

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**NOTEKŪDEŅU DŪŅU IETEKME UZ HIBRĪDO APŠU
STĀDIEM**

MAGISTRA DARBS

Autors: **Santa Šita**

Studenta apliecības Nr.: ss06036

Darba vadītājs: asoc. prof., Dr. chem. Silvija Pastare

RĪGA

2012

ANOTĀCIJA

Notekūdeņu dūņu ietekme uz hibrīdo apšu stādiem. Šita S., zinātniskais vadītājs asoc. prof., Dr. chem. Silvija Pastare. Maģistra darbs. 45 lpp., 14 tab., 18 att., 38 literatūras avoti. Latviešu valodā.

Darba gaitā apskatītas augsnes īpašības, notekūdeņu dūņu kvantitatīvais un kvalitatīvais sastāvs, to kompostēšana, komposta sastāvs un kvalitātes kontrole. Ir apkopota un izvērtēta literatūra par dūņu paraugu sagatavošanas metodēm smago metālisko elementu kvantitatīvai noteikšanai.

Darbā ar liesmas atomabsorbcijas spektrometriju (FASS) noteikts Zn, Cu, Cd, Pb un Cr saturs augsnes un dūņu paraugos, kā arī hibrīdo apšu stādu zaros un lapās, atkarībā no notekūdeņu dūņu mēslojuma.

NOTEKŪDEŅU DŪŅAS, AUGSNE, APŠU ZARI, LAPAS, SMAGIE METĀLI,
NOTEIKŠANA, LIESMAS ATOMABSORBCIJAS SPEKTROMETRIJA.

ABSTRACT

The effects of the sewage sludge on the hybrid aspen plants. Sita S., Scientific supervisor asoc. prof., Dr. chem. Silvija Pastare. Master's thesis. 45 pages, 14 tab., 18 figures, 38 literature sources. In Latvian.

The properties of soil, the quantitative and qualitative content of the wastewater sludge, its composting, the content of compost and the control of the quality during the work process were described. The literature of the sludge samples preparation methods for determination of heavy metallic elements is studied.

Correlation between content of the zinc, copper, cadmium, lead and chromium in the soil and sludge samples, also in branches and leaves of hybrid aspen seedlings and the using sewage sludge fertilizers have been studied. Zn, Cu, Cd, Pb and Cr with flame atomic absorption spectrometry (FAAS) technique were determined.

SEWAGE SLUDGE, SOIL, HEAVY METALS, HYBRID BRANCHES, LEAVES, DETERMINATION, FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY.

SATURS

Ievads	5
1. Literatūras apskats	6
1.1. Vides piesārņojums ar smagajiem metāliem, tā cēloņi	6
1.2. Notekūdeņu dūņas, to sastāvs un lietošanas ierobežojumi.....	6
1.3. Notekūdeņu kvantitatīvais un kvalitatīvais sastāvs.....	9
1.4. Notekūdeņu dūņu kompostēšana.....	12
1.5. Augsne, tās īpašības, smagie metāli un to ietekme uz augsni.....	15
1.6. Paraugu sagatavošanas metodes smago metālisko elementu noteikšanai dabas paraugos.....	20
2. Eksperimentālā daļa	28
2.1. Izmantotās iekārtas un reaģenti.....	28
2.2. Analizējamo preparātu raksturojums.....	29
2.3. Smago metālisko elementu Zn, Cu, Cd, Pb un Cr satura noteikšana analizējamos preparātos.....	30
3. Rezultāti un to izvērtējums.....	34
3.1. pH noteikšana augsnes un augsnes + dūņu paraugos.....	34
3.2. Smago metālisko elementu Zn, Cu, Cr, Cd un Pb noteikšana augsnes un dūņu paraugos.....	34
3.3. Smago metālisko elementu Zn, Cu, Cr, Cd un Pb noteikšana hibrīdo apšu stādos: zaros un lapās	39
Secinājumi	44
Izmantotā literatūra.....	45
Pielikumi	
1. pielikums. Paraugu atšķaidīšanas shēma un nepieciešamā paraugu masa smago metālisko elementu satura noteikšanai.....	
2. pielikums. Noteiktais cinka saturs zaru, zaru + DM, lapu un lapu + DM paraugos ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).....	
3. pielikums. Noteiktais hroma saturs zaru, zaru + DM, lapu un lapu + DM paraugos ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).....	
4. pielikums. Noteiktais vara saturs zaru, zaru + DM, lapu un lapu + DM paraugos ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).....	
5. pielikums. Noteiktais kadmija saturs zaru, zaru + DM, lapu un lapu + DM paraugos ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).....	
6. pielikums. Noteiktais svina saturs zaru, zaru + DM, lapu un lapu + DM paraugos ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).....	
7. pielikums. Noteiktais vara saturs augsnes, dūņu un augsnes +DM paraugos ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).....	
8. pielikums. Noteiktais cinka saturs augsnes, dūņu un augsnes +DM paraugos ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).....	
9. pielikums. Noteiktais svins saturs augsnes, dūņu un augsnes +DM paraugos ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).....	
10. pielikums. Noteiktais hroms saturs augsnes, dūņu un augsnes +DM paraugos ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).....	
11. pielikums. Noteiktais kadmijš saturs augsnes, dūņu un augsnes +DM paraugos ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).....	

IEVADS

Mikroelementi, sevišķi smagie metāli, tiek uzskatīti par vienu no galvenajiem apkārtējas vides piesārņojuma avotiem, jo tiem ir ievērojama ietekme uz ekoloģiju. Dabas procesi un cilvēka darbības veicina apkārtējās vides piesārņojumu ar dažādām piesārņotājiem, t. sk. toksiskiem metāliem. Piesārņojums ar smagajiem metāliem tiek inducēts ar tādām antropogēnām aktivitātēm kā kalnrūpniecība, kausēšana, galvaniskā pārklāšana, elektronika un metalurģija, un, bieži vien, kļūst par galveno problēmu. Lielas smago metālu koncentrācijas dūņās, augsnē un gruntsūdeņos var atstāt negatīvu ietekmi uz augiem, cilvēku un dzīvnieku veselību[1].

Dūņu rekultivācija ir svarīga un izdevīga gan no ekonomiskiem, gan no ekoloģiskiem aspektiem, izmantojot tās augšņu mēslošanai, lauksaimniecībā, apzaļumošanā, mežsaimniecībā, stādaudzētavās, meža kokaudzētavās, platību rekultivācijā un citiem mērķiem. Dūņu izmantošana mēslošanai var ievērojami palielināt humusvielu saturu augsnē un novērst mikroelementu trūkumu.

Tādēļ, lai varētu droši izmantot dūņas augšņu mēslošanai, ir nepieciešams izpētīt to ķīmisko sastāvu, īpaši, smago metālisko elementu saturu, un noteikt, kā notekūdeņu dūņu mēslojums ietekmē augsni un augus.

Pētījums veikts Eiropas Reģionālās attīstības fonda projekta „Daudzfunkcionālo lapu koku un enerģētisko augu plantāciju ierīkošanas un apsaimniekošanas modeļu izstrādē (Nr. 2010/0268/2DP/2.1.1.2.0/APIA/VIAA/118) ietvaros.

Darba mērķis: noteikt smago metālisko elementu (Cr, Cd, Cu, Pb, Zn) saturu augsnes un dūņu paraugos, kā arī hibrīdo apšu stādu zaros un lapās, atkarībā no dūņu mēslojuma.

Darba uzdevumi:

- Apkopot un izvērtēt literatūras datus par augsni, tās īpašībām, notekūdeņu dūņām, to sastāvu un kvalitātes kontroli;
- Apkopot un izvērtēt literatūras datus par smago metālisko elementu satura noteikšanas iespējām dabas paraugos;
- Lietojot atomabsorbcijas spektrometriju (FAAS) metodi, noteikt Cr, Cd, Cu, Pb un Zn saturu analizējamajos paraugos;
- Izvērtēt smago metālisko elementu satura izmaiņas dažādos vides paraugos atkarībā no dūņu mēslojuma.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Vides piesārņojums ar smagajiem metāliem, tā cēloņi

Dabas procesi un cilvēka darbības veicina apkārtējās vides piesārņojumu ar dažādām piesārņotājiem, t. sk. toksiskiem metāliem. Tehnoloģiskie procesi kalnrūpniecības nozarē, it īpaši, metālu ekstrakcija no rūdām, ir otrais galvenais augsnes piesārņojuma avots ar smagajiem metāliem. Kalnrūpniecības ražošanas procesos radušies atkritumi vienmēr noved pie toksisko smago metālu nokļūšanas apkārtējā vidē, piesārņojot lielas zemes platības un ūdens tilpnes, radot nopietnus draudus ekosistēmai un cilvēka veselībai. Kalnrūpniecības blakusproduktu smagās frakcijas sastāvdaļas uzkrājas uz nogulumu virsmas, tādējādi tie kļūst par svarīgu smago metālu uzglabāšanas rezervuāru. Nogulumi ir dažādu frakciju daļiņu heterogēns maisījums, gan neorganiskas, gan organiskas dabas. Nogulumos metāli var nonākt jonu apmaiņas, adsorbcijas vai izgulsnēšanas procesu rezultātā, kas būtībā prognozē to uzvedību (biopieejamību, toksicitāti un sadalīšanos) apkārtējā vidē. Daudzi metālu oksīdi var pārklāt minerālus, un, tā kā tiem ir liela virsma, poraina struktūra (dažām amorfām fāzēm) un daudz piesaistes vietu, metāla joni var viegli saistīties. Drenāžas iekārtas satur metālu jonus paaugstinātās koncentrācijās, t.sk. Fe(III), Mn(II), Al(III) un Cu(II), kuri viegli var veidot oksīdus, reaģējot ar skābekli [2].

Latvijā sistemātiski monitoringa novērojumi apliecina ražošanas un transporta (automobiļu) lielās koncentrācijas negatīvo ietekmi uz gaisa kavalitāti, respektīvi, piesārņojuma palielināšanos ar smagajiem metāliem, piemēram, Pb. Nepārdomātā saimnieciskā darbība, mēslošanas līdzekļu lietošana, ķīmisko augu aizsardzības līdzekļu lietošana ietekmē uz vidi un pārtikas produktiem, radot toksicitātes risku. No Latvijas vides piesārņotām vietām reģistrā iekļautas četras, kas visvairāk piesārņo Latvijas teritoriju: Inčukalna sērskābes gudrona dīķi, Olaines šķidro bīstamo atkritumu izgāztuve, Liepājas karostas kanāls un Jelgavas šķidro bīstamo atkritumu izgāztuve „Kosmos”. Metālu daudzums vidē ir atkarīgs gan no dabas procesiem, gan cilvēku industriālās aktivitātes [3, 4].

1.2. Notekūdeņu dūņas, to sastāvs un lietošanas ierobežojumi

Notekūdeņu dūņas ir bioloģiskais materiāls, ko lieto ūdens attīrīšanas procesā. Tām ir augsts organisko vielu saturs un tās satur augiem nepieciešamas barības vielas, kas perspektīvā padara lietotās dūņas par labu mēslojumu. Sablīvētas, atūdeņotas dūņas iegūst pēc attiecīgas apstrādes. Mehāniski vai termiski apstrādājot, iegūst atūdeņotas dūņas, kuru mitruma saturs ir aptuveni 75%. Atūdeņotās dūņas var iegūt, tās ilgāku laiku turot žāvēšanas laukumos un pēc tam dūņu krātuvēs [5].

