekmē tiek traumēta salātu sakņu sistēma - tās masa un izplatība samazi-



- kontrolē - optimālos augšanas un barošanās apstākļos,
- piesārņotības ar smago metālu un optimālos barošanās apst.,
- piesārņotības ar smago metālu apst. un kompensējot tā ietekmi,
- virszemes daļās, - sāknēs

8. zīm. Smagā metāla destruktīvās ietekmes uz salātiem kompensācijas efektivitāte

nās 3 - 5 reizes. Sakņu sistēma izpilda barjeras lomu dzīvsudraba uzņemšanā augā un tajās akumulējas lieli smagā metāla daudzumi. Pielietotās barības režīma izmaiņas šī procesa uzlabošanā, sevišķi pie krasi toksiskām dzīvsudraba koncentrācijām, jūtamam pozitīvu ietekmi atstāt nevar. Par minēto liecina arī Hg saturs dati salātos, kuru izvērtēšanu izdarīsim turpmākajā izklāstā.

Dati par smago metālu saturu salātos doti 47. tabulā un grafiski attēloti 8. zīmējumā.

Šie rezultāti liecina, ka mūsu izstrādāto smago metālu negatīvās ietekmes kompensēšanas pasākumu pielietošana būtiski samazinājusi visu četru smago metālu saturu salātos. Ja svina piesārņojuma substrātā 200 mg/l, šī elementa saturs salātos bez kompensācijas pasākumu lietošanas sastāda 30 mg/kg. Kompensācijas pasākumu ietekmē svina saturs samazinājies līdz 18 mg/kg, jeb 1,7 reizes.

Ja vanādija piesārņojums substrātā 2 mg/l, šī smagā metāla saturs salātu virszemes daļās abos salīdzinājuma variantos, tāpat kā iepriekšējos izmēģinājumos, vienāds. Turpretī salātu saknēs, variantā bez šī smagā metāla kompensācijas, akumulējas liels vanādija daudzums - 196 mg/kg. Pielietoto kompensācijas pasākumu ietekmē V saturs salātu saknēs samazinājies līdz 37 mg/kg, jeb 5,3 reizes.

Niķeļa piesārņojums substrātā - 7 mg/l izraisījis šī elementa akumulāciju salātu virszemes daļās, parasti lietotā optimālā barības režīmā, - 152 mg/kg. Pastiprinātais minerālās barošanās režīms, kompensējot šī smagā metāla toksisko ietekmi, samazinājis niķeļa saturu salātu virszemes daļās līdz 26 mg/kg, jeb 5,8 reizes.

Dzīvsudraba piesārņojums substrātā 8 mg/l, bez kompensācijas pasākumu pielietošanas, izraisījis šī smagā metāla uzkrāšanos

Smago metālu saturs salātos optimālos un piesārņojuma toksisko  
ietekmi kompensējošos barošanās apstākļos, mg/kg

Variants		Smagais metāls un tā koncentrācija substrātā, mg/l							
		Pb <sub>200</sub>		V <sub>2</sub>		Ni <sub>7</sub>		Hg <sub>8</sub>	
Nr.	Apzīmējums	Virszemes daļas	Virszemes daļas	Saknes daļas	Virszemes daļas	Virszemes daļas	Saknes daļas	Saknes daļas	Saknes daļas
1., 2., 5., 7.	Kontrole*	30	3,0	196	152	12	342		
2., 4., 6., 8.	Kompensācija**	18	3,0	37	26	6	218		

\* - smagais metāls uz optimāla biogēno elementu fona

\*\* - smagais metāls uz palielināta biogēno elementu fona (Fe, Ca u.c. barības elementu papild daudzumi, kuru saturs smagā metāla ietekmē samazinājies  $\geq$  15%)

kā salātu virszemes daļās - 12 mg/kg, tā jo sevišķi saknēs - 342 mg/kg. Dzīvsudraba negatīvās ietekmes kompensācijas pasākumu pielietošana, kaut gan salātu produktivitāti pozitīvi nav ietekmējusi, tomēr būtiski - 2 reizes samazinājusi šī toksiskā elementa saturu salātu virszemes daļās. Nedaudz - par 36% samazinājusies arī dzīvsudraba akumulācija saknēs, kas gan nav izraisījusi jūtami pozitīvus rezultātus virszemes daļu augšanā un attīstībā.

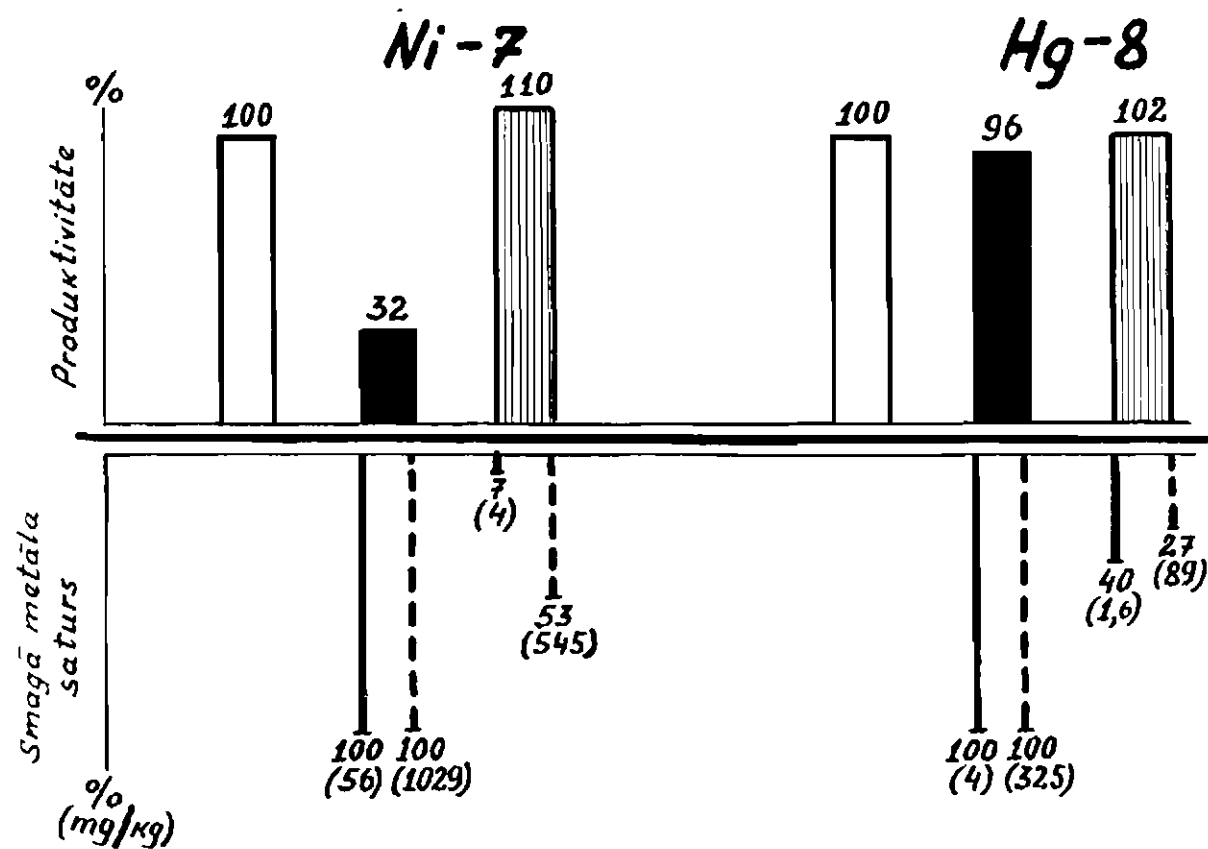
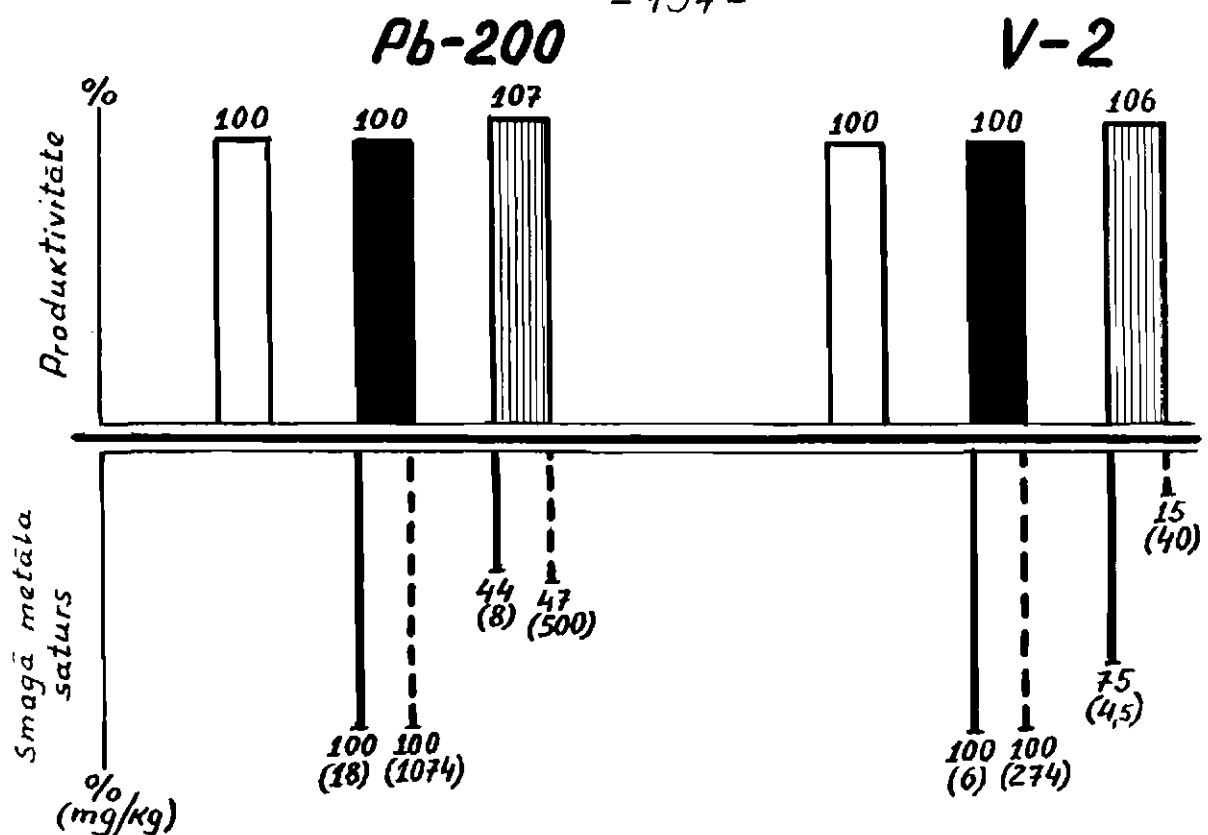
Minerālās barošanās korekciju vērtējumam, izmantojot tās substrāta piesārņojuma ar smagajiem metāliem toksisko parādību mazināšanai, ierīkojām vēl otru izmēģinājumu <sup>(Nr. II)</sup> ar miežiem (šķirne