Tomēr attīstītās valstīs dūņu izmantošana tiek reglamentēta, jo tās var saturēt daudz metālu, organiskos piesārņotājus un patogēnos mikroorganismus (baktērijas, vīrusus un vienšūņus), kā arī helmintus, kuri ir potenciāli bīstami cilvēku veselībai, dzīvniekiem un augiem [6]. 1.1. tabulā ir apkopotas normatīvās metālu masas koncentrācijas, kuras drīkst lietot komposta iestrādei [7].

1.1. tabula

**Smago metālu masas koncentrācijas limits notekūdeņu dūņās to iestrādei kompostā
(mg/kg)**

Metāli	pH = 5–6		pH = 6,1–7		pH > 7	
	smilts, mālsmilts	smilšmāls, māls	smilts, mālsmilts	smilšmāls, māls	smilts, mālsmilts	smilšmāls, māls
Cd	0,50	0,60	0,60	0,70	0,80	0,90
Cr	40	50	60	70	80	90
Cu	15	25	35	50	55	70
Hg	0,10	0,20	0,25	0,35	0,40	0,50
Ni	15	25	35	50	60	70
Pb	20	25	25	30	35	40
Zn	50	65	70	80	90	100

Notekūdeņu dūņu izmantošana lauksaimniecībā tiek reglamentēta ar Ministru kabineta noteikumiem Nr.362 (2006.gada 2.maijs) un smago metālisko elementu limitējošās koncentrācijas dūņās ir norādītas 1.2. tabulā [7].

**Smago metālisko elementu pieļaujamais saturs augsnes mēslošanai un rekultivācijai
paredzētajās notekūdeņu dūņās un to kompostā**

Elements	Masas koncentrācija sausnā mg/kg
Kadmijs (Cd)	10
Hroms (Cr)	600
Varš (Cu)	800
Dzīvsudrabs (Hg)	10
Niķelis (Ni)	200
Svins(Pb)	500
Cinks (Zn)	2500

Šie noteikumi aizliedz notekūdeņu dūņu izmantošanu lauksaimniecībā, ja tajā norādītās prasības nav izpildītas, to skaitā arī dūņu un augsnes testēšana. Parametri, uz kuriem attiecas MK noteikumi gaissausās dūņās, ir šādi:

- Sausna (%);
- Organiskās vielas (%);
- Varš (mg/kg);
- Niķelis (mg/kg);
- pH;
- Slāpeklis, kopējais (%);
- Fosfors, kopējais (%);
- Cinks (mg/kg);
- Kadmijs (mg/kg);
- Svins (mg/kg);
- Dzīvsudrabs (mg/kg);
- Hroms (mg/kg).

Cinkam, varam un niķelim maksimāli pieļaujamās koncentrācijas ir atkarīgas no augsnes pH, jo skābās augsnēs šie fitotoksiskie elementi nodara lielāku kaitējumu kultūraugiem [7, 8].

Smago metālu uzņemšana augos ir atkarīga galvenokārt no tādiem augsnes īpašību rādītājiem, kā sastāvs, temperatūras un mitruma, smago metālu koncentrācijas augsnē, kā arī no kultūraugu sugas īpatnībām un atsevišķu metālu “dabas”.

Smago metālu uzņemšanu augos kavē neitrāla vai tai tuva augsnes reakcija, augsts organisko vielu un māla daļiņu saturs, kā arī labs augsnes nodrošinājums ar biogēnām vielām. Tā, fosfors un kalcijs kavē smago metālu uzņemšanu augos, bet slāpeklis –

galvenokārt, svina un cinka uzņemšanu. Tas nozīmē, ka, iestrādājot augsnē dūņu mēslojumu, kas parasti ir ar augstu slāpekļa, fosfora un arī kalcija saturu, zināmā mērā tiek samazināta smago metālu uzņemšana augos.

Paaugstināta gaisa temperatūra, kas izsauc augsnes pastiprinātu sasilšanu un izžūšanu, veicina smago metālu uzņemšanu augos, jo augsnes šķīdumā palielinās to jonu koncentrācija. Tāpēc, nereti, pēc karstām vasarām var novērot paaugstinātu smago metālu koncentrāciju kultūraugu ražā.

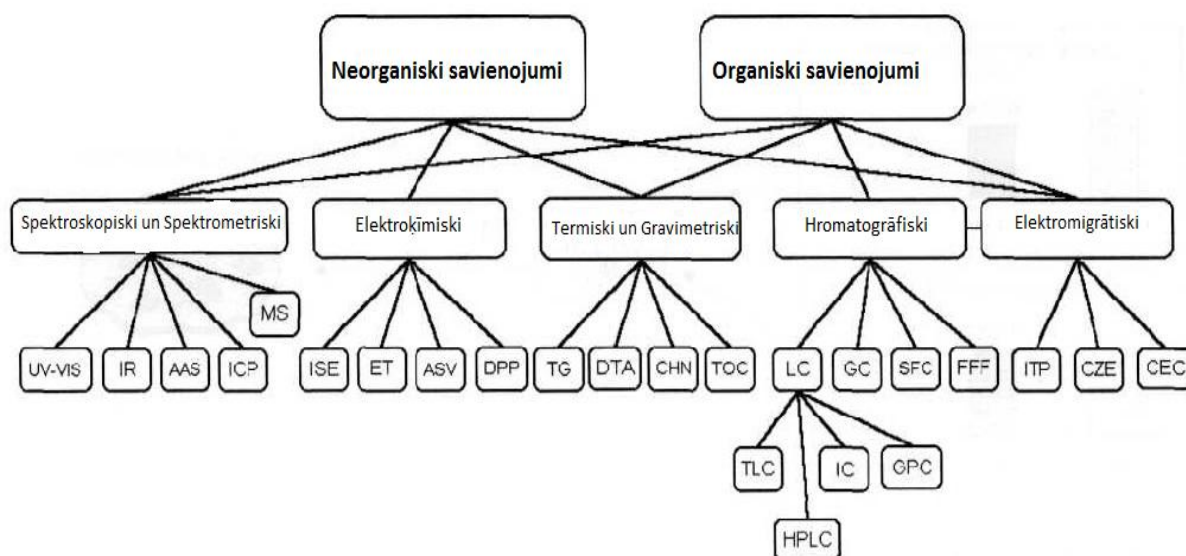
Smago metālu uzņemšana augos ir atkarīga ne tikai no iepriekš aplūkotajiem apstākļiem, bet arī no katra metāla “dabas”. Tā, piemēram, augos visvieglāk pāriet cinks un kadmijs, bet vismazāk – dzīvsudrabs un hroms.

Vērtējot pēc smago metālu koncentrācijas kultūraugu pamatprodukcijā, vismazāk smago metālu uzņem labības, tām seko zirņi, burkāni un pupas, bet visvairāk – salāti, spināti un redīsi. Vairāk smago metālu ir augu saknēs un veģetatīvajos orgānos, bet mazāk reproduktīvajos un uzkrāšanas orgānos.

Visi iepriekš minētie apstākļi nosaka to, ka dūņu mēslojuma iestrādes rezultātā, paaugstinot smago metālu un arī biogēno vielu koncentrāciju augsnē, ne vienmēr seko proporcionāla smago metālu koncentrāciju palielināšanās augos [9].

1.3. Notekūdeņu dūņu kvantitatīvais un kvalitatīvais sastāvs

Kā minēts, dūņas satur organiskās vielas, barības vielas un mikroelementus. Šo vielu ietveršana barības ķēdē ir vēlama, raugoties no ekoloģiskā skatu punkta. Lai to panāktu, dūņu apstrādē tiek lietotas neindustriālas metodes. 1.1. attēlā redzams komposta analīzes analītisko metožu sadalījums [10].



1.1.att. Analītisko metožu sadalījums komposta analīzei

Kur : AAS - atomu absorbcijas spektrometrija; ICP – induktīvi saistītā plazma; MS – masspektrometrija; ISE – jonselektīvais elektrods; ET – elektrotitrēšana; ASV – anodā stripinga voltamperometrija; DPP – pulsa polarogrāfija; TG – termogravimetrija; DTA – diferenciālā termiskā analīze; CHN – elementu pamatanalīze; TOC – kopējais organiskais ogleklis; LC – šķīduma hromatogrāfija; TLC – plānslāņa hromatogrāfija; HPLC – augstas izšķirtspējas šķīduma hromatogrāfija; GPC – gēlfiltrācijas hromatogrāfija; GC – gāzes hromatogrāfija; SFC – superkritiskā hromatogrāfija; FFF – lauka plūsmas fracionēšana; ITP - izotahoforēze; CZE – kapilārās zonas elektroforēze; CEC – kapilārā elektrochromatogrāfija.

Šīs metodes sniedz iespēju noteikt neorganiskās un organiskās komposta sastāvdaļas kvalitatīvai un kvantitatīvai noteikšanai. Daudzos gadījumos, nosakot atsevišķas sastāvdaļas mazos daudzumos, jāizmanto piemērotas paraugu gatavošanas metodes. Šiem noteikšanas procesiem ieteicamas automatizētas metodes atbilstošām pieejām.

Vidējais dūņu minerālu sastāvs attēlots 1.3. tabulā, kur tas salīdzināts ar komposta klašu ierobežojumiem. Neindustriālam pielietojumam paredzētām dūņām jāatbilst vairākām prasībām. Viena no svarīgākām, ir smago metālu saturs. Maksimālais pieņemamais smago metālu daudzums notekūdeņu dūņās redzams 1.4. tabulā [10].

1.3.tabula

Fizikāli ķīmiskie un analītiskie parametri notekūdeņu dūņām un kompostam

Noteikšana	Dūņas	Klases kompostiem atbilstoši BN		
		I	II	III
Kopējā sausna	45	-	-	-
Org.vielas saturs	50	-	-	-
Minerālo vielu saturs	50	> 40	> 30	> 20
Mitrums	55	25-40	25-40	50
Kopējais slāpeklis	< 2.0	> 0.8	> 0.6	> 0.3
Kopējais P ₂ O ₅	< 1.5	-	-	-

Limitējošais saturs smagajiem metāliem notekūdeņu dūņās

Metāli	Augsnes mēslošanai, zemes meliorācijai		Agrotehniskai kompostēšanai drenāžām un meliorācijām
	Lauksaimnieciskai darbībai	Nelauksaimnieciskai izmantošanai	
	mg/kg		
Pb	500	1000	1500
Cd	10	25	500
Cr	500	1000	2500
Cu	800	1200	2000
Ni	100	200	500
Hg	5	10	25
Zn	2500	3500	5000

Izņemot smago metālu sastāvu, vēl viens svarīgs faktors, kas ierobežo dūņu izmantošanu vidē, ir patogēnu organismu klātbūtne (1.5. tabula) un dūņu atūdeņošana (optimāli 18-25% sausās vielas).

Dūņu bioloģisko un sanitāro kvalitāti var uzlabot, piemēram, veicot kaļķošanu. Uzturot pH vērtību 10-12 līmenī, tiek garantēta pietiekama dūņu sanitārija un 1.5. tabulā redzamo vērtību faktoru mazinājums. Tomēr viens no nopietnākajiem kaļķošanas trūkumiem ir nestabila toksisko smago metālu jonu saistīšanās [10].