Abava), audzējot šo kultūru pēc sadīgšanas vēl 32 diennaktis. Šajā izmēģinājumā visi parametri, ieskaitot barības elementu koncentrācijas, analogi iepriekšējam izmēģinājumam ar salātiem.

Iegūtie dati par miežu produktivitāti sakopoti pielikuma 24. tabulā un grafiski parādīti 9. zīmējumā. Šī informācija liecina, ka miežu produktivitāti praktiski nav ietekmējis substrāta piesārņojums ar svinu (Pb - 200), vanādiju (V - 2) un dzīvsudrabu (Hg - 8 mg/l). Mieži, atšķirībā no salātiem, ir ievērojami izturīgāki pret šo smago metālu piesārņojumu. Izteikti negatīva ietekme uz miežu produktivitāti konstatēta substrāta piesārņojumā ar niķeli (Ni - 7 mg/l), kas šīs kultūras ražu samazinājis par 67,5%. Izstrādāto Ni toksiskā ietekmes kompensācijas pasākumu rezultātā miežu produktivitāte normalizējusies, pieaugot par 77,3%. Pārējo smago metālu ietekmes kompensācijas pasākumu rezultātā (varianti - 2., 4. un 8.) miežu produktivitātes pieaugums neliels - 5,8 līdz 6,2% un iegūtā masa tuva optimālās kontroles (bez piesārņojuma) masai.

Izstrādāto kompensācijas pasākumu efektivitātes pamatrādītājs - smago metālu saturs miežu virszemes daļās un saknēs - atspoguļots 48. tabulā un grafiski attēlots 9. zīmējumā.





- kontrole - optimālos augšanas un barošanās apstākļos,
- piesārņotības ar smago metālu un optimālos barošanās apst.,
- piesārņotības ar smago metālu apst. un kompensējot tā ietekmi,
- virszemes daļās, - saknēs

9. zīm. Smagā metāla destruktīvās ietekmes uz miežiem kompensācijas efektivitāte

48. tabula

Smago metālu saturs miežos optimālos un piesārņojuma toksisko ietekmi kompensējošos barošanās apstākļos, mg/kg

Variants		Smagais metāls un tā koncentrācija substrātā, mg/l							
		Pb - 200		V - 2		Ni - 7		Hg - 8	
Nr.	Apzīmējums	Virszemes daļas	Saknes	Virszemes daļas	Saknes	Virszemes daļas	Saknes	Virszemes daļas	Saknes
I., 3., 5., 7.	Kontrole <sup>*</sup>	18	1074	6,0	274	56	1029	4,0	325
2., 4., 6., 8.	Kompensācija <sup>**</sup>	8	500	4,5	40	4	545	1,6	89

\* - smagais metāls uz optimāla biogēno elementu fona

\*\* - smagais metāls uz palielināta biogēno elementu fona ( Fe, Ca u.c. barības elementu papilddaudzumi, kuru saturs smagā metāla ietekmē samazinājies  $\geq 15\%$  )

Iegūtie rezultāti liecina, ka kompensācijas pasākumu ietekmē miežu virszemes daļās svina, niķeļa un dzīvsudraba saturs samazinājies 2,3 līdz 14,0 reizes un saknēs 1,9 līdz 3,7 reizes. Vanādijs saturs miežu virszemes daļās zems un kompensācijas pasākumu ietekmē samazinājies visai nedaudz - 1,3 reizes, turpretī saknēs krities 6,9 reizes.

Konstatēta smago metālu (Pb, V, Ni un Hg) saturs samazināšanās miežos, tāpat kā salātos, visai būtiska un liecina par izstrādāto kompensācijas pasākumu ievērojamu efektivitāti.

Raksturīgi, ka iegūtā informācija par smago metālu saturu salātu un miežu virszemes daļās un saknēs, substrāta piesārņojuma apstākļos, liecina par augu sakņu sistēmas barjerlomu, respektīvi par šī orgāna nozīmīgumu augu pretošanās spējā šāda rakstura nelabvēlīgu apstākļu ietekmē.

Rezumējot iegūto orientējošo informāciju par augu barības režīma izmaiņām smago metālu negatīvās ietekmes kompensācijai, izdarāmi šādi galvenie secinājumi:

1. Dzelzs, kalcijs u.c. biogēno elementu, kuru saturs smagā metāla ietekmē augos  $\geq$  15% samazinās, koncentrāciju palielināšana substrātā būtiski pozitīvi ietekmē salātu produktivitāti un efektīvi samazina Pb, V un Ni saturu šajā kultūrā; produktivitāte pieaug par 49 - 98%, smago metālu saturs samazinās 2 - 5,8 reizes.
2. Dzīvsudraba piesārņojums 8 mg/l substrāta, izraisa ievērojamu šī smagā metāla akumulēšanos salātu saknēs - 342 mg/kg un krasu produktivitātes kritumu - par 51%. Negatīvās ietekmes kompensācijas pasākumi - barības režīma pastiprināšana - samazina Hg saturu salātu virszemes daļās 2 reizes, bet ietekmi uz kultūras produktivitāti neuzrāda.
3. Miežu produktivitāte substrāta piesārņojumā ar svīnu

(Pb - 200), vanādijs (V - 2) un dzīvsudrabs (Hg - 8 mg/l) būtiski nesamazinās, tomēr to virszemes daļās un saknēs akumulējas palielinātas smago metālu koncentrācijas, kuras kompensācijas pasākumu ietekmē samazinājušās 1,3 - 6,9 reizes.

4. Substrāta piesārņojums ar niķēli (Ni - 7 mg/l) izraisa krausu (par 68%) miežu produktivitātes samazināšanos un ievērojamu šī smagā metāla akumulēšanos kā augu virszemes daļās tā saknēs. Kompensācijas pasākumu pielietošana normalizē miežu ražu un I4 reižu samazina niķeļa saturu augu virszemes daļās.

5. Iegūtās informācijas kopums par ievērojamu smago metālu akumulēšanos augu virszemes daļās un saknēs ļauj izvirzīt turpmāko pētījumu darba hipotēzi: piesārņotu augšņu u.c. substrātu attīrīšanai izmantot smago metālu uzkrājēj kultūras, kuru virszemes daļas un atsevišķos gadījumos arī saknes pēc veģetācijas beigām savācamas un atbilstoši iznīcināmas vai citādi lokalizējamas.

S E C I N Ā J U M I

1. Izstrādātas smago metālu kolorimetrisko noteikšanas metožu modifikācijas: 1) svinam ar ditizonu, jutība 0,05 µg/ml, noteikšanas kļūda 0 - 7,7%, 2) dzīvsudrabam ar ditizonu, jutība 0,1 µg/ml, noteikšanas kļūda 0 - 6,9%, 3) vanādijs ar fosforvolframātu, jutība 0,2 µg/ml, noteikšanas kļūda 0 - 6,7%, 4) niķelim ar ditizonu, jutība 0,05 µg/ml, noteikšanas kļūda 0,9 - 5,1% un 5) alvai ar kvercetiņu, jutība 0,1 µg/ml, noteikšanas kļūda 0 - 9%.
2. Izstrādāto metožu izpilde vienkārša, nav nepieciešama sarežģīta aparatūra, laika un reaģentu mazprasoša - tiešajai elementu noteikšanai nepieciešamas 5 - 30 minūtes. Metodes raksturojas ar pietiekamu analītisko jutību augsnes, augu u.c. bioloģiskas izcelsmes paraugu analizēs un rezultātu stabilitāti.
3. Noskaidrots, ka izmantojot svina un niķeļa satura noteikšanai atomu absorbcijas spektrofotometru Perkin Elmer 403 un acetilēna - gaisa maisījuma liesmu, iegūst ievērojami palielinātus rezultātus, kuru parametrus nosaka analizējamajā šķīdumā esošie fona elementi šādā secībā: Ca > Sr > Na > Ba > Mg > K > Al > Fe. Fona elementu izraisītās nespecifiskās absorbcijas novēršanai izstrādāts traucētājelementu atdalīšanas paņēmiens, ekstrahējot nosakāmos smagos metālus ar ditizonu tetrahlorogleklī.
4. Izmantojot izstrādātās kolorimetriskās un atomabsorbcijas spektrometriskās metodes, noteikts smago metālu - Pb, Hg, V, Ni un Sn saturs dažādos bioloģiskas izcelsmes objektos: augsnēs, lopbarībā, pārtikas kultūrās, to pārstrādes produktos, mēslošanas un kalpošanas materiālos, ūdeņos, notekūde-

pu attīrīšanas iekārtu dūņās u.c., iegūstot orientējošu priekšstatu par piesārņotības pakāpi ar šiem smagajiem metāliem Latvijas apstākļos.

5. Veikti pētījumi par substrāta piesārņojuma ar smagajiem metāliem ietekmi uz modeļkultūras -salātu minerālās barošanās režīmu kā optimālos augu apgādes ar visiem biogēnajiem elementiem, tā makroelementu (N,P,K,Mg) disbalansa apstākļos. Konstatēts, ka abi negatīvie faktori - piesārņojums ar smagajiem metāliem un barošanās režīma disbalanss - izraisa krasas nelabvēlīgas izmaiņas makro- un mikroelementu uzņemšanā augos un šīs kultūras produktivitātes ievērojamu samazināšanos.
6. Noskaidrots, ka piesārņojuma ar smagajiem metāliem (Pb, Hg, Ni, V) negatīvo seku mazināšanai: 1) vispirms jānovērš disbalanss augu apgādē ar biogēnajiem makro- un mikroelementiem. Minerālās barošanās optimizācija normalizē auga dzīvības procesus un palielina to spēju pretoties piesārņojuma nelabvēlīgajai ietekmei un 2) substrātā (augsnē) jāpastiprina augu apgāde ar tiem makro- un mikroelementiem, kuru saturs augos smagā metāla ietekmē būtiski ( $\geq$  par 15%) samazinājies.
7. Pārbaudot izstrādāto augu minerālās barošanās režīma korekciju efektivitāti, konstatēts, ka tās:
  - a) substrāta piesārņojuma ar Pb, V un Ni apstākļos būtiski - par 49 - 96% paaugstina salātu produktivitāti un 1,7 - 5,8 reizes samazina šo smago metālu saturu salātu virszemes daļās,
  - b) substrāta piesārņojuma ar Hg apstākļos praktiski neietekmē salātu produktivitāti, bet divas reizes samazina Hg saturu salātu lapās,
  - c) substrāta piesārņojuma ar Pb, V un Hg apstākļos būtiski neizmaina miežu produktivitāti, bet šo smago metālu saturu

miežu virszemes daļās un saknēs samazina 1,3 - 6,9 reizes.  
d) substrāta piesārņojuma ar Ni apstākļos paaugstina miežu produktivitāti par 77% un samazina šī smagā metāla saturu miežu virszemes daļās 14 reizes.

8. Pasākumi augu minerālās barošanās optimizācijā, kā obligāti pēc būtības, dod iespēju ne tikai celt kultūru produktivitāti un kvalitāti, bet arī ievērojami mazināt piesārņojuma ar smagajiem metāliem negatīvo ietekmi. Uz optimizācijas bāzes izstrādātās barības režīma korekcijas efektīvi novērš Pb, V, Ni un Hg toksiskuma ietekmi, normalizējot gan augu augšanu un attīstību, gan arī ievērojami samazinot šo smago metālu akumulēšanos augu orgānos.

#### R E K O M E N D Ā C I J A S

Piesārņojuma ar smagajiem metāliem (Pb, Hg, V, Ni, Sn) konstatēšanai regulāri veicamas augsnes, augu u.c., bioloģisko objektu analīzes. Ekonomiski spēcīgās laboratorijās smago metālu satura noteikšanai mērķtiecīgi izmantot atomu absorbcijas spektrometriju (novēršot fona elementu traucējošo ietekmi) vai citas instrumentālas metodes, ekonomiski maznodrošinātās - rekomendējam izmantot mūsu modificētās kolorimetriskās noteikšanas metodes.

Konstatējot piesārņojumu ar smagajiem metāliem, vispirms veicama augu minerālās barošanās optimizācija ar visiem biogēnajiem makro- un mikroelementiem, tad jāpastiprina augu apgāde ar tiem barības elementiem, kuru saturs smagā metāla ietekmē būtiski ( $\geq 15\%$ ) samazinās.

Visas izmaiņas augu minerālās barošanās režīmā stingri jābāzējas uz konkrētu un operatīvu analītisko informāciju.

L I T E R A T Ū R A

1. Agrawal Y., Raj., Sant M. Microgram determination of vanadium from natural resources. *Microchem.J.*, 1980, 25, 219 - 222.
2. Air quality guidelines for Europe. WHO Regional publications, European series No 23, 1987, 426 p.
3. Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry.- Perkin - Elmer, 1976.
4. Anke M. Arsenic. In: Trace elements in human and animal nutrition, Academic press, 1986, vol. 2, p. 347 -372.
5. Anke M., Groppe B., Gruhn K., Kesla, Szilagy. New research on vanadium deficiency in ruminants/ 5. Spurenelementsymposium, KMU Leipzig, FSU Jena, 1986, p. 1266 - 1267.
6. Anke M., Groppe B., Gruhn K., Langer M., Arnold W. The essentiality of vanadium for animals/ 6. International trace element symposium, KMU Leipzig, FSU Jena, 1989, 17 - 27.
7. Anke M., Groppe B., Hennig A. Nickel an essential trace element/ Mengen und Spurenelementen. Arbeitstagung, KMU Leipzig, 1984, 404 - 418.
8. Anke M. Grün M., Groppe B., Kronemann H. Nutritional requirements of nickel/ Biological aspects of metals and metal-related diseases, edited by Bibudhendra Sarkar. Raven press, New York, 1983, 90 - 105.
9. Anke M., Hennig A., Grün M., Parschfeld M., Groppe B., Lüdke H. Nickel - ein essentielles Spurenelement. *Arch. Tierernährung*, 1977, H. I, Berlin, 25 - 38.
10. Anke M., Kronemann H., Groppe B., Hennig A., Meissner D., Schneider H. The influence of nickel- deficiency on growth, reproduction, longevity and different biochemical parameters of goats/ 3. Spurenelementsymposium. Nickel., KMU Leipzig,



FSU Jena, 1980, 3 - 10.

- II. Arnon D. The role of micronutrients in plant nutrition with special reference to photosynthesis and nitrogen assimilation/ Trace elements, New York, 1958, I - 32.
- I2. Belsare D. Vanadium accumulation in industrial environment and its impact on wild pigeons/ 5. Spurenelement-symposium, KMU Leipzig, FSU Jena, 1986, I276 - I283.
- I3. Bergmann W. Gesamt- und pflanzenverfügbare Nickelgehalte anorganischer Böden - Literaturlauswertung/ 3. Spurenelement-symposium. Nickel., KMU Leipzig, FSU Jena, 1980, I93 - 2I3.
- I4. Bertrand D. Vanadium in fungi, specially Amanita.- Bull. soc. chemie. biol., 1943, vol. 25, I94 - I97.
- I5. Bowen H. Trace element in biochemistry.- New York, 1966, P. 24I.
- I6. Brūmelis G., Nikodemus O. Heavy metal pollution in the pharmaceutical manufacturing centre of Olaine, Latvia/ Proceedings of the Latvian Academy of sciences. B., 1993, No IO, 57 - 59.
- I7. Catalog Handbook of fine chemicals, Aldrich.- USA, 1992.- 1993., P. 1992.
- I8. Chau Y., Lum-Shue-Chan K. Complex extraction of vanadium for atomic absorption spectroscopy. Determination of microgram quantities of vanadium in lake waters.- Anal.chem. acta, 1970, vol. 50, No 2, 20I - 207.
- I9. Filipovičs J. Republikas augšņu radioaktivitāte un svina saturs tajās/ Ražība, 199I, Nr.I0, 46.- 50. lpp.
20. Fundak R., Gergely A., Soos K. Total mercury and methyl - mercury residues in different types of fish in Hungary/ 4. Spurenelement-symposium, KMU Leipzig, FSU Jena, 1983, 396-40I.
- 2I. Grūn M., Kronemann H., Podlesak W., Machelet B. Blei in der

- Umwelt/ Mengen und Spurenelemente. Arbeitstagung, KMU Leipzig, 1985, 201 - 215.
22. Grün M., Machelett B., Podlesak W., Kronemann H., Schneider J. Okotoxikologische Bedeutung der Schwermetalle/ 30 Jahre Mikro- nährstoff und Spurenelementforschung in Jena. Kolloquium des Instituts für Pflanzenernährung und Okotoxikologie Jena, 1990, 6, 110 - 123.
23. Grün M., Machelett B., Podlesak W., Schneider J. Kontrolle der Schwermetallbelastung des Bodens/ Mengen und Spurenelemente, Arbeitstagung, KMU Leipzig, 1988, 16 - 31.
24. Helwig A., Thriene B. Zusammenhänge zwischen der Umweltbelastung mit Quecksilber und der Vorkommen resistenter Bakterien/ 5. Spurenelement-symposium, KMU Leipzig, FSU Jena, New trace elements, 1986, IIII - III9.
25. Hopkins D. Research developments. Vanadium as essential nutrient/ World Crops, 1954, vol. 6, 2 - 8.
26. Ishibashi M. Minute elements in sea water/ Oceanographic Work Jap., 1953, vol. I, 88 - 92.
27. James S., Sannig D. The demonstration of remedial action technologies for contaminated land and groundwater/ The Journal of Waste management association, 1989, vol. 39, No 9, 1178 - 1184.
28. Kirchgessner M., Reichmayr - Lais A. Lead- an essential trace element/ 5. Spurenelementsymposium Al,As,Cd,Hg,Ni,Pb,Sn, Tl,Si,V, KMU Leipzig, 1986, 1006 - 1011.
29. Kļaviņš M., Rodinovs V., Parele E., Cinis U. Heavy metal speciation in sediments of the Daugava river in Latvia/ Proceedings of the Latvian Academy of Sciences. B., 1992, No 12, 54 - 56.
30. Kloke A. Schwermetalle in Nahrungs - und Futterpflanzen.- Dtsch. Lebensmittel-Rundschau, 1973, I, 45 - 49.