Bioloģiski sanitārā kvalitāte dūņām

Noteikšana	Pieņemamo vērtību faktors	
	Augsnes mēslošanai	Meliorācijas darbiem
Patogēnās baktērijas	Nedrīkst būt	Nedrīkst būt
Koliformu indekss	100 - 1000	-
ATT	< 10 kg	< 300 kg

- ATT – tārpu faktors olām

Kaļķošana jeb apstrāde ar kalcija hidroksīdu ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) no dūņu lipīdiem selektīvi izvada taukskābes, taču dūņu stabilizēšanas laikā izdarītā ietekme uz stanola un sterola savienojumu izvadi un molekulāro apvienošanas ir minimāla. Turklāt dūņu stabilizēšana ar

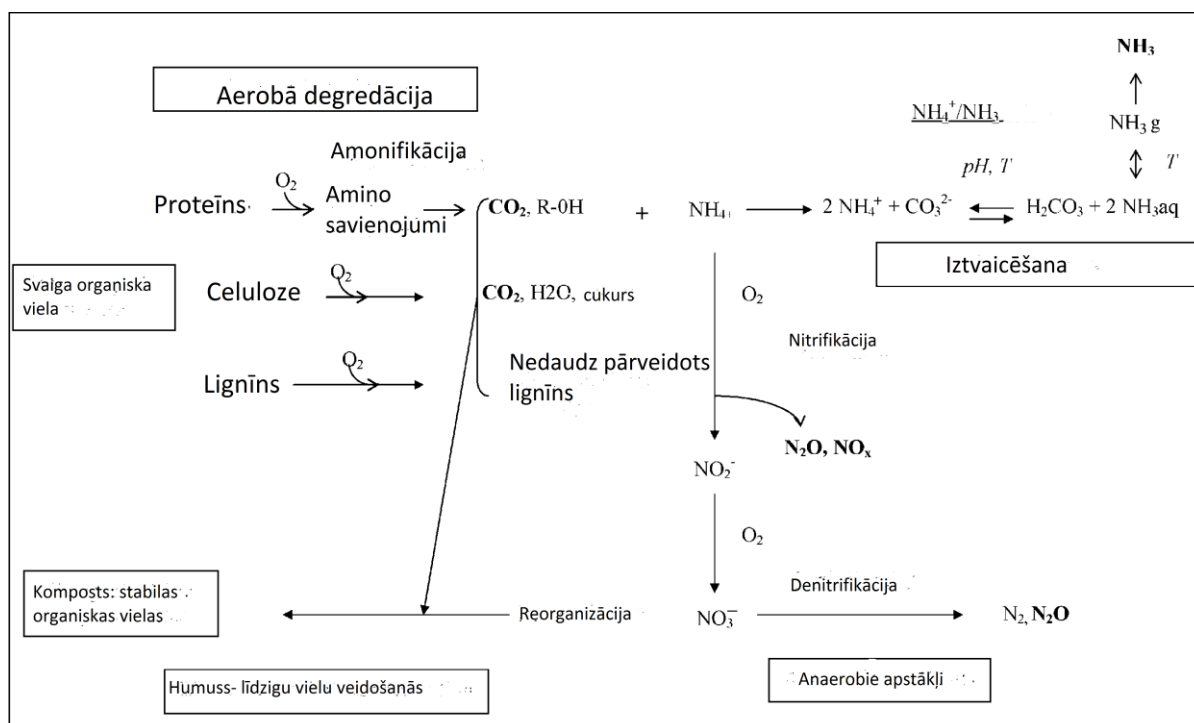
kaļķu suspensiju tiek uzskatīta par labu alternatīvu aerobiskajai vai anaerobajai mikroorganismu darbībai. Tas ir parastais bāziskais līdzeklis, ko izmanto notekūdeņu apstrādes ražotnēs un kas atvieglo dūņu atūdeņošanu, samazina aromātu un kavē patogēnu rašanos. Šāds augstas kvalitātes kaļķu organiskais materiāls bez patogēniem ir vērtīgs mēslojums, īpaši skābā augsnē.

Tomēr literatūrā nav pieejami nekādi dati no mājsaimniecībām par dūņu organisko vielu molekulārajām izmaiņām stabilizēšanas laikā, izmantojot kalcija hidroksīda suspensiju [11].

1.4. Notekūdeņu dūņu kompostēšana

Kompostēšana ir bioloģisks organisko vielu noārdīšanās process, kas notiek skābekļa klātbūtnē un kurā veidojas pēc struktūras augsnes humusam (humuss jeb trūdvielas ir augsnes organiskā daļa, kas radusies, mikroorganismu darbības un fermentu ietekmē bioķīmiski pārveidojoties un sadaloties atmirušajām augu un dzīvnieku atliekām, kas saistījušās ar augsnes minerālvielām pret noārdīšanos izturīgos savienojumos) līdzīgs bioloģiski aktīvs materiāls. Kompostēšanas procesā piedalās dažādas baktērijas, aļģes, sēnes, tārpi un citas organismu grupas. Kompostējot uzlabojas dūņu (tai skaitā arī kompostā citas izmantotās vielas) fizikālās un ķīmiskās īpašības, oksidējas toksiskie organiskie savienojumi, bet smagie metāli saistās vāji šķīstošos savienojumos.

Līdz ar to, veicot kompostēšanu, norit vairākas bioķīmiskas reakcijas šajā mineralizācijas procesā, skatīt 1.2.attēlu [12] :



1.2.att. Galvenās bio - ķīmiskās reakcijas kompostēšanas procesā

Komposta pagatavošanai izmantojamas svaigas vai uzglabātas notekūdeņu dūņas. Kā pildvielu un struktūru veidojošu materiālu pievieno zāģu skaidas, šķeldas, sasmalcinātas mizas un zarus, kritušās lapas, kā arī kūdru, salmus, izskalotos jūras mēslus un citas organiskas dabas atliekas. Kompostam vēlams pievienot koksnes pelnus vai kāliju saturošu minerālmēslojumu. Iegūtie informācijas avoti liecina, ka komposta sastāvs, atkarībā no dūņu īpašībām un pieejamajām izejvielām, katru reizi jāveido no jauna, eksperimentējot ar izejvielu attiecību un pārjaukšanas biežumu.

Kompostu var gatavot uz ūdensnecaurlaidīga seguma (asfaltēts vai betonēts laukums). Jānodrošina drenāžas ūdeņu savākšana ap šo laukumu.

Pirmās nedēļas laikā, pēc izejvielu sakārtošanas, kompostu pārjauc katru dienu, kamēr iegūst irdeni viendabīgu masu. Pēc tam pārjaukšanu var atkārtot vismaz divas reizes nedēļā, bet, ja masas mitrums ir vairāk par 60%, arī biežāk. Pirmajās 2–3 nedēļās komposta masa uzkarst vismaz līdz +70 °C. Komposta sajaukšanai izmanto pašgaitas vai traktorvilkmes agregātus [13].

Komposta nogatavošanās laiks ir no dažām nedēļām līdz 2–3 mēnešiem, atkarībā no izejvielu īpašībām un apmaisīšanas biežuma. Pēc kompostēšanas, procesa aktīvākās daļas temperatūra komposta masā krītas, un aktīvs organiskās vielas sadalīšanās process vairs nenotiek. Masas zudums šajā laikā parasti ir aptuveni 50%, taču var būt arī lielāks, ja izmanto ar oglekli bagātas pildvielas (koksne). Dažās valstīs noteikts obligāts komposta nogatavināšanas laiks – līdz 12 mēnešiem. Šajā laikā komposta mikrofloras (flora mikroskopisku organismu līmenī) darbības rezultātā tiek iznīcināti atlikušie patogēni, tomēr vienlaikus komposts piesārņojas ar nezāļu sēklām, un, ja kompostu uzglabā netālu no izejvielām, kas varētu būt piesārņotas ar patogēniem, var notikt atkārtota komposta inficēšana.

Saskaņā ar Latvijas likumdošanu jānodrošina, lai vismaz 14 dienas komposta temperatūra būtu lielāka par +50 °C. Kompostēšanas procesa noslēgumā temperatūra pakāpeniski krītas un nepaaugstinās arī pēc apmaisīšanas. Tas liecina, ka komposts ir nogatavojies. Optimālais mitruma daudzums ir 40–60%. Ja tas ir mazāks, komposts jāmitrina. Latvijas klimatiskajos apstākļos mitruma daudzums parasti ir pietiekams. Ja mitrums ir nepietiekams, ekonomiski izdevīgāk ir nevis mitrināt kompostu, bet sagaidīt lietu, kas samitrinās komposta masu. Skābekļa pieplūdi nodrošina komposta apmaisīšana un poras kompostējamā masā. Jo vairāk skābekļa, jo straujāk nogatavojas komposts.

Dūņu komposta agroķīmiskās īpašības var uzlabot arī pēc aktīvās fāzes beigām. Piemēram, ja kompostu izmantos apzaļumošanai, tam jāpievieno minerālās vielas (smiltis, smalka grants vai citi materiāli), kas veidos augsnes struktūru, nepieļaus komposta

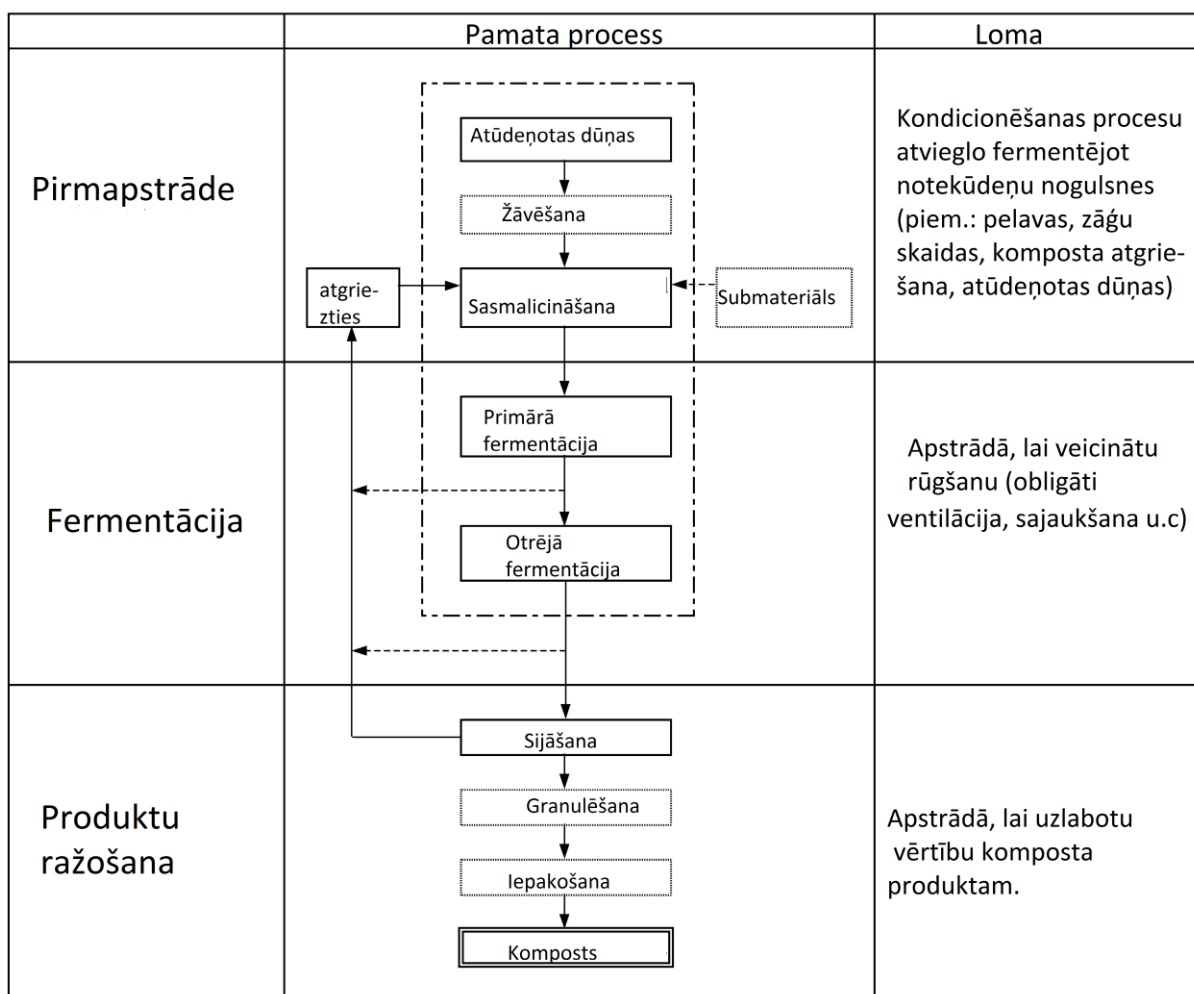
sablīvēšanos un plaisājošas garozas veidošanos. Notekūdeņu dūņu-skaidu vai kūdras kompostā ir apmēram 30% oglekļa, 25% skābekļa, 5% ūdeņraža, 1,5–3% slāpekļa, 1–2% fosfora, 1% sēra un 0,2–0,4% kālija [14].