31. Kloke A., Sauerbeck D.R., Vetter H. The contamination of plant and soils with heavy metals and the transport of metals in terrestrial food chains.- Changing Metal Cycles and Human Health, ed. Nriagu J.O., Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag, 1984, 113 - 141.
32. Kronemann H., Anke M., Thomas S., Riedel E. The nickel concentration of different food- and feed-stuffs from areas with and without nickel exposure/ 3. Spurenelement-symposium. Nickel., FSU Jena, 1980, 221 - 228.
33. Liepa I. Matemātiskās metodes bioloģiskajos pētījumos.- Rīga: LVU, 1971, 221 lpp.
34. Lübben S., Sauerbeck D. Aufnahme von Schwermetallen durch Weizen und ihre Verteilung in der Pflanze/ 6. International trace element symposium, Leipzig, 1989, vol. 4, 1295 - 1302.
35. Machelett B., Grün M., Metz R. Klärschlammehsatz in der Landwirtschaft Ostdeutschlands/ Mengen und Spurenelemente. Arbeitstagung, Leipzig, FSU Jena, 1990, 295 - 310.
36. Mertz W., Roginski E., Schroeder H. Some aspects of glucose metabolism of chromium deficient rats raised in a strictly controlled environment/ J. Nutrition, 1965, vol. 86, No 1, 107 - 112.
37. Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties. Ed. by Page A., Miller R., Keeney D., USA, Madison, Wisconsin, 1982, 1159.
38. Mežals G. Meža augsnes zinātne.- Rīga: Zinātne, 1980, 184 lpp.
39. Momoko Chiba. Method of tin determination in biological materials/ 6 th International trace element symp., KMU Leipzig, FSU Jena, 1989, vol. 4, 1348 - 1354.
40. Moore P. Essential elements from waste/ Nature, 1988, vol. 333, No 6175, 706.

41. Osvalde A., Riņķis G. Alvas satura ātra noteikšana bioloģiskos objektos/ LZA Vēstis. B., 1992, Nr. 10, 55 - 58. lpp.
42. Osvalde A., Riņķis G., Ramane H. Vanādijs satura ātra kolorimetriska noteikšana bioloģiskos materiālos/ Ražība, 1994, Nr. 9, 14 - 19. lpp.
43. Paegle G. Organiskās vielas efektivitāte svina toksiskuma mazināšanā augos/ LZA Vēstis, B., 1992, Nr. 2, 73 - 76.
44. Pagaidu prasības - nekaitīguma kritērijā pārtikas produktiem un to izejvielām.- Rīga: Latvijas Republikas Labklājības ministrija, 1994.
45. Palušova O., Urainyova M. Queksilber als Kontaminant der Umwelt/ Spurenelement-symposium, KMU Leipzig, FSU Jena, 1983, 389 - 395.
46. Riedel E., Anke M., Schwarz S. et.al. The influence of nickel offer on growth and different biochemical parameters in fattening cattle/ 3 th Spurenelement-Symposium. Nickel., Jena, 1980, 55 - 62.
47. Riņķis G., Ramane H. Kā barojas augi.- Rīga: Avots, 1989, 151 lpp.
48. Riņķis G., Osvalde A., Kuņicka T. Traucējumu novēršana Pb, Cd, Co un Ni noteikšanā ar atomabsorbcijas metodi bioloģiskos objektos/ Latvijas zinātniski-praktiskais seminārs "Vides piesārņojuma analīze, metodika un problēmas", Rīga, RTU, 1994, 47 - 48. lpp.
49. Riņķis G., Ramane H., Osvalde A., Kuņicka T. Traucējumu novēršana svina, kadmija, kobalta un niķeļa noteikšanā ar atomabsorbcijas metodi/ LZA Vēstis. B., 1992, Nr. 12, 57 - 61. lpp.
50. Riņķis G., Osvalde A., Ramane H., Kuņicka T. Atomabsorbcijas metodes pielietošanas pamēmiens Pb, Cd, Co un Ni noteikšanai

- biologiskos objektos/ LZA Vestis. B. 1993, Nr.10,49.-53.lpp.
51. Risch M., Teschabaev S., Urmanov C. Mercury in the ecological systems of Southern Ferghana/ 6 th International trace element symposium, KMU Leipzig, 1989, vol. 5,1616 - 1621.
52. Sauerbeck D. Auswirkung des "sauren Regens" auf landwirtschaftlich genutzte Böden. im Blickfeld, 1984, 35 Jahrg. Heft 66, 2 - 9.
53. Sauerbeck D. Gefährden Düngung und Pflanzenschutz unsere Böden. Der fortschrittliche Landwirt., 1985, Heft 23,14-15.
54. Sauerbeck D. Schadstoffeinträge in den Boden durch Industrie. Besiedlung, Landwirtschaft und Verkehr(anorganische Stoffe) VDLFA Schriftenreihe 16, Kongressband 1985 Gießen "Bodenwirtschaftung,Bodenfruchtbarkeit,Bodenschutz",1986,369-378.
55. Sauerbeck D. Möglichkeiten zum Schutz der Pflanzenproduction aufbelasteten Böden/ Belastung der Land- und Forstwirtschaft durch äußere Einflüsse. Hrsg. Vorst. Dachverb. Agrarforschung. Schriftenreihe agrarspectrum II Frankfurt: LDG-Verlag, 1986, 205 - 229.
56. Sauerbeck D. Vorkommen, Verhalten und Bedeutung von anorganischem Schadstoffen in Böden. Tagung über Umweltforschung an der Universität Hohenheim, 1986, Verlag Ulmer, 1986, 77 - 96.
57. Sauerbeck D., Diez T. Heavy metal contents of soils and plants from field experiments receiving large amounts of sludge or town waste composts in the FRG/ Newsletter from the FAO European Cooperative Network on Trace Elements. 3 rd issue, Belgium, 1984, 19 - 32.
58. Sauerbeck D., Styperek P. Schwermetallakumulation durch Klärschlammanwendung - Ergebnisse aus 25 langjährigen Feldversuchen VDLUFA - Schriftenreihe 23(Kongressband 1987),1988, 489 - 506.

59. Sauerbeck D., Hein A. The nickel uptake from different soils and its prediction by chemical extractions/ Water, Air and Soil Pollution, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1991, 861 - 871.
60. Schnegg A., Kirschgessner M. Zur Essentialitat des Nickels für das tierische Wachstum/ 3. Spurenelement-Symposium. Nickel., Leipzig, Jena, 1980, 47 - 53.
61. Spears J., Hatfield E. Role of nickel in ruminant nutrition/ 3. Spurenelement-Symposium. Nickel., Jena, 1980, 47 - 54.
62. Staiger K. Zur Aufnahme des Quecksilbers durch landwirtschaftliche Kulturpflanzen/ Mengen und Spurenelement. Arbeitstagung, 1981, KMU Leipzig, 1981, 217 - 275.
63. Staiger K. Blei im Boden/ Mengen und Spurenelement. Arbeitstagung, KMU Leipzig, 1984, 175 - 192.
64. Swedish Food Regulations. Foreign substances in Food.- Issued by the Swedish National Food Administration, 1989, 24 p.
65. Tenny A. Application of atomic absorption spectroscopy to water pollution control/ Instrument News, 1967, vol. 18, No 1, 14 - 15.
66. Upītis V. Augšnes un augu piesārņojums ar smagajiem metāliem/ LZA Vēstis, 1991, Nr. 4, 91 - 104. lpp.
67. Upītis V., Rīķiā G. Augšnes un augu piesārņojums ar svinu, tā kritēriji/ LZA Vēstis. B., 1992, Nr. 5, 49 - 53. lpp.
68. Vanselow A. Nickel/ Diagnostic criteria for plants and soils (Chapman H.D.), Univ. of California, Div. of Agric. Sc., 1966, 302 - 309.
69. Williams N. Vanadium poisoning from cleaning oil-fired boilers/ British journal of industrial medicine, 1952, No 9, 50 - 55.

70. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. — Ленинград: ВО "Агропромиздат", Ленинградское отделение, 1987, 139 с.
71. Алов А.С. Влияние никеля на растения/ Сельское хозяйство за рубежом, 1964, № 4, с. 39 — 41.
72. Бериня Дз.Ж., Карелина Л.В., Цекулия В.А. Нагрузки выбросов автотранспорта и загрязнение почв природной зоны металлами. Загрязнение природной среды выбросами автотранспорта. — Рига: Зинатне, 1980, с. 16 — 27.
73. Виноградов А.П., Бергман Г.Г. Хром и ванадий в почвах СССР. Почвоведение, 1949, 10, с. 569 — 573.
74. Воробьева Л.А., Орлов Д.С. Полярнографические методы исследования почв. — Москва: Изд. Московского Университета, 1972, 279 с.
75. Вознар А.И. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. — М: Высшая школа, 1960, 54 с.
- 75<sup>a</sup>. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. — М: Колос, 1974, 336 с.
76. Иванов Д.Н. Спектральный анализ почв. — М: Колос, 1974, 350 с.
77. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. — М: Мир, 1989, 439 с.
78. Ковальский В.В. Геохимическая экология. — М: Наука, 1982, 229 с.
79. Ковальский В.В. Геохимическая среда и жизнь. — М: Наука, 1982, 76 с.
80. Кудряшов В.С. Влияние ванадия на урожай и качество сельскохозяйственных культур. — Автореферат, Москва, 1971, 26 с.
81. Левина Э.Н. Общая токсикология металлов. — Л: Медицина, 1972, 184 с.
82. Малахов А.Г., Прибовский Г.П., Голикова Л.М. Природные и техногенные никелевые провинции Урала. Тез. докл. XI Всесоюзной конф. Микроэлементы в биологии и их применение в сельском хозяйстве и медицине, Самарканд, 1990, 55 — 57 с.