Kompostēšanas procesu ietekmē daudzi parametri. Vissvarīgākie faktori uzskaitīti 1.6. tabulā un kompostēšanas pamatprocesi – sagatavošana, fermentācija, kā arī produktu nozīme attēlota 1.3. attēlā.

1.6. tabula

Parametri, kas ietekmē kompostēšanas procesu [10]

Noteikšana	Vienība	Vērtība
Komposta temperatūra	$^{\circ}\text{C}$	55 - 60
Komposta masas mitrums W%	%	$40\% < W < 60\%$
Gāze	$\text{m}^3/\text{t}\cdot\text{h}$	90 - 160
Komposta laiks	nedēļas	< 4
Nogatavošanās laiks	mēneši	< 6



1.3.att. Kompostēšanas pamatprocesu un nozīme [15]

1.5. Augsne, tās īpašības, smagie metāli un to ietekme uz augsni

Augsne sastāv no minerālvielām, augsnes organiskām daļām (AOD), ūdens un gaisa. No tā, kas ir šo komponentu sastāvā, un to proporcijām augsnē, lielā mērā atkarīgas tās fizikālās īpašības, tai skaitā augsnes faktūra, struktūra un porainība, kā arī poru lielums. Savukārt šīs īpašības ietekmē gaisa un ūdens kustību augsnē, tātad arī augsnes funkcionēšanas spēju.

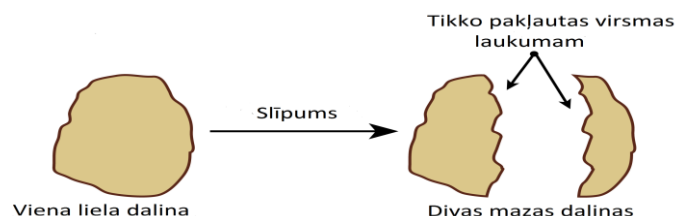
Augsnes faktūrai ir ļoti liela ietekme uz daudz citām tai raksturīgajām īpašībām, un tā tiek uzskatīta par vienu no visnozīmīgākajām augsnes fizikālajām īpašībām. Augsnes faktūra ir trīs minerālu daļiņu – smilts, māla un nogulumu – proporcionālais sadalījums. Daļiņas atšķiras pēc to lielumiem un veido smalku minerālu daļu (1.7. tabula). Neskatoties uz to, ka dažos gadījumos daļiņas, kas lielākas par 2 mm diametrā („rupjā minerālu daļa”) var ietekmēt ūdens aizturi un citas augsnes īpašības, tās netiek uzskatītas, kā augsnes faktūra. Atšķirīgu izmēru daļiņu relatīvais daudzums augsnē nosaka tās faktūru, piemēram, vai tas ir māls, smilšmāls vai kāda cita faktūras kategorija.

1.7. tabula

Diametrs un aptuvenais izmērs četrām augsnes daļiņām [16]

Augsnes daļiņas	Diametrs (mm)	Aptuvenais izmērs
Grants	> 2.0	●
Smilts	0.05 – 2.0	●
Sanesas	0.002 – 0.05	•
Māls	< 0.002	Neredzams ar neapbruņoti aci

Jēdziens „augšnes koloīdi” attiecas uz augstas kvalitātes mālu un AOD daļiņām augsnē. Koloīdi ir svarīga augsnes daļa, jo to īpašības padara tos par vietām, kur notiek visvairāk fiziskās un ķīmiskās aktivitātes augsnē. Viena no šādām īpašībām ir to lielais virsmas laukums. Mazāka izmēra daļiņām, attiecīgajam tilpumam vai masai, ir lielāks virsmas laukums, nekā lielāku izmēru daļiņām (1.4. attēls). Tādējādi tiek palielināta saskarsme ar citiem koloīdiem un ar augsnes šķīdumu. Tā rezultātā starp koloīdu daļiņām un augsnes ūdeni veidojas stipra berze un saites, ar ko izskaidrojams tas, ka mālaina augsne, kas mitra, turas kopā labāk, nekā smilšaina augsne.



1.4. att. Virsmas laukuma ilustrācija [16]

Augiem, to augšanas procesā nepieciešamas gan makro, gan mikro barības vielas. Kā neatņemamas barības vielas augiem nepieciešams bors, hlors, nātrijs, varš, dzelzs, mangāns, cinks, vanādijs un molibdēns. Šīs vielas nepieciešamas mazos daudzumos un, to pārsniedzot, tās iedarbojas toksiski. Vairums no tām ir nepieciešamo enzīmu sastāvdaļas. Dažas no tām, piemēram, hlors, mangāns, dzelzs, cinks un vanādijs mēdz piedalīties fotosintēzē.

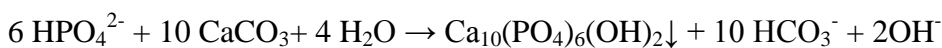
Augiem nepieciešamās makro barības vielas ir ogleklis, ūdeņradis, skābeklis, slāpeklis, fosfors, sērs, kālijs, kalcijs un magnijs. Oglekļa, ūdeņraža un skābekļa avoti ir atmosfēra un ūdens. Slāpekli daži augi uzņem tieši no atmosfēras caur slāpeklim piesaistītajām baktērijām. Pārējās nepieciešamās makro barības vielas tiek uzņemtas no augsnes. Slāpekli, fosforu un nātriju bieži pievieno augsnei kā mēslojumu. Kalcija trūkumu augsnē izraisa kalcija uzņemšana augos, ogļskābes izskalošana skābā augsnē un augsts nātrija, kālija un magnija līmenis bāziskā augsnē. Augsni, kurai trūkst kalcija, parasti apgādā ar kaļķiem, lai nodrošinātu augiem nepieciešamo kalcija daudzumu.

Magnijs augiem tiek piegādāts caur jonu apmaiņas procesu organiskajās vielās vai mālos. Magnija trūkumu augsnē izraisa augsts kalcija, nātrija vai kālija līmenis, un sērs asimilējamā SO_4^{2-} formā kuri tiek uzņemti augos. Atšķirībā no K^+ gadījuma, sulfātjoni nav piesaistīti jonu apmaiņai, un tas pieejams asimilēšanai augu saknēs.

N un P veiksmīgs pielietojums nav iespējams bez zināšanām par barības vielu pārveidošanās procesiem, kas notiek dabā un uzskatāmi redzami slāpekļa un fosfora aprites ciklos dabā. Lauksaimniecības sistēmās šīs pārveidošanās notiek augsnē un ir sarežģītas mijiedarbības, kas notiek starp atmosfēru, augsnes daļiņām, augsnes baktērijām, augu un dzīvnieku valsti un augsnes ūdeņiem, funkcija. Slāpekļa saturs augsnē pārsvarā ir organisks (90%), un tas radies no mirušo augu (biomasas) sairšanas un dzīvnieku, augu atlikumiem, kā arī fekālijām, dzīvnieku urīna utt. Tas pāriet NH_4^+ formā, kas var oksidēties līdz NO_3^- , iedarbojoties augsnes baktērijām. Slāpeklis, kas piesaistīts augsnes humusam, uztur augsnes ražību. Tas kalpo arī par slāpekļa rezervuāru, kas nepieciešams augiem. Šīs īpašības papildus priekšrocība ir tāda, ka slāpekļa izdalīšanas ātrums augiem ir aptuveni vienāds ar augu augšanas ātrumu.

Augi parasti no augsnes uzņem NO_3^- . Kad slāpekļis augsnei tiek piegādāts NH_4^+ (mēslojuma) formā, nitrificējošās baktērijas to pārvērš par NO_3^- izmantošanai augos. Dažiem pākšaugiem, piemēram, sojas pupiņām, lucernai, āboliņam utt. piemīt unikālas spējas savos sakņu moduļos piesaistīt atmosfērisko slāpekli caur slāpekli piesaistošajām baktērijām. Pākšaugi augsnei var piegādāt ievērojamu daudzumu slāpekļa.

Lai arī fosfora attiecība auga materiālā ir ļoti maza, tas ir augiem ļoti nepieciešams. Augu asimilējamās fosfāta formas ir H_2PO_4^- un HPO_4^{2-} , kas nosaka augsnes pH vērtību. Ortofosfāts augiem vispieejamākais ir, ja pH vērtības ir tuvu neitrālām. Skābā augsnē ortofosfātjonus nogulsnē vai veidojas sāļi, t.i., Al^{3+} , Fe^{3+} utt. Bāziskā augsnē kur ir CaCO_3 , notiek šāda reakcija, un tiek nogulsnēts hidroksiapatīts:



Tā kā fosfors ir piesaistīts hidroksiapatīta formā, no augsnes pazūd neliels daudzums fosfora, kas pievienots kā mēslojums [17].

Smago metālu uzkrāšanās lauksaimniecības zemēs kļūst aizvien aktuālāka, tā ir saistīta ar pārtikas drošumu un potenciālo risku veselībai, kā ekosistēmām. Noteiktā koncentrācijā šie metāli ir nepieciešami augiem, bet, pārsniedzot pieļaujamās robežvērtības, tie kļūst toksiski. Augsnē metāli vienmēr atrodas fona līmenī, to nosaka pedoģenēze (augsnes veidošanās, kas atkarīga no pieciem galvenajiem faktoriem: cilmieži, klimats, organismi, reljefs un laiks), kā arī notiek to mijiedarbība ar augsnes matricu, taču, dažādu faktoru ietekmē, smagie metāli augsnē var kļūt mobili. To pārmērīga uzkrāšanās augsnē ir kaitīga cilvēku un dzīvnieku veselībai. Pastāv divu veidu smago metālu iedarbība uz organismu:

- hroniska (iedarbība ilgākā laika periodā), caur barības ķēdi;
- akūta (tūlītēja) saindēšanās ar smagajiem metāliem, reti ir saistīta ar barības uzņemšanu vai ādas kontaktu.
- Ilgstošas iedarbības rezultātā smagie metāli var izraisīt:

Svins - garīgo atpalcību;

Kadmijs - ietekmē nieres, aknas un gremošanas traktu;

Arsēns - ādas saindēšanos, ietekmē nieres un centrālo nervu sistēmu.

Smago metālu piesārņojuma novēršana augsnēs ir sarežģīts un dārgs process. Tiklīdz metāli nonāk apkārtējā vidē, tie arī tur paliek. Metāli, atšķirībā no oglekli saturošām organiskām molekulām, nedeģradējas. Tie nav uzņēmīgi pret bioloģisko sadalīšanu, tādējādi tie nokļūst lauksaimniecības produktos caur barības ķēdi, kas ietekmē lauksaimniecības

produktu kvalitāti, un tiem ir kaitīga ietekme uz cilvēka veselību [18].

Vienīgie izņēmumi ir dzīvsudrabs un selēns, kuri ar mikroorganismu palīdzību tiek pārveidoti gaistošos savienojumos.

Tādēļ tiek izstrādāti dažādi paņēmieni, kas gan nenovērš smago metālu piesārņojumu, bet palīdz imobilizēt tos augsnē un samazina to iespējamo kaitīgo ietekmi:

- *Augsnes pH palielināšana* līdz 6, 5 vai augstākam pH vērtībām. Metālu joni labi šķīst mazo pH vērtību diapazonā, tādējādi, palielinot pH, tie kļūst mazāk pieejami augiem un, līdz ar to, cilvēki to neuzņem ar pārtiku. Palielinot pH, ir pretējs efekts uz metāliem, to anjonu formā.
- *Mitro augšņu drenāža*. Drenāža uzlabo augsnes aerāciju un veicina metālu oksīdu veidošanos, tādējādi, padarot tos mazāk šķīstošus. Tāpēc, labi aerētās augsnēs, metāli ir mazāk pieejami. Izņēmums ir hroms, kuram ir lielāka biopieejamība oksidētajās formās.
- *Fosfātu lietošana*. Fosfātu izmantošana samazina katjono metālu biopieejamību, bet tiem ir pretējs efekts uz to anjonu savienojumiem, piemēram, arsēna. Jāuzmanās ar fosfora izmantošanu augsnēs, jo augsts fosfora saturs var veicināt ūdens piesārņojumu.
- *Rūpīga augu izvēle* piesārņotajās augsnēs [19]. arī to kaitīgo ietekmi uz augsnes

Notekūdeņu dūņu lietošana lauksaimniecībā ir alternatīva atkritumu apglabāšanai. Tās satur augiem nepieciešamos makroelementus, piem., slāpekļi, fosfors, kālijs, kā arī organiskas vielas. Notekūdeņu dūņu mēslošanas rezultātā samazinās augsnes pH un palielinās elektrovadītspēja, organiskā oglekļa, kopējā slāpekļa, pieejamā fosfora, nātrija, kālija un kalcija saturs. Bet, neskatoties uz potenciālo labumu lauksaimniecībai, notekūdeņu dūņas var saturēt toksiskus metālus palielinātās koncentrācijās. Tādēļ, to lietošana lauksaimniecībā ir limitēta pārtikas piesārņojuma dēļ.

Antropogēnas darbības rezultāti, piem., atkritumu sadedzināšana, notekūdeņu un mēslošanas līdzekļu izmantošana lauksaimniecībā, noved pie metālu uzkrāšanās augsnēs. Savukārt, augsnes fizikāli ķīmiskās īpašības nosaka metālu biopieejamību. No tiem svarīgākie faktori ir organiskā matrica un pH. Pastāv zināma likumsakarība starp metālu koncentrāciju augsnē un tās pH vērtībām, kā arī organisko vielu saturu. Pētījuma rezultāti liecina, ka bāziskās augsnēs, ar augstu organisko vielu saturu, smagie metāli ir ievērojami augstākās koncentrācijās, salīdzinoši ar neitrālām augsnēm [20].

Mikroelementu biopieejamība augos ir atkarīga no vairākām augsnes īpašībām. Augsnes pH ir nozīmīga loma mikroelementu biopieejamībai [21].

Augsnes pēc skābuma pakāpes iedala 6 grupās:

- ļoti skābas augsnes pH < 4,6;
- skābas augsnes pH 4,6-5,0;
- vidēji skābas augsnes pH 5,1-5,5;
- vāji skābas augsnes pH 5,6-6,0;
- vāji skābas līdz neitrālas augsnes pH 6,1-6,5;
- bāziskas (sārmainas) augsnes pH > 6,5.

Tomēr jāuzsver, ka arī citas augsnes fizikāli ķīmiskās īpašības, piemēram, sāļums, mālu saturs, temperatūra, dziļums un ģeoķīmiskais sastāvs var ietekmēt smago metālu sadalījumu.

Fosfātus saturošie mēslošanas līdzekļi, organiskie mēslošanas līdzekļi un smagos metālus saturošie pesticīdi, ir galvenie Cr (III), Ni (II), Cu (II), As (V), Cd (II), Zn (II) avoti augsnē. Pielietojamo mēslojumu kvalitātei un daudzumam ir nozīmīga loma smago metālu akumulēšanai augsnēs [22].

Arī pelni veicina augstu Fe, Mn, Cu, Zn, Cr, Ni, Pb saturu augsnē, tādējādi to piesārņojot [23].

Metālisko elementu uzņemšana un uzkrāšanās augos variē starp augu sugām un, galvenokārt, ir atkarīga no augu sugas, smago metālu fizikāli ķīmisko īpašību un to satura augsnē, augsnes kvalitātes [24], tās sastāva un klimatiskajiem apstākļiem, augu genotipa un agrokultūras, augu sakņu sistēmas tipa un sezonāliem cikliem. Arī nogulumu struktūra ir svarīgs faktors, kas ietekmē metālu uzņemšanu augos. Metālu šķīdība augsnē galvenokārt ir atkarīga no tās pH vērtības, metālu katjonu apmaiņas kapacitātes, organiskā oglekļa satura un oksidēšanas pakāpes.

Smago metālu akumulēšana augos izraisa fotosintēzes ātruma un hlorofila pigmentu samazināšanos, paātrinātu lipīdu peroksidēšanu, kā arī prolīna un proteīnu saturu, augu nīkšanu un ražīguma samazināšanos [25].

Lielāka daļa smago metālu akumulējas saknēs, nevis dzinumos, rezultātā tie var izraisīt fitotoksicitāti.

Augi, sevišķi lapu dārzeņi, uzņem smagos metālus un tālāk tie ar pārtiku nokļūst cilvēka organismā, atstājot kaitīgu ietekmi uz veselību. Svina toksiskie efekti cilvēka organismā ir hemoglobīna veidošanās inhibēšana, sterilitāte, bērnu garīga atpalicība. Dzīvsudrabs izraisa smadzeņu bojājumus, sāpes krūtīs, kuņģī un klepu. Bet nopietnus draudus cilvēku veselībai izraisa kadmija hroniska uzkrāšanās nierēs, radot to disfunkciju [26].

Nozīmīgākie minerāli, kas nosaka cinka saturu augsnē, ir biotīts, amfibols un piroksēni. Zn^{2+} viegli adsorbējas uz māla minerāliem un organiskām vielām, tāpēc novērojama tā akumulācija augsnes virsējos horizontos. Vismazāk cinku satur smilts augsnes, bet visvairāk – māla augsnes. Skābās un neintrālās augsnēs ir vairāk šķīstoša un augiem izmantojamā cinka. Cinks ir viens no nozīmīgiem videi piesārņojošiem ķīmiskajiem elementiem. Gamdrīz pusi no cilvēka radītā piesārņojuma izraisa metalurģija.

Augsnē vara joni mijiedarbojas ar minerāliem, karbonātiem un humusvielām, tāpēc tie kļūst relatīvi mazkustīgi. Līdz ar to, varš migrē augsnes virsējos horizontos. Galvenokārt saistīts ar bioakumulāciju, cilvēka saimniecisko darbību – atmosfēras piesārņojumu. Mazs parasti vara ir minerālaugsnēs. Sevišķi maz vara ir smilts un kūdras augsnēs. Skābās meža augsnēs varš ir vairāk kustīgs un pieejams [27].

Svins ir visizplatītākais toksiskais metāls. Ar to saskaras ražošanas nozarēs: Pb akumulatora izgatavošanā, kalnrūpniecībā, u.c. Svina savienojumu izmanto kā antidetonatora piedevu degvielai. Svina plašā izmantošana izraisa lielu svina daudzuma izdalīšanos apkārtējā vidē. Dabā svins pieskaitāms pie mazizplatītiem elementiem. Maksimālais svina saturs augsnē var būt 40 mg/kg [28, 171-172 lpp.].

Dabā kadmijijs ir sastopams reti, galvenokārt, kā blakusprodukts vara, cinka un svina rūdām, retāk kā minerāls, kadmija sulfāts. Kadmijijs rodas cilvēka darbības rezultātā: sadegot kurināmajam (tonna ogļu satur apmēram 2 g Cd). Kadmija nokļūšanu apkārtējā vidē papildina tā klātbūtne lauksaimniecības ķīmikālijās, sevišķi mēslošanas līdzekļos tas atrodams, eļļas un degvielu sastāvā. Cd ir viens no toksiskiem metāliem, un tas nav organismam nepieciešams mikroelements. Cilvēka organismā var nokļūt pa elpceļiem un no apkārtējās vides [177-178 lpp.].

Darbā hroms ir plaši izplatīts gan zemes garoza (parasti rūdās kopā ar dzelzi), gan arī bioloģiskajos materiālos. Hroma saturošos savienojumus lieto dažādās ražošanas nozarēs: metālu pārklāšanai (pret koroziju un nodilumu), krāsu un laku rūpniecībā, u.c. Nelielā daudzumā hroms ir cementa sastāvā. Darba vidē ir sastopams (Cr^{3+}) un (Cr^{6+}) savienojumi, no (III) un (VI) kuriem toksiskāks ir hroma (VI) savienojumi. Hroms (III) ir cilvēka organismā esošs mikroelements. Hroms un tā savienojumi organismā nokļūst visbiežāk caur elpceļiem, ādu [175 lpp.].

1.6. Paraugu sagatavošanas metodes smago metālisko elementu noteikšanai dabas paraugos

Analizējamais paraugus Cu(II), Zn(II), Cd(II) un Pb(II) noteikšanai ar ICP-MS (induktīvi saistītās plazmas-mazspektrometrija) metodi sagatavo mikroviļņu sistēmā, tos

apstrādājot ar HNO₃ un H₂O₂, ievērojot temperatūras režīmu (līdz 170°C) (1.8. tab.). Par iekšējo standartu Cu(II), Zn(II), Cd(II) un Pb(II) noteikšanai tika izmantots terbijs (Tb) [29].

1.8. tabula

Mikroviļņu sistēmas parametri paraugu sagatavošanai Cu(II), Zn(II), Pb(II) un Cd(II) noteikšanai [29]

Solis	Jauda(W), sākumā	Jauda(W), beigās	Laiks, min.	Ventilēšana(pagriezieni sekunde)
1.	250	250	1	1
2.	0	0	1	1
3.	250	400	5	1
4.	400	650	5	1
5.	650	650	5	1
6.	0	0	15	3

Cietā materiāla analīzei parasti ir nepieciešama šķīdināšanas/sagraušanas stadija, pirms atomu spektrometrijas metožu izmantošanas. Parasti šī ir sagraušanas procedūra ar skābēm, kuru kombinācijas variē, atkarībā no parauga tipa un nepieciešamā parauga sagraušanas līmeņa. Eksperimentāli ir pierādīts, ka ultraskaņas izmantošana ekstrakcijas vietā, var efektīvi atbrīvot smago metālu jonus no dūņām, kā arī saīsināt ekstraktu ieguves laiku. Tādējādi ultraskaņa var uzskatīt par efektīvu metodi, lai palielinātu smago metālu ekstrakcijas efektivitāti [30].