83. Малюга Д.П. К геохимии рассеянных никеля и кобальта в биосфере.- Тр. Биогеохимической лаб. АН СССР, 1946, том 8, 73 - 141 с.
84. Оловоорганические соединения и жизненные процессы гидробионтов. П од ред. Н.И.Строгонова.- М: Изд. МГУ, 1975, 261 с.
85. Освалде А.И., Ринькис Г.Я., Рамане Х.К. Метод быстрого определения ртути в почвах и растениях/ Изв. АН Латв.ССР, 1990, № 7 , 117 - 122 с.
- 86 .Ринькис Г .Я., Рамане Х.К. Несбалансированность питания полевых культур макро- и микроэлементами в производственных условиях Латвийской ССР. Тез.докл. XI Всесоюзной конф. Микроэлементы в биологии и их применение в сельском хозяйстве и медицине, Самарканд, 1990, 220 - 221 с.
87. Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах.- М: Министерство здравоохранения СССР, 1986.
88. Ринькис Г.Я. Методы ускоренного колориметрического определения микроэлементов в биологических объектах.- Р:Изд. АН Латв.ССР, 1963, 123 с.
89. Ринькис Г.Я. Оптимизация минерального питания растений.- Рига: Зинатне, 1972, 355 с.
90. Ринькис Г.Я., Ноллендорф В.Ф. Сбалансированное питание растений макро- и микроэлементами.- Рига: Зинатне, 1982, 304 с.
91. Ринькис Г.Я., Рамане Х.К., Паэгле Г.В., Куницкая Т.А. Система оптимизации и методы диагностики минерального питания растений.- Рига: Зинатне, 1989, 196 с.
92. Ринькис Г.Я., Рамане Х.К., Куницкая Т.А. Методы анализа почв и растений.- Рига: Зинатне, 1987, 174 с.
93. Ринькис Г.Я., Освалде А.И. Доступный колориметрический метод определения содержания свинца в почвах и растениях/ Известия



АН Латв.ССР, 1989, № 8, с. 119 - 123.

94. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов.- М: Мир, 1964, 902 с.
95. Славин В. Атомно абсорбционная спектроскопия.- Ленинград: Химия, 1971, 295 с.
96. Спиваковский В.Б. Аналитическая химия олова.- М: Наука, 1977, с. 86 - 88.
97. Сырье и продукты пищевые. Методы определения токсичных элементов.- М: Госкомитет СССР по стандартам, 1986, 85 с.
98. Упитис В.В. Макро- и микроэлементы в оптимизации минерального питания микроводорослей.- Рига: Зинатне, 1983, 239 с.
99. Химические реактивы и препараты.- М.-Л.: Госхимиздат, 1953, 668 с.
100. Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах. Под ред. Н.Г.Зыпина и Л.К.Садовниковой.- М: Изд. МГУ, 1985, 206 с.
101. Холодов В.Н. Ванвдий.- М., 1968, 246 с.
102. Школьник М.Я. Микроэлементы в жизни растений.- Л: Наука, 1974, 323 с.
103. Ягодин Б.А., Торшин С.П. О взаимосвязи биогеохимического районирования и агроэкологической классификации культурных растений. Тез.докл. XI Всесоюзной конф. Микроэлементы в биологии и их применение в сельском хозяйстве и медицине, Самарканд, 1990, 102.- 105. с.
104. Ягодин Б.А., Воротницкая И.Е., Соловьев В.А. Краткий обзор результатов исследований по проблемам микроэлементов в биологии за 1989. год/ Микроэлементы в СССР, 1992, № 32, с. 3 - 67.
105. Эзау К. Анатомия семенных растений.- М: Мир, 1980, том 2, 558 с.

Pielikuma I. tabula

Makroelementa trūkuma vai pārpilnības ietekme uz  
salātu produktivitāti ( *g.* izmēģinājums ).

Varianta Nr. Apzīmē- jums	Sausā masa atkārtoju- mos I trau- kā, g	Vidējā sausā masa I trau- kā, g	Produktivitātes izmaiņas	
			± g	± %
I <sup>a</sup> Kontrole*	2,37			
(N <sub>I20</sub> , P <sub>60</sub> , K <sub>I50</sub> , Mg <sub>50</sub> )	2,60	2,46 ± 0,13		
	2,40			
-----				
3 <sup>a</sup> N <sub>60</sub> ***	1,83			
(deficīts)	1,53	1,68 ± 0,15	- 0,78	- 31,7
	1,68			
-----				
4 <sup>a</sup> K <sub>50</sub> ***	2,21			
(deficīts)	2,47	2,32 ± 0,13	- 0,14	- 5,7
	2,28			
-----				
5 <sup>a</sup> Mg <sub>15</sub> ***	2,27			
(deficīts)	1,78	2,02 ± 0,25	- 0,44	- 17,9
	2,00			
-----				
6 <sup>a</sup> P <sub>400</sub> ***	2,52			
(pārpilnība)	2,07	2,33 ± 0,23	- 0,13	- 5,3
	2,39			

MBS 0,1 - 0,17, 7%

\* - visi biogēnie elementi tuvināti optimālās koncentrācijās  
\*\* - pārējie biogēnie elementi tuvināti optimālās koncentra-  
cijās

( variantu apzīmējumi analogi arī pārējās tabulās )

Pielikuma 2. tabula

Svina ietekme uz salātu produktivitāti barošanās optimālos un kāda makroelementa disbalansa apstākļos.

( I. izmēģinājums )

Nr.	Varianta Apzīmējums	Smagā metāla koncentrācija, mg/l	Sausā masa atkārtojumos I traukā, g	Vidējā sausā masa I traukā, g	Produktivitātes izmaiņas	
					± g	± %
	I. Kontrole		3,23 3,43 3,59	3,42 ± 0,18		
2.	Kontrole Pb- I50		3,43 2,90 3,02	3,12 ± 0,29	- 0,30	- 8,8
3.	N <sub>60</sub> Pb- I50 (deficīts)		2,68 2,33 2,45	2,49 ± 0,18	- 0,93	-27,2
4.	K <sub>50</sub> Pb- I50 (deficīts)		2,94 3,50 3,50	3,31 ± 0,32	- 0,11	- 3,2
5.	Mg <sub>I5</sub> Pb- I50 (deficīts)		3,71 3,48 3,49	3,56 ± 0,13	+ 0,14	+ 4,1
6.	P <sub>600</sub> Pb- I50 (pārpilnība)		1,50 1,65 1,77	1,64 ± 0,14	- 1,78	-52,0
			MBS	0,1	- 0,18,	5,4%

Pielikuma 3. tabula

Dzīvsudraba ietekme uz salātu produktivitāti barošanās optimālos un kāda makroelementa disbalansa apstākļos.

( 2. izmēģinājums )

Nr.	Varianta		Sausā masa atkārtoju- mos I trau- kā, g	Vidējā sausā masa I trau- kā, g	Produktivitā- tes izmaiņas	
	Apzīmē- jums	Smagā metā- la konc., mg/l			± g	± %
1.	Kontrolē		2,40	2,46 ± 0,13		
			2,37			
			2,60			
2.	Kontrolē	Hg- 4	2,10	1,94 ± 0,14	- 0,52	-21,1
			1,82			
			1,90			
3.	N <sub>60</sub>	Hg- 4	1,50	1,68 ± 0,16	- 0,78	-31,7
			(deficīts)			
			1,72			
4.	K <sub>50</sub>	Hg- 4	1,98	1,79 ± 0,16	- 0,67	-27,2
			(deficīts)			
			1,69			
5.	Mg <sub>15</sub>	Hg- 4	2,48	2,28 ± 0,17	- 0,18	- 7,3
			(deficīts)			
			2,16			
6.	P <sub>400</sub>	Hg- 4	1,95	1,93 ± 0,21	- 0,53	-21,5
			(pārpilnība)			
			1,72			
			2,13			

MBS 0,1 - 0,14, 5,7%

Pielikuma 4. tabula

Vanādija ietekme uz salātu produktivitāti barošanās optimālos un kāda makroelementa disbalansa apstākļos.

( 3. izmēģinājums )

Nr.	Varianta		Sausā masa atkārtoju- mos I trau- kā, g	Vidējā sausā masa I trau- kā, g	Produktivitā- tes izmaiņas	
	Apzīmē- jums	Smagā metā- la konc., mg/l			± g	± %
1. Kontrole			2,37			
			2,60	2,46 ± 0,13		
			2,40			
2. Kontrole	V - I		2,22			
			1,70	1,95 ± 0,26	- 0,51	-30,1
			1,93			
3. N <sub>60</sub> (deficīts)	V - I		1,68			
			1,85	1,72 ± 0,12	- 0,74	-30,1
			1,62			
4. K <sub>50</sub> (deficīts)	V - I		1,83			
			2,26	2,03 ± 0,22	- 0,43	-17,5
			2,00			
5. Mg <sub>15</sub> (deficīts)	V - I		2,87			
			3,00	2,89 ± 0,10	+ 0,43	+17,5
			2,80			
6. P <sub>400</sub> (pārpilnība)	V - I		1,98			
			2,30	2,16 ± 0,16	- 0,30	-12,2
			2,20			

MBS 0,1 - 0,15, 6,1%

Pielikuma 5. tabula

Alvas ietekme uz salātu produktivitāti barošanās optimālos un kāda makroelementa disbalansa apstākļos.