Visplašāk lietojamās metodes smago metālu mikroaudzumu noteikšanai ir elektrotermālā atomabsorbcijas spektrometrija (ETAAS), induktīvi saistītas plazmas optiskās emisijas spektrometrija (ICP-OES) un induktīvi saistītas plazmas-masspektrometrija (ICP-MS). Šīs metodes ir ātras un jutīgas smago metālu mikroaudzumu noteikšanai dažādās matricēs. Dažu smago metālu saturs analizējamajos paraugos bieži vien ir zemāks par ICP-OES noteikšanas robežām. Šā iemesla dēļ ultraskaņas aerosolu sistēmas apvienošana ar ICP-OES var uzlabot noteikšanas robežas 5 – 50 reizes.

Pēdējos gados ICP-OES metode ir kļuvusi par vienu no piemērotākām metodēm smago metālu mikroaudzumu noteikšanai, jo tai piemīt augsta jutība, iespēja ātri un vienlaicīgi noteikt vairākus metālus, kā arī plašs linearitātes diapazons. Tomēr, tieša smago metālu

mikroaudzumu noteikšana ar ICP-OES bieži vien ir apgrūtināta ne tikai metodes nepietiekamās jutības, bet arī matricas efektu dēļ

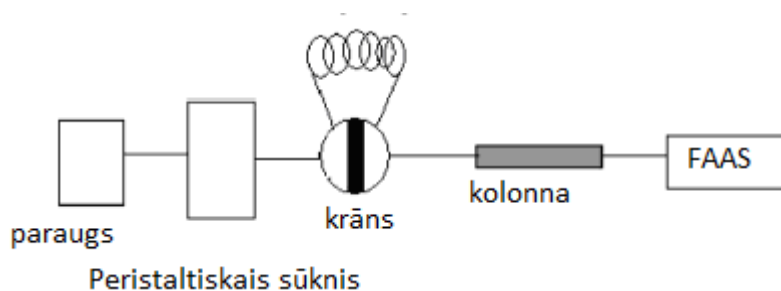
Lai novērstu matricas efektus, nepieciešams efektīvs metāla jonu atdalīšanas un prekoncentrēšanas paņēmiens. Šim nolūkam tiek izmantotas dažādas atdalīšanas/prekoncentrēšanas metodes, piemēram, šķidrums-šķidrums ekstrakciju, līdzgulsnēšanu, jonu apmaiņu un cietfāzes ekstrakciju (CFE). No visām šīm metodēm, CFE plaši izmanto kopā ar plūsmas injekcijas (PI), *on-line* atdalīšanu un prekoncentrēšanas sistēmām, jo tai ir vairākas priekšrocības:

- ātra un vienkārša darbība;
- augsts prekoncentrēšanas koeficients;
- ātra fāžu atdalīšana;
- automatizācija;
- laika un izmaksu ekonomiska.

PI apvienošana ICP-OES ar *on-line* atdalīšanu un prekoncentrēšanu mikrokolonnā izradījās veiksmīga elementu mikroaudzumu noteikšanai. Šī kombinācija nodrošina ne tikai noteikšanas diapazona paplašināšanu, bet arī samazina matricas traucējumus.

Smago metālu analīzes metode ar LAAS paraugos bieži vien ir apgrūtināta kompleksu veidošanās un matricas ievērojamu traucējumu dēļ. Turklāt, daži metālu joni paraugos ir mazā koncentrācijā, kas bieži vien ir mazāks par aparatūras noteikšanas robežas. Atdalīšanas-prekoncentrēšanas paņēmiens uzlabo analītisko noteikšanas robežu, vairākkārt palielina jutīgumu, uzlabo rezultātu precizitāti un atvieglo kalibrēšanu [31].

Plūsmas injekcijas metodes (PI) apvienošanai ar LAAS ir acīmredzamas priekšrocības, piemēram, uzlabojot pneimatiskā smidzinātāja darbību, tiek samazināts parauga un maskējošo reaģentu patēriņš, piesārņojuma risks, un palielināta parauga caurplūsma. Izmainot sorbenta ķīmisko sastāvu, tiek panākts selektivitātes pieaugums, tādējādi novēršot matricas traucējumus un uzlabojot noteikšanas robežas.



1.5. att. On-line plūsmas injekcijas-LAAS sistēmas shēma [32]

Cietfāzes ekstrakcijas metodei dod priekšroku daudzi zinātnieki tās ātruma, vienkāršības, augsta prekoncestrēšanās faktora, ātras fāzes atdalīšanas, laika un zemo izmaksu dēļ. Tādēļ tiek pētīti un meklēti jauni adsorbenti CFE metodei, kuriem ir liels virsmas laukums, augsti efektīva adsorbēcija, plašs pielietojums skābju un bāzu sistēmām un augstas adsorbēcijas spējas. CFE adsorbēcijas materiālam ir būtiska nozīme, jo tas nosaka analīzes metodes jutību un selektivitāti.

Piemēram, nosakot dabas paraugos Pb(II), Cd(II), Cr(III), Ni(II) un Mn(II) mikrodaudzumus ar liesmas atomabsorbēcijas spektrometrijas metodi (LAAS), tika izvēlēts Cu(II)-dibenzilditiokarbamāts. Šim nolūkam paraugus sagatavo mikroviļņu sistēmā ar karaļūdeni un H₂O₂ [33].

Literatūrā [34] ir atrodami dati par dažādu metālu hidroksīdu izmantošanu smago metālu prekoncestrēšanai un atdalīšanai. Tāpēc tika pētīta iespēja kvantitatīvi līdzgulsnēt Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Mn(II), Fe(III) un Pb(II) mikrodaudzumus ar šim nolūkam visbiežāk izmantots tulija hidroksīdu (Tm(OH)₃), skatīt 1.9. tabulā.

1.9. tabula

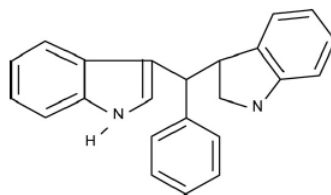
Analītu noteikšanas robežas ar līdzgulsnēšanas metodi (n=10), izmantojot Tm(OH)₃

Analīts	Noteikšanas robeža, µg/L
Cu	0,51
Pb	1,6
Ni	1,41
Fe	0,5
Cd	0,1
Co	0,5

Smago metālu noteikšanu ar liesmas atomabsorbēcijas spektrometrijas metodi ietekmē sārmu un sārmzemju metālu joni (mg/L), bet rezultātā atgūstamība ir lielāka par 95% un noteikšanas robeža ir 1,6 mg/L. Metodi var izmantot smago metālisko elementu noteikšanai ne tikai ūdens un pārtikas paraugos, bet arī augsnē[34].

Cu(II), Zn(II), Pb(II) un Fe(III) mikrodaudzumu noteikšanai lieto selektīvu un jutīgu cietfāzes ekstrakcijas metodi, izmantojot modificēto Al₂O₃-NDS (Al₂O₃-nātrija dodecilsulfātu). Cu(II), Zn(II), Pb(II) un Fe(III) jonu prekoncestrēšanai, Al₂O₃-NDS pārklāj ar mezo-fenil-*bis*(indolil)metānu (MPBIM) (strukturformula 1.6.att.). Metodes pamatā analīta jonu kvantitatīva adsorbēcija uz adsorbenta, kompleksa veidošanās reakcijā ar MPBIM. Adsorbētie metāli tiek kvantitatīvi eluēti ar HNO₃. Tam seko noteikšana ar LAAS metodi.

Metodes relatīvā standartnovirze ir < 3,0%.



1.6. att. MPBIM struktūrformula

Paraugu sagatavošanai izmanto karsēšanu ar HNO₃ un HClO₄. Optimāls pH metālisko elementu noteikšanai ir 7,0. No veiktajiem pētījumiem par matricas traucējošo jonu un pārejas metālu jonu ietekmi uz analīžu rezultātiem, var secināt, ka tā ir niecīga, jo matricās metālu joni netiek aizturēti uz adsorbenta Al₂O₃-NDS, to kompleksu mazās stabilitātes konstantes dēļ [35].

Hg (II) ir iespējams noteikt ar dzīvsudraba analizatoru. Metodes pamatā - parauga sadedzināšana skābekļa plūsmā. Katalītiskai parauga sadalīšanai seko brīvā dzīvsudraba saistīšana ar zelta amalgamatoru un dzīvsudraba tvaiku izplūšana absorbcijas šūnā. Tas ļauj noteikt Hg koncentrāciju no 0,05 – 600 ng. Dzīvsudraba analizatora parametri parādīti 1.10. tabulā. [36].

1.10. tabula

Dzīvsudraba analizatora optimālie parametri

Gaismas avots	Zemspiediena Hg tvaiku lampa
Detektors	Silikona UV fotodetektors
Noteikšanas robeža, ng/Hg	0,01
Viļņa garums, nm	253,65
Parauga tilpums, µL	200
Žāvēšana/sadalīšana/gaidīšana, s	140/200/45
Nesējgāze, plūsmas ātrums, mL/min	Skābeklis, 200

Matricas atdalīšanai un analīta preconcentrēšanai var lietot *Amberlite-XAD* kopolimēra jonītu sistēmu, kura ir funkcionalizēta ar Šifa bāzēm. Šifa bāzes ir svarīga ligandu grupa, kas iegūta aldehīdu kondensācijas reakcijā ar amīniem. Šifa bāžu funkcionalizētās polimēru matricas (4-feniltiosemikarbazīds, 2,3-dihidroksibenzaldehīds un 2-tiofēnkarboksaldehīds) tiek iegūtas veidojoties –C=N- saitei uz dažādām matricām. Šos jonītus var izmantot pārejas un citu metālu mikroaudzumu preconcentrēšanai no sagatavotiem augsnes un nogulumu

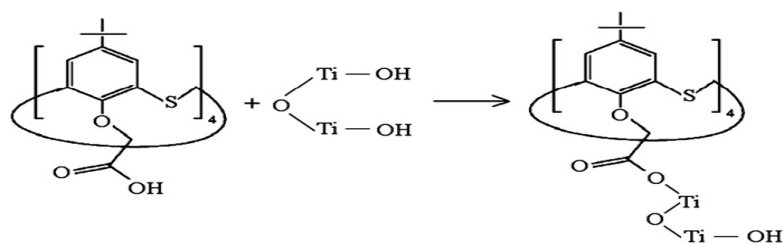
paraugiem. Optimāls noteikšanas pH ir 6,0. Amonija acetāta buferšķīduma klātbūtne ļauj vienlaikus izvairīties no matricas elementu, piemēram, Ca, Mg, Na jonu u.c. ietekmes. Paraugus Cd, Co, Cu, Ni un Pb noteikšanai nogulumos un augsnēs sagatavo, izmantojot karaļūdeni. Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) un Pb(II) tiek preconcentrēti no augšņu nogulumu paraugu skābiem ekstraktiem un eluēti ar slāpekļskābi tieši noteikšanas sistēmā, t.i. LAAS. Pēc skābo ekstraktu apstrādes ar nātrija fluorīdu un buferšķīdumu līdz vides pH = 6, paraugos tiek analizēti metālu jonu mikro daudzumi.

Šie Šifa bāzes modificētie jonīti atvieglo analītu zīmju noteikšanu un to efektīvu atdalīšanu no matricas elementiem, noteikšanai izmantojot PI-LAAS sistēmu.

Šifa bāžu modificētiem jonītiem ir vairākas priekšrocības, jo analīta eluēšanai nav nepieciešami organiskie šķīdinātāji, līdz ar to tiek novērsts sistēmas piesārņojums. Turklāt, daudzi organiskie šķīdinātāji ir potenciāli kaitīgi videi un tāpēc to izmantošana, pēc iespējas, jāierobežo. Izmantojot organiskos šķīdinātājus, ir nepieciešama to ietvaicēšana pirms analīzes posma, kas neizbēgami noved pie analīzes laika palielināšanas. Veiktie pētījumi pierāda, ka šos jonītus var veiksmīgi izmantot ūdens paraugu analīzei, jo Ca, Mg un Na jonu lielās koncentrācijas neietekmē šo jonītu kapacitāti. Tos lieto pārtikas produktu un dārzeņu analīzei, kā arī šo metodi var veiksmīgi lietot cieto vides paraugu, piemēram, augsnes un nogulumu analīzei.

Lietojot šo metodi potenciāli traucējošo elementu skaits pieaug. Piemēram, šāda tipa paraugos dzelzs var būt lielās koncentrācijās (2 – 5%) un rezultātā tas noved pie noteikšanas kļūdām. Dzelzs joni var potenciāli piesātināt kolonnu, tādējādi samazinot nosakāmo metālu atgūstamību. Dažās vidēs, ja ir noteiktas pH vērtības, dzelzs var izgulsnēties, kas var novest pie analīta jonu līdzgulsnēšanas. Tādēļ, lai iegūtu ticamus rezultātus un novērstu dzelzs aizturi kolonnā un izgulsnēšanos, tiek pievienots NaF, tādējādi izvairoties no Fe(OH)₃ veidošanās [34].

Kā adsorbentu smago metālu mikro daudzumu preconcentrēšanai/atdalīšanai var izmantot ar tiakaliks[4]arēna tetrakarboksilātu modificēto porainu titāna dioksīdu (TiO₂). Tiakaliksarēni ir savienojumu klase (1.7. att.), kurā metilēntilpiņus aizvieto C-S saitēm kaliksarēnu. Sēra ievadīšana molekulā izmaina savienojuma elektroniskās un strukturālās īpašības, kuras ievērojami atšķiras no metilēna grupas. Tiakaliksarēni un to atvasinājumi uzrāda augstu afinitāti pret dažiem pārejas metālu joniem un cēlmetālu joniem.



1.7. att. Modificēta ar tiakaliks[4]arēna tetrakarboksilāta poraina TiO_2 iegūšana

Porainam TiO_2 ir liels analītiskais potenciāls CFE, jo tam ir liela virsma, poraina struktūra un ļoti šaurs poru izmēru sadalījums. Eksperimentālie rezultāti liecina ka porains TiO_2 uzrāda ne tikai augstu adsorbcijas kapacitāti mērķa analītiem, bet arī ir tolerants pret mijiedarbību ar traucējošiem faktoriem un tam ir labas reģenerācijas spējas. Tomēr, ir jāpiezīmē, ka šie metālu oksīdi nav selektīvi un nav piemēroti paraugiem ar komplicēto matricu, kur tie tiek lietoti kā adsorbenti. Tādēļ selektivitātes uzlabošanai, ir nepieciešama šo sorbentu materiālu modificēšana. Visbiežāk lietotā metode ir helatējoša reaģenta nostiprināšana, fizikāli vai ķīmiski, uz šā materiāla virsmas. Ķīmiski piesaistīts reaģents ir stabilāks un to var izmantot atkārtoti.

Ar šo modificēto sorbentu tiek papildīta mikrokolonna (4,0 mm iekš.diametrs) plūsmas injekcijai (PI), apvienojot ar induktīvi saistītās plazmas optiskās emisijas spektrometriju (ICP-OES), vienlaicīgai metālu mikroaudzumu noteikšanai (V(V), Cu(II), Pb(II), Cr(III)) ūdens paraugos. Šim nolūkam darbā [37] tika optimizēti eksperimentālie apstākļi un pētīti iespējamie traucējumi. Vides pH vērtībai ir nozīmīga loma cietfāzes ekstrakcijas metodē, jo atbilstoša pH vērtība var ne tikai uzlabot adsorbcijas efektivitāti, bet arī nomākt matricas traucējumus.

Al(III), Cr(III) un V(V) var noteikt ar induktīvi saistītās plazmas optiskās emisijas spektrofotometriju kopā ar ultraskaņas aerosolu sistēmu (USNICP-OES). Noteikšanas apstākļi ir apkopoti 1.11. tabulā [38].

ICP-OES aparatūras parametri Al, Cr, Fe un V noteikšanai

Jauda	1,0 kW
Radio frekvences ģenerators	40,68 MHz
Izsmidzinātājs	Ultraskaņas
Plazmas gāzes plūsmas ātrums	8,5 L/min
Papildus gāzes plūsmas ātrums	1,0 L/min
Parauga gāzes plūsmas ātrums	0,5 L/min
Šķīduma ievades ātrums	1,5 mL/min
Viļņa garums (Al)	308,215 nm
Viļņa garums (Cr)	267,716 nm
Viļņa garums (Fe)	240,488 nm
Viļņa garums (V)	309,311 nm

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Izmantotās iekārtas un reaģenti:

Iekārtas

- Elektroniskie svāri *KERN* 440 - 33, precizitāte: $\pm 0,01$ g;
- Analītiskie svāri *PRECISA* XB 220A, precizitāte: $\pm 0,0001$ g;
- Atomabsorbciometrs *Perkin Elmer* „A Analyst 200“ (Liesmas (FAAS) režīms: joslas spektrālais platums – 0,2 nm; absorbcijas viļņa garums – 248,3 nm; gaismas avots – vara, hroma, kadmija, svina un dzelzs dobā katoda lampa; strāva – 10 mA; liesmas gāzes – acetilēns : gaiss);
- Elektrotermālais atomabsorbcijas spektrometrs (ETAAS) *PerkinElmer* „A Analyst 600”, ar autosampleru AS – 800;
- Mikroviļņu iekārta *Anton Paar* MULTIWAVE 3000; 100 mL augstspiediena teflona trauciņi (max spiediens 100 Bar, max temperatūra 260 °C);
- Krafītājs *OS – 10 Orbital shaker*, Biosan, Ser.No: 0C0609006;
- pH metrs, *Adrona* AD 1458; 220 V; Nr.34698;
- Žāvējamais skapis Memmet, $t_{\max} = 220^{\circ}\text{C}; \pm 0,1^{\circ}\text{C}$;
- Parauga ņemšanas zonde, *Eijkelkamp* tipa;
- Dzirnavas, *IKA A11 basic*.

Reaģenti

- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ standartšķīdums, $\gamma_{\text{Zn}} = 1001 \pm 2$ mg/L, Merck;
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ standartšķīdums, $\gamma_{\text{Cu}} = 1000 \pm 2$ mg/L, Merck;
- $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ standartšķīdums, $\gamma_{\text{Cd}} = 1001 \pm 2$ mg/L, Merck;
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ standartšķīdums, $\gamma_{\text{Pb}} = 1000 \pm 2$ mg/L, Merck ;
- $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ standartšķīdums, $\gamma_{\text{Cr}} = 1004 \pm 5$ mg/L, Merck;
- Slāpekļskābe 65% HNO_3 (anal. tīrs) „Merck”;
- 1 M KCl šķīdums: 1 L mērkolbā ūdenī šķīdināja 74,55 g kristāliska kālija hlorīda, un uzpildīja kolbu līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni;
- 1 M HNO_3 šķīdums: 1 L mērkolbā ūdenī pievienoja 71,4 mL konc. slāpekļskābi, un uzpildīja kolbu līdz atdzīmei ar dejonizētu ūdeni.

Trauki

- Mikropipete „Accumax”, 20 – 200 µL, kļūda ± 2%;
- Mikropipete „Rainin“ 20 – 250 µL, D0991926A, precizitāte ± 0,3 µL;
- Mērpipete 5 mL, 10 mL;
- Mora pipete 5 mL, 10 mL (B precizitātes klase);
- Mērkolba 25 mL, 50 mL, 100 mL, 500 mL, 1000 mL (B precizitātes klase);
- Erlenmeijera kolba 250 mL.

2.2. Analizējamo preparātu raksturojums

2010. gada maijā tika ierīkoti divi hibrīdās apsēs stādījumu objekti Ķeguma un Mārupes novadā (skat. 2.1.att.). Ķeguma novadā tika ierīkots hibrīdās apsēs stādījums, izmantojot dažāda veida mēslojumu (koksnes pelni, notekūdeņu dūņas, koksnes pelni un notekūdeņu dūņu maisījums), savukārt, Mārupes novada objektā – koksnes pelni un notekūdeņu dūņu maisījums. Darbā pētīti tika tie stādījumi, kuru mēslošanai lietotas notekūdeņu dūņas. Salīdzināšanai tika ierīkoti kontrolstādījumi, parauglaukums „Rembatē” (standartparaugs, pēc kura salīdzina analizējamus paraugus pēc apstrādes ar mēslojumu), lai parādītu mēslojuma ietekmi uz stādmateriāla attīstību. Mēslojums tika iestrādāts stādvietā, stāda sakņu attīstības zonā (skat. 2.1.att.).



2.1.att. Stādījuma ierīkošana 2010.gada pavasarī

Augsnes kontrolparaugus ņēma, lai noteiktu metālisko elementu saturu. Paraugus ņēma 3 atkārtojumos no parauglaukuma „Rembatē” ar augsnes zondi no noteiktiem augsnes dziļumiem (0 - 10 cm, 10 - 20 cm, 20 - 30 cm, 30 - 40 cm, 40 - 60 cm).

Augsnes paraugus, pēc notekūdeņu dūņu mēslojuma iestrādes stādījumu vietās arī tika ņemti trijos atkārtojumos, ar firmas *Eijkelkamp* paraugu ņemšanas zondi, izveidojot vidējo paraugu kā augsnes paraugus.

Hibrīdās apsēs zaru un lapu paraugi tika ņemti 2011. gada rudenī, pēc veģetācijas perioda beigām. No katra stādījuma trīs paralēlajiem paraugiem tika veidoti vidējie paraugi, ņemot zaru un lapu paraugus no 3 vidējiem kokiem. Ņemtie paraugi bija zari, lapas no

parauglaukuma „ Rembatē “ hibrīdo apšu stādījumiem , kā arī zari un lapas no stādījumiem, kuri bija mēsloti ar notekūdeņu dūņām. Šie paraugi ir identificējami tekstā, kā zari + DM un lapas + DM.

Pēc visu paraugu nogādāšanas LVMI Silava Meža vides laboratorijā, lapu paraugi vispirms tika mazgāti ar dejonizētu ūdeni, tad visi paraugi tika žāvēti līdz gaissausam stāvoklim. Lapu un zaru paraugi tika samalti ar laboratorijas dzirnavām *IKA A11 basic*.

2.3. Smago metālisko elementu Zn, Cu, Cd, Pb un Cr satura noteikšana analizējamajos paraugos

Lai sagatavotu visus paraugus metālisko elementu noteikšanai ar liesmas atomabsorbcimetriju (FAAS) metodi, tos jāmineralizē. Tam nolūkam lietoja divus mineralizācijas paņēmienus: elementu ekstrakciju ar 1M HNO₃ un mineralizāciju ar mikroviļņu metodi.