( 4. izmēģinājums )

Nr.	Varianta		Sausā masa atkārtoju- mos I trau- kā, g	Vidējā sausā masa I trau- kā, g	Produktivitā- tes izmaiņas	
	Apzīmē- jums	Smagā metā- la konc., mg/l			± g	± %
1.	Kontrolē		2,37 2,60 2,40	2,46 ± 0,13		
2.	Sn-	25	2,99 2,67 2,80	2,82 ± 0,16	+ 0,36	+14,6
3.	N <sub>60</sub>	Sn- 25	1,84 2,35 2,02	2,07 ± 0,26	- 0,39	-15,9
4.	K <sub>50</sub>	Sn- 25	2,38 1,99 2,04	2,14 ± 0,21	- 0,32	- 13,0
5.	Mg <sub>15</sub>	Sn- 25	2,81 3,00 2,85	2,89 ± 0,10	+ 0,43	+17,5
6.	P <sub>400</sub>	Sn- 25	3,14 2,50 2,87	2,84 ± 0,32	+ 0,38	+15,4

MBS 0,1 - 0,18, 7,3%

Pielikuma 6. tabula

Niķeļa ietekme uz salātu produktivitāti barošanās optimālos un kāda makroelementa disbalansa apstākļos.

( 5. izmēģinājums )

Nr.	Varianta		Sausā masa atkārtoju- mos I trau- kā, g	Vidējā sausā masa I trau- kā, g	Produktivitā- tes izmaiņas	
	Apzīmē- jums	la konc., mg/l			± g	± %
1.	Kontrolē		2,60	2,50 ± 0,10		
			2,50			
			2,40			
2.	Kontrolē	Ni- 7	1,64	1,85 ± 0,23	- 0,65	- 26,0
			2,10			
			1,80			
3.	N <sub>60</sub>	Ni- 7	1,40	1,51 ± 0,11	- 0,99	- 39,6
			1,62			
			1,52			
4.	K <sub>50</sub>	Ni- 7	2,06	1,92 ± 0,19	- 0,58	- 23,2
			2,00			
			1,70			
5.	Mg <sub>I5</sub>	Ni- 7	1,92	2,13 ± 0,19	- 0,37	- 14,8
			2,30			
			2,16			

MBS 0,1 - 0,16, 6,4%

Pielikuma 7. tabula

Niķeļa ietekme uz salātu produktivitāti barošanās optimālos un kāda makroelementa disbalansa apstākļos.

( 6. izmēģinājums )

Nr.	Varianta		Sausā masa atkārtoju- mos I trau- kā, g	Vidējā sausā masa I trau- kā, g	Produktivitā- tes izmaiņas		
	Apzīmē- jums	Smagā metā- la konc., mg/l			$\pm$ g	$\pm$ %	
1.	Kontrolē		3,00	2,91 $\pm$ 0,08			
			2,84				
			2,89				
2.	Kontrolē	Ni - 3	2,82	2,73 $\pm$ 0,08	-0,18	- 6,0	
			2,70				
			2,67				
3.	N <sub>60</sub>	Ni - 3	2,18	2,00 $\pm$ 0,16	-0,91	-31,0	
			1,92				
			1,90				
4.	K <sub>50</sub>	Ni - 3	2,60	2,49 $\pm$ 0,10	-0,42	-14,0	
			2,40				
			2,47				
5.	Mg <sub>15</sub>	Ni - 3	2,61	2,69 $\pm$ 0,10	-0,22	- 8,0	
			2,81				
			2,66				
6.	P <sub>400</sub>	(pārplnība)	2,27	2,45 $\pm$ 0,18	-0,46	-16,0	
			2,62				
			2,45				
				MBS	0,1	0,10,	3,4%



Pielikuma 8. tabula .

Vanādija ietekme uz salātu produktivitāti barošanās optimālos un kāda makroelementa disbalansa apstākļos.

( 7. izmēģinājums )

Nr.	Varianta		Sausā masa atkārtoju- mos I trau- kā, g	Vidējā sausā masa I trau- kā, g	Produktivitā- tes izmaiņas	
	Apzīmē- jums	Smagā metā- la konc., mg/l			$\pm$ g	$\pm$ %
1. Kontrole			3,00			
			2,65	2,82 $\pm$ 0,18		
			2,80			
2. Kontrole	V - 2		2,41			
			2,22	2,31 $\pm$ 0,10	-0,51	-18,1
			2,30			
3. N <sub>60</sub> (deficīts)	V - 2		1,22			
			1,08	1,14 $\pm$ 0,07	-1,68	-59,6
			1,12			
4. K <sub>50</sub> (deficīts)	V - 2		1,42			
			1,63	1,58 $\pm$ 0,14	-1,24	-44,0
			1,68			
5. Mg <sub>15</sub> (deficīts)	V - 2		2,30			
			2,40	2,36 $\pm$ 0,05	-0,46	-16,3
			2,38			
6. P <sub>400</sub> (pārpilnība)	V - 2		2,29			
			2,20	2,20 $\pm$ 0,10	-0,62	-22,0
			2,10			
			MBS	0,1	0,10,	3,4%

Pielikuma 9. tabula

Dzīvsudraba ietekme uz salātu produktivitāti barošanās optimālos un kāda makroelementa disbalansa apstākļos.

( 8 . izmēģinājums )

Nr. Apzīmējums	Varianta Smagā metāla konc., mg/l	Sausā masa		Vidējā sausā masa I traukā,		Produktivitātes izmaiņas	
		atkārtojumu I traukā, g		g		± g	± %
1. Kontrole		3,00					
		2,65		2,82 ± 0,18			
		2,80					
2. Kontrole	Hg- 8	1,90					
		1,74		1,83 ± 0,08	-0,99	-35,1	
		1,85					
3. N <sub>60</sub> (deficīts)	Hg- 8	1,24					
		1,13		1,21 ± 0,07	-1,61	-57,1	
		1,25					
4. K <sub>50</sub> (deficīts)	Hg- 8	2,09					
		1,90		1,98 ± 0,10	-0,84	-29,8	
		1,95					
5. Mg <sub>15</sub> (deficīts)	Hg- 8	2,15					
		1,88		2,03 ± 0,14	-0,79	-28,0	
		2,06					
6. P <sub>400</sub> (pārpilnība)	Hg- 8	1,58					
		1,50		1,51 ± 0,07	-1,31	-46,5	
		1,45					

MBS 0,1 - 0,09, 3,3%

## Pielikuma 10. tabula

Biogēno elementu saturs salātos izmēģinājumā ar svinu (I. izmēģinājums).

Nr.	Apzīmējums	Varianta	%					mg/kg						
			Smagais metāls, tā konc. substrātā, mg/l	N	P	K	Ca	Mg	S	Fe	Cu	Zn	Mn	Mo
1.	Kontrole		3,8	0,57	3,96	0,65	0,47	0,17	80	10,0	40	158	0,8	22
2.	Kontrole	Pb- I50	3,5	0,45	4,10	0,70	0,48	0,16	96	9,2	30	174	0,6	22
3.	N <sub>60</sub> (deficīts)	Pb- I50	1,9	0,49	4,26	0,49	0,38	0,16	70	7,4	24	172	0,7	22
4.	K <sub>50</sub> (deficīts)	Pb- I50	3,3	0,46	1,40	0,70	0,60	0,19	80	8,4	34	160	0,5	22
5.	Mg <sub>15</sub> (deficīts)	Pb- I50	3,1	0,44	3,96	0,75	0,38	0,20	92	9,8	30	152	0,6	22
6.	P <sub>600</sub> (pārpilnība)	Pb- I50	2,8	0,92	2,60	1,00	0,35	0,23	74	8,0	24	114	0,2	46

Pielikuma II. tabula

Biogēno elementu saturs salātos izmēģinājumā ar dzīvsudrabu(2. izmēģinājums).

Varianta		%						mg/kg						
Nr.	Apzīmējums	Smagais metāls, tā konc. substrātā, mg/l	N	K	P	Ca	Mg	S	Fe	Cu	Zn	Mn	Mo	B
1 <sup>a</sup> .	Kontrole		2,8	5,13	0,88	0,61	0,43	0,25	96	11,5	37	165	0,4	22
2.	Kontrole	Hg - 4	3,6	5,70	0,91	0,63	0,45	0,28	130	11,0	42	150	0,2	28
3.	N <sub>60</sub> (deficīts)	Hg - 4	2,1	5,13	0,67	0,42	0,33	0,23	90	6,5	23	125	0,2	24
4.	K <sub>50</sub> (deficīts)	Hg - 4	3,6	1,63	0,75	0,71	0,58	0,28	105	7,0	37	150	0,2	28
5.	Mg <sub>15</sub> (deficīts)	Hg - 4	3,3	5,13	0,92	0,75	0,33	0,30	125	10,0	40	145	0,3	28
6.	P <sub>400</sub> (pārpilnība)	Hg - 4	3,5	4,23	1,13	0,69	0,37	0,46	140	10,0	39	130	0,2	28

## Pielikuma I2. tabula

Biogēno elementu saturs salātos izmēģinājumā ar vanādiiju (3. izmēģinājums).

Varianta		%					mg/kg							
Nr.	Apzīmējums	Smagais metāls, tā konc. substrātā, mg/l	N	P	K	Ca	Mg	S	Fe	Cu	Zn	Mn	Mo	B
I <sup>a</sup> .	Kontrole		2,8	0,88	5,13	0,61	0,43	0,25	96	11,5	37	165	0,4	22
2.	Kontrole	V - I	3,7	1,08	5,88	0,75	0,52	0,31	110	12,0	42	180	0,5	30
3.	N <sub>60</sub> (deficīts)	V - I	1,3	0,65	4,05	0,48	0,29	0,25	90	6,0	27	190	0,4	28
4.	K <sub>50</sub> (deficīts)	V - I	3,6	0,86	1,50	0,94	0,69	0,29	115	11,0	47	190	0,5	32
5.	Mg <sub>15</sub> (deficīts)	V - I	2,8	0,86	4,23	0,75	0,29	0,28	95	8,5	28	140	0,6	32
6.	P <sub>400</sub> (pārpilnība)	V - I	3,7	1,31	4,75	0,88	0,47	0,34	195	12,5	55	225	0,3	24

## Pielikuma I3. tabula

Biogēno elementu saturs salātos izmēģinājumā ar alvu ( 4.izmēģinājums ).

Varianta		%						mg/kg						
Nr.	Apzīmējums	Smagais metāls, tā konc. substrātā, mg/l	N	P	K	Ca	Mg	S	Fe	Cu	Zn	Mn	Mo	B
I <sup>a</sup> .	Kontrole		2,8	0,88	5,13	0,61	0,43	0,25	96	11,5	37	165	0,4	22
2.	Kontrole	Sn- 25	2,9	0,70	4,58	0,69	0,43	0,22	105	9,5	29	155	0,4	22
3.	N <sub>60</sub> (deficīts)	Sn- 25	1,2	0,56	3,90	0,50	0,29	0,19	75	8,0	22	175	0,4	20
4.	K <sub>50</sub> (deficīts)	Sn- 25	3,3	0,68	1,33	0,88	0,69	0,22	110	10,0	40	185	0,4	32
5.	Mg <sub>15</sub> (deficīts)	Sn- 25	3,1	0,68	4,23	0,75	0,32	0,25	100	10,0	33	150	0,5	24
6.	P <sub>400</sub> (pārpilnība)	Sn- 25	3,3	1,26	4,38	0,75	0,48	0,31	150	12,5	55	210	0,3	30

Pielikuma I4. tabula

Biogēno elementu saturs salātos izmēģinājumā ar niķeli (5. izmēģinājums).

Varianta		%						mg/kg						
Nr.	Apzīmējums	Smagais metāls, tā konc. substrātā, mg/l	N	P	K	Ca	Mg	S	Fe	Cu	Zn	Mn	Mo	B
1.	Kontrole		3,8	0,96	5,80	0,61	0,47	0,19	96	13,0	44	214	0,5	24
2.	Kontrole	Ni- 7	3,0	0,63	5,13	0,92	0,57	0,30	113	7,5	27	180	0,5	28
3.	N <sub>60</sub> (deficīts)	Ni- 7	1,4	0,55	3,73	0,60	0,39	0,21	90	4,5	17	133	1,0	22
4.	K <sub>50</sub> (deficīts)	Ni- 7	2,0	0,52	0,94	0,69	0,15	0,25	62	4,0	15	102	0,8	30
5.	Mg <sub>15</sub> (deficīts)	Ni- 7	2,1	0,44	2,86	0,90	0,27	0,28	76	4,2	16	92	0,4	22

## Pielikuma I5. tabula

Biogēno elementu saturs salātos izmēģinājumā ar niķeli (6. izmēģinājums).

Nr. Apzīmē-	Varianta	%										mg/kg		
		Smagais metāls, tā konc. subs- trātā, mg/l	N	P	K	Ca	Mg	S	Fe	Cu	Zn	Mn	Mo	B
I.	Kontrole		3,4	0,68	4,23	0,63	0,46	0,16	93	7,8	24	135	1,13	32
2.	Kontrole	Ni- 3	3,0	0,71	4,38	0,69	0,46	0,20	90	6,5	28	140	0,88	26
3.	N <sub>60</sub> (deficīts)	Ni- 3	1,4	0,57	4,38	0,51	0,33	0,14	208	5,0	29	210	1,13	28
4.	K <sub>50</sub> (deficīts)	Ni- 3	3,6	0,68	1,15	0,88	0,62	0,21	108	6,3	31	165	1,13	32
5.	Mg <sub>15</sub> (deficīts)	Ni- 3	3,6	0,76	4,23	0,81	0,33	0,26	88	7,5	33	155	1,13	26
6.	P <sub>400</sub> (pārpilnība)	Ni- 3	3,8	1,20	3,90	0,88	0,45	0,43	145	7,5	32	190	0,63	24



Pielikuma I6. tabula

Biogēno elementu saturs salātos izmēģinājumā ar vanādiiju (7. izmēģinājums).

Varianta		%											mg/kg	
Nr.	Apzīmējums	Smagais metāls, tā konc. substrātā, mg/l	N	K	P	Ca	Mg	S	Fe	Cu	Zn	Mn	Mo	B
1.	Kontrole		2,55	3,90	0,58	0,69	0,50	0,21	143	8,5	31,3	220	0,88	20
2.	Kontrole	V - 2	3,00	4,38	0,63	0,75	0,60	0,25	105	11,0	28,0	140	1,00	34
3.	N <sub>60</sub> (deficīts)	V - 2	1,90	5,00	0,63	0,60	0,51	0,28	110	13,0	26,0	200	1,75	30
4.	K <sub>50</sub> (deficīts)	V - 2	3,50	1,41	0,57	0,97	0,88	0,25	120	9,5	33,5	185	1,00	34
5.	Mg <sub>15</sub> (deficīts)	V - 2	3,35	4,05	0,60	0,90	0,38	0,28	115	12,0	32,5	145	1,13	36
6.	P <sub>400</sub> (pārpilnība)	V - 2	3,10	3,73	1,06	0,79	0,44	0,25	120	12,0	35,0	140	0,50	24

Pielikuma I7. tabula

Biogēno elementu saturs salātos izmēģinājumā ar dzīvsudrabu (8. izmēģinājums).

Varianta		% mg/kg												
Nr.	Apzīmējums	Smagais metāls, tā konc. substrātā, mg/l	N	P	K	Ca	Mg	S	Fe	Cu	Zn	Mn	Mo	B
1.	Kontrole		2,55	0,58	3,90	0,69	0,50	0,21	143	8,5	31,3	220	0,88	20
2.	Kontrole	Hg- 8	2,50	0,47	3,40	0,36	0,29	0,15	80	7,0	19,0	75	0,45	18
3.	N <sub>60</sub> (deficīts)	Hg- 8	1,50	0,35	3,75	0,20	0,15	0,11	67	10,0	16,0	79	0,90	16
4.	K <sub>50</sub> (deficīts)	Hg- 8	2,60	0,44	1,06	0,35	0,34	0,13	75	7,5	21,5	90	0,45	16
5.	Mg <sub>15</sub> (deficīts)	Hg- 8	2,25	0,35	2,50	0,33	0,16	0,13	75	7,0	16,5	70	0,75	14
6.	P <sub>400</sub> (pārpilnība)	Hg- 8	2,50	0,52	2,75	0,41	0,26	0,21	100	8,5	20,5	95	0,45	14

## Pielikuma I8. tabula

Biogēno elementu saturs salātos makroelementu disbalansa variantos(9.izmēģinājums).

Varianta		%						mg/kg					
Nr.	Apzīmējums	N	P	K	Ca	Mg	S	Fe	Cu	Zn	Mn	Mo	B
1 <sup>a</sup> .	Kontrole	2,8	0,88	5,13	0,61	0,43	0,25	96	11,5	37	165	0,40	22
3 <sup>a</sup> .	N <sub>60</sub> (deficīts)	1,3	0,67	4,38	0,49	0,33	0,20	88	6,5	26	205	0,30	22
4 <sup>a</sup> .	K <sub>50</sub> (deficīts)	2,9	0,75	1,63	0,78	0,69	0,27	100	10,0	43	170	0,25	30
5 <sup>a</sup> .	Mg <sub>15</sub> (deficīts)	2,9	0,97	5,50	0,69	0,33	0,30	110	11,5	38	160	0,40	40
6 <sup>a</sup> .	P <sub>400</sub> (pārpilnība)	3,4	1,31	4,75	0,88	0,54	0,44	180	12,0	50	220	0,20	26

Pielikuma I9. tabula

Makroelementu disbalansa ietekme uz biogēno elementu saturu salātos, % .

Varianta Nr. Apzīmē- jums	N	P	K	Ca	Mg	S	Fe	Cu	Zn	Mn	Mo	B	Elementu skaits ar novir- zēm no kontroles(100%) ≥ par ± 15%	
													-	+
1 <sup>a</sup> . Kontrole	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
3 <sup>a</sup> . N <sub>60</sub> (deficīts)	46	76	85	80	77	80	92	57	70	124	75	100	- 8	+ 1
4 <sup>a</sup> . K <sub>50</sub> (deficīts)	104	85	32	128	160	108	104	87	116	103	63	136	- 2	+ 4
5 <sup>a</sup> . Mg <sub>15</sub> (deficīts)	104	110	107	113	76	120	115	100	103	97	100	182	- 0	+ 3
6 <sup>a</sup> . P <sub>400</sub> (pārpilnība)	121	149	93	144	126	176	188	104	135	133	50	118	- 1	+ 8

Makroelementu disbalansa ietekme uz biogēno elementu saturu salātos pie svina un  
niķeļa piesārņojuma substrātā, %.

Varianta																Elementu skaits ar novirzēm no no kontroles (100%) par ≥ ± 15%
Nr.	Apzīmē- jums	Smagā metā- la konc. substrātā, mg/l	Produkti- vitāte, %	N	P	K	Ca	Mg	S	Fe	Cu	Zn	Mn	Mo	B	
2.	Kontrole	Pb - 150	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
3.	N <sub>60</sub>	Pb - 150	80	54	109	104	70	79	100	73	80	80	99	117	100	6
4.	K <sub>50</sub>	Pb - 150	106	94	102	34	100	125	119	83	91	113	92	83	100	4
5.	Mg <sub>15</sub>	Pb - 150	114	89	98	97	107	79	125	96	107	100	87	100	100	1
6.	P <sub>400</sub>	Pb - 150	53	80	204	63	143	73	144	77	87	80	66	33	209	10
-----																
2.	Kontrole	Ni - 7	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
3.	N <sub>60</sub>	Ni - 7	82	47	87	73	65	68	70	80	60	63	74	200	79	11
4.	K <sub>50</sub>	Ni - 7	104	67	83	18	75	26	83	55	53	56	57	160	107	10
5.	Mg <sub>15</sub>	Ni - 7	115	70	70	56	98	47	93	67	56	59	51	80	79	9
-----																
2.	Kontrole	Ni - 3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
3.	N <sub>60</sub>	Ni - 3	73	47	80	100	74	72	70	231	77	104	150	128	108	8
4.	K <sub>50</sub>	Ni - 3	91	120	96	26	128	135	105	120	97	111	118	128	123	7
5.	Mg <sub>15</sub>	Ni - 3	99	120	107	97	117	72	130	98	115	118	111	128	100	6

Pielikuma 2I. tabula

Makroelementu disbalansa ietekme uz biogēno elementu saturu salātos pie dzīvudraba  
piesāroņuma substrātā, %

Varianta																Elementu skaits ar novirzēm no kontroles (100%) par ≥ ± 15%	
Nr.	Apzīmē- jums	Smagā metā- la konc. substrātā, mg/l	Produk- tivitāte, %	N	P	K	Ca	Mg	S	Fe	Cu	Zn	Mn	Mo	B		
2.	Kontrolē	Hg - 4	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
3.	N <sub>60</sub>	Hg - 4	87	58	74	90	67	73	82	69	59	55	83	100	86		8
3.	K <sub>50</sub>	Hg - 4	92	100	82	29	113	129	100	81	64	88	100	75	100		5
4.	Mg <sub>15</sub>	Hg - 4	118	92	101	90	119	73	107	96	91	95	97	125	100		2
6.	P <sub>400</sub>	Hg - 4	99	97	124	74	110	82	164	108	91	93	87	100	100		3
-----																	
2.	Kontrolē	Hg - 8	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
3.	N <sub>60</sub>	Hg - 8	66	60	74	110	56	52	73	84	143	84	105	200	89		8
4.	K <sub>50</sub>	Hg - 8	108	104	94	31	97	117	87	94	107	113	120	100	89		2
5.	Mg <sub>15</sub>	Hg - 8	111	90	74	74	92	55	87	94	100	87	93	167	78		4
6.	P <sub>400</sub>	Hg - 8	83	100	111	81	114	90	140	125	121	108	127	100	78		6
-----																	

Pielikuma 22. tabula

Makroelementu disbalansa ietekme uz biogēno elementu saturu salatos pie vanādija un alvas piesārņojuma substrātā, %

Varianta																Elementu skaits
Nr.	Apzīmējums	Smagā metāla konc. substrātā, mg/l	Produktivitāte, %	N	P	K	Ca	Mg	S	Fe	Cu	Zn	Mn	Mo	B	ar novirzēm no kontroles (100%) par $\geq \pm 15\%$
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
2.	Kontrole	V - I	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
3.	N <sub>60</sub>	V - I	88	35	60	69	64	56	81	82	50	64	106	80	93	9
4.	K <sub>50</sub>	V - I	104	97	80	26	125	133	94	105	100	112	106	100	107	3
5.	Mg <sub>15</sub>	V - I	148	76	80	72	100	56	90	86	71	67	78	120	107	7
6.	P <sub>400</sub>	V - I	111	100	121	81	117	90	110	177	104	131	125	60	80	7
-----																
2.	Kontrole	V - 2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
3.	N <sub>60</sub>	V - 2	49	63	100	114	80	85	112	105	118	93	143	175	88	5
4.	K <sub>50</sub>	V - 2	68	117	90	32	129	147	100	114	86	120	132	100	100	5
5.	Mg <sub>15</sub>	V - 2	102	112	95	92	120	63	112	109	116	104	113	106	106	2
6.	P <sub>400</sub>	V - 2	95	103	168	85	105	73	100	114	109	125	100	50	71	5

Pielikuma 22. tabulas turpinājums

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
2. Kontrole	Sn-	25	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
3. N <sub>60</sub>	Sn-	25	73	41	80	85	74	67	86	71	84	76	113	88	91	7
4. K <sub>50</sub>	Sn-	25	76	114	97	29	128	160	100	105	105	138	119	100	145	5
5. Mg <sub>15</sub>	Sn-	25	102	107	97	92	109	74	114	95	105	114	97	113	109	0
6. P <sub>400</sub>	Sn-	25	101	114	180	96	109	112	141	143	132	190	135	75	136	7



Pielikuma 23. tabula

Salātu produktivitāte smago metālu piesārņojuma apstākļos bez barības režīma izmaiņām un negatīvo ietekmi kompensējot.

Varianta			Sausā masa	Vidējā sausā	Produktivitā-	
Nr.	Apzīmē-	Smagā metā-	atkārtoju-	masa I trau-	tes izmaiņas	
jums	la konc.	substrātā,	mos I trau-	kā,	± g	± %
		mg/l	kā,			
			g	g		
I	2	3	4	5		6
0.	Kontrole	** -	3,09 2,92 2,96	2,99 ± 0,09	-	-
I.	Kontrole	Pb- 200	1,29 1,50 1,38	1,39 ± 0,11	-1,60	-53,5
2.	Kompensācija	** * Pb- 200	2,45 2,63 2,51	2,53 ± 0,09	-0,46	-15,4
3.	Kontrole	V - 2	1,82 1,74 1,73	1,76 ± 0,03	-1,23	-41,1
4.	Kompensācija	V - 2	2,63 2,61 2,60	2,63 ± 0,04	-0,36	-12,0
5.	Kontrole	Ni- 7	1,50 1,36 1,40	1,42 ± 0,07	-1,57	-52,5
6.	Kompensācija	Ni- 7	2,85 2,68 2,72	2,75 ± 0,09	-0,24	- 8,0

Pielikuma 23. tabulas turpinājums

I	2	3	4	5	6
7. Kontrole	Hg- 8	I,58	I,41	$I,48 \pm 0,09$	-I,5I -50,5
		I,45			
8. Kompensācija		I,44			
	Hg- 8	I,58	I,50	$\pm 0,07$	-I,49 -49,8
		I,48			
			MBS	$0,1 - 0,06,$	I,9%

\* - visi biogēnie elementi tuvināti optimālās koncentrācijās,

\*\* - visi biogēnie elementi tuvināti optimālās koncentrācijās + to elementu papilddaudzumi, kuru saturs smagā metāla ietekmē samazinājies par  $\geq 15\%$ .

Pielikuma 24. tabula

Miežu produktivitāte smago metālu piesārņojuma apstākļos

bez barības režīma izmaiņām un negatīvo ietekmi kompensējot.

Nr.	Varianta		Sausā masa atkārtoju- mos I trau- kā, g	Vidējā sausā masa I trau- kā, g	Produktivitā- tes izmaiņas	
	Apzīmē- jums	Smagā metā- la konc. substrātā, mg/l			$\pm$ g	$\pm$ %
I	2	3	4	5	6	
0.	Kontrole *	-	2,30 2,45 2,50	2,42 $\pm$ 0,10	-	-
I.	Kontrole	Pb - 200	2,40 2,50 2,35	2,43 $\pm$ 0,09	+0,01	+ 0,4
2.	Kompensācija** *	Pb - 200	2,50 2,60 2,65	2,58 $\pm$ 0,08	+0,16	+ 6,6
3.	Kontrole	v - 2	2,60 2,40 2,30	2,43 $\pm$ 0,15	+0,01	+ 0,4
4.	Kompensācija	V - 2	2,50 2,55 2,65	2,57 $\pm$ 0,08	+0,15	+ 6,2
5.	Kontrole	Ni - 7	0,70 0,90 0,75	0,78 $\pm$ 0,10	-1,64	-67,8
6.	Kompensācija	Ni - 7	2,60 2,65 2,70	2,65 $\pm$ 0,05	+0,22	+ 9,1

Pielikuma 24. tabulas turpinājums

I	2	3	4	5	6
7. Kontrole	Hg- 8		2,30		
			2,40	$2,32 \pm 0,08$	$-0,10 - 4,1$
			2,25		
8. Kompensācija			2,35		
	Hg- 8		2,50	$2,47 \pm 0,10$	$+0,05 + 2,1$
			2,55		

MBS 0,1 - 0,07, 2,9%

- \* - visi biogēnie elementi tuvināti optimālās koncentrācijās,  
 \*\* - visi biogēnie elementi tuvināti optimālās koncentrācijās + to elementu papilddaudzumi, kuru saturs smagā metāla ietekmē samazinājies par  $\geq 15\%$ .