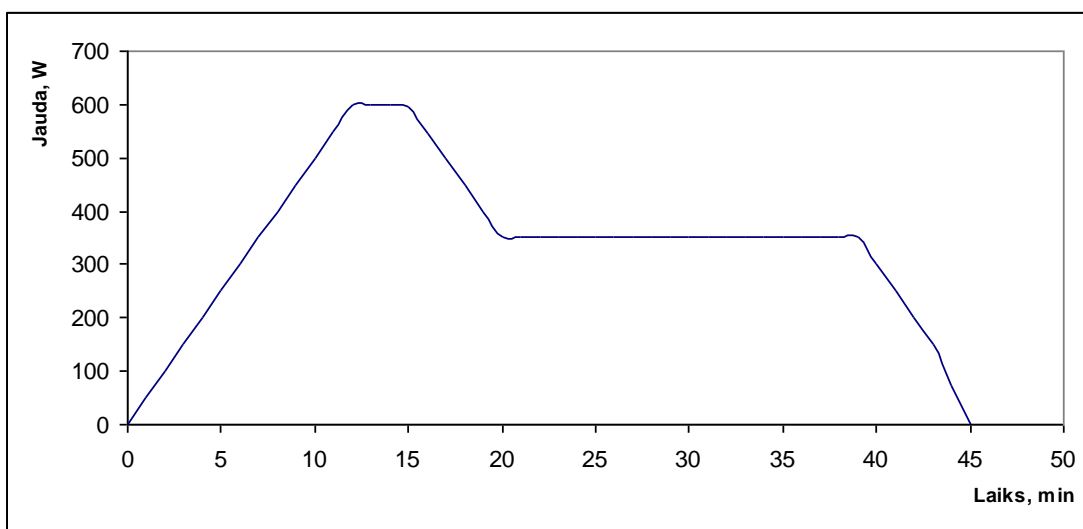
Paraugu mineralizācija:

➤ Ekstrakcija ar 1,0 mol/L slāpekļskābi

Analizējamās augsnes, dūņu, augsnes + dūņu paraugus nosvera uz analītiskajiem svāriem ~ 2,0000 g un kvantitatīvi pārnesa 250 mL Erlenmeijera kolbās, pievienoja 50 mL 1 mol/L HNO₃ šķīduma un kratīja 30 min. Iegūtos ekstraktus filtrēja caur kroku filtru 50 mL mērkolbās un lietoja multielementu noteikšanai. Ja bij nepieciešams, iegūtos ekstraktus atšķaidīja, lai, mērot šo ekstraktu absorbciju, rezultāti iekļautos kalibrēšanas grafika diapazonos ($\gamma_{Zn} = 0,25 - 2,0$ mg/L; $\gamma_{Cu} = 1,0 - 10,0$ mg/L; $\gamma_{Cd} = 1,0 - 10,0$ mg/L; $\gamma_{Pb} = 0,2 - 4,0$ mg/L un $\gamma_{Cr} = 0,2 - 2,0$ mg/L).

➤ Mineralizācija ar mikroviļņu metodi

Zaru, zaru + DM, lapu, lapu + DM paraugus pirms mineralizācijas izsijāja caur 0,25 mm sietu. Uz analītiskajiem svāriem nosvera 0,2000 g. Iesvarus ievietoja mikroviļņu teflona ampulās un pievienoja 4 mL 65% HNO₃, izturēja 2 stundas. Pēc tam pievienoja 2 mL 30% H₂O₂. Ampulas aizvera un ievietoja mikroviļņu krāsnī. Ieregulēja mikroviļņu iekārtas attiecīgos parametrus (skatīt 2.2. attēlā).



2.2. att. Mikroviļņu iekārtas attiecīgie parametri, sagatavojot zaru, zaru + DM, lapu, lapu + DM paraugos

Pēc atdzesēšanas (aptuveni 30 min.), ampulas atvēra un kvantitatīvi pārnesa 25 mL mērkolbās un uzpildīja ar dejonizētu ūdeni līdz atzīmei. Mērījumu iegūšanai lietoja liesmas atomabsorbciometru.

➤ Augsnes paraugu pH noteikšana

Lai noskaidrotu kā dūņu mēslojums ietekmē augsnes vidi, tika noteiktas pH vērtības augsnes paraugos. Paraugu sagatavošanai, lai noteiktu pH, izmantoja ekstrakcijas metodi. Koniskajā kolbā iebēra ~ 20 g, iepriekš caur 2 mm sietu izsijātas gaissausus augsnes paraugus. Pievienoja 50 mL 1 M KCl šķīduma. Koniskās kolbas saturu vienu stundu un 30 min. ievietoja kratītājā, tad filtrēja un mērīja iegūto ekstraktu pH vērtības.

❖ *Darbā uzskatāmības, labad, paraugu atšķaidīšanas shēma un nepieciešamā paraugu masa smago metālisko elementu satūra noteikšanai apkopota 1.tabulā 1.pielikumā.*

Šķīdumu pagatavošana FAAS metodei

Zn^{2+} standartšķīdumu pagatavošana: Ar Mikropipeti 100 mL mērkolbā iemērīja 175 un 200 μ L pamatstandartšķīdumu ar masas koncentrāciju 1000 mg/L, atšķādīja ar dejonizētu ūdeni līdz atzīmei, iegūstot standartšķīdumus, ar Zn^{2+} masas koncentrāciju, attiecīgi, 1,75 un 2 mg/L.

Ar mikropipeti 25 mL mērkolbā iemērīja 125 µL pamatstandartšķīdumu ar masas koncentrāciju 1000 mg/L, atšķaidīja ar dejonizētu ūdeni līdz atzīmei, iegūstot standartšķīdumu ar Zn^{2+} masas koncentrāciju 5 mg/L.

No standartšķīduma ar Zn^{2+} masas koncentrāciju 5 mg/L ņēma 2,5 un 10 mL, atšķaidīja 50 mL mērkolbās ar dejonizētu ūdeni līdz atdzīmei. Iegūstot standartšķīdumus ar Zn^{2+} masas koncentrācijām, attiecīgi 0,25 un 1 mg/L.

Kalibrēšanas grafika diapazonu no $0,25 \div 2$ mg/L Zn^{2+} jo pagatavoja šķīdumus 0,25; 1,00; 1,75; 2 un 5 mg/L.

Cu^{2+} standartšķīdumu pagatavošana: Ar mikropipeti 25 mL mērkolbās iemērīja 25; 50; 150 un 250 µL vara jonu standartšķīdumu ar masas koncentrāciju 1000 mg/L un ar dejonizētu ūdeni atšķaidīja līdz atzīmei. Iegūstot kalibrēšanas grafika diapazonu ($\gamma_{Cu} = 1,0 - 10,0$ mg/L).

Cr^{2+} standartšķīdumu pagatavošana: Ar mikropipeti 25 mL mērkolbās iemērīja 5; 15; 25; 35 un 50 µL hroma jonu standartšķīdumu ar masas koncentrāciju 1004 mg/L un ar dejonizētu ūdeni atšķaidīja līdz atzīmei. Iegūstot kalibrēšanas grafika diapazonu ($\gamma_{Cr} = 0,2 - 2,0$ mg/L).

Cd^{2+} standartšķīdumu pagatavošana: Ar mikropipeti 25 mL mērkolbās iemērīja 25; 50; 100; 150 un 200 µL kadmija jonu standartšķīdumu ar masas koncentrāciju 1001 mg/L un ar dejonizētu ūdeni atšķaidīja līdz atzīmei. Iegūstot kalibrēšanas grafika diapazonu ($\gamma_{Cd} = 1,0 - 10,0$ mg/L).

Pb^{2+} standartšķīdumu pagatavošana: Ar mikropipeti 25 mL mērkolbās iemērīja 5; 10; 15; 25; 50 un 100 µL svina jonu standartšķīdumu ar masas koncentrāciju 1000 mg/L un ar dejonizētu ūdeni atšķaidīja līdz atzīmei. Iegūstot kalibrēšanas grafika diapazonu ($\gamma_{Pb} = 0,2 - 4,0$ mg/L).

Izmēra iegūto šķīdumu absorbciju ar FAAS metodi. Nosaka katru elementu, izmantojot vara, hroma, kadmija, svina un dzelzs dobā katoda lampas.

Atbilstoši nosakāmajiem elementiem, spektrālīniju viļņu garumi uzrādīti tabulā 2.2.

2.2. tabula

Viļņu garumi elementu (Zn, Cu, Cr, Cd, Pb) noteikšanai ar FAAS metodi

Parametri	Cu	Zn	Cr	Cd	Pb
Spektrālīnijas viļņa garums, nm	324,75	213,86	267,72	228,8	283,3

Analizējamo elementa saturu analizējamā paraugā aprēķina pēc vienādojuma:

$$m_{Me} = \frac{\gamma_{Me^{n+}} \cdot V_{kolbai}}{m_{iesv.}} \cdot 1000 \quad \text{kur,} \quad (2.1.)$$

m_{Me} - nosakāmo elementu saturs, mg/kg;

γ_{Me} - attiecīgā jona masas koncentrācija nosakāmajam metāliskajam elementam, mg/L ;

V_{kolbai} - mērkolbas tilpums, kurā ir šķīdināts analizējamais paraugs, 0,025 vai 0,05 L ;

1000 – reizinātājs, pārrēķinam uz kg;

$m_{iesv.}$ – analizējamā parauga iesvars, g.

$$\text{Piem: } m_{Pb} = \frac{0,870 \text{ mg} / \text{L} \cdot 0,05 \text{ L}}{2,0003 \text{ g}} = 0,021746 \text{ mg} / \text{g} \cdot 1000 = 21,75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1};$$

$$\text{Piem: } m_{Cd} = \frac{0,003 \text{ mg} / \text{L} \cdot 0,025 \text{ L}}{0,2000 \text{ g}} = 0,000375 \text{ mg} / \text{g} \cdot 1000 = 0,37 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1};$$

No trim paralēliem mērījumiem visu tipu paraugiem tika noteiktas elementu noteikšanas rezultātu nenoteiktības. Tabulā 2.3. parādīts augsnes, dūņu, augsnes + dūņu kā arī zaru + DM un lapu, lapu + DM paraugiem, elementa vara noteikšanas rezultātu nenoteiktības. Sīkāk pārējiem elementiem Zn ,Cr, Cd un Pb rezultātu precizitātes skatīt (2; 3; 4; 5; 6; 8; 9; 10; 11 pielikumos).

2.3. tabula

Vara noteikšanas rezultātu precizitāte

	m_{Cu} vidējā $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	1S	Sr, %
Augsne 0-10 cm	5	0.3	5
Augsne 10-20 cm	4	0.3	6
Augsne 20-30 cm	4	0.1	3
Augsne 30-40 cm	3	0.2	6
Augsne 40-60 cm	3	0.1	4
Augsne+dūņas 0-10 cm	33	1	4
Augsne+dūņas 10-20 cm	8	1	10
Augsne+dūņas 20-30 cm	5	0.7	15
Augsne+dūņas 30-40 cm	3	0.2	6
Augsne+dūņas 40-60 cm	3	0.2	8
Dūņas	38	0.1	0.3

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. pH noteikšana augsnes un augsnes + dūņu paraugos

Pirms paraugu analīzes ar FAAS, augsnes un augsnes + dūņu paraugos tika noteikts augsnes reakcijas pH un iegūtie rezultāti apkopoti 3.1. tabulā:

3.1.tabula

Noteiktās pH vērtības augsnes un augsnes + dūņu paraugos

Augsne, dziļums cm	pH	Augsne + dūņu	pH
0-10	4,82	0-10	4,95
10-20	5,14	10-20	5,73
20-30	5,23	20-30	5,60
30-40	5,36	30-40	5,56
40-60	5,46	40-60	5,50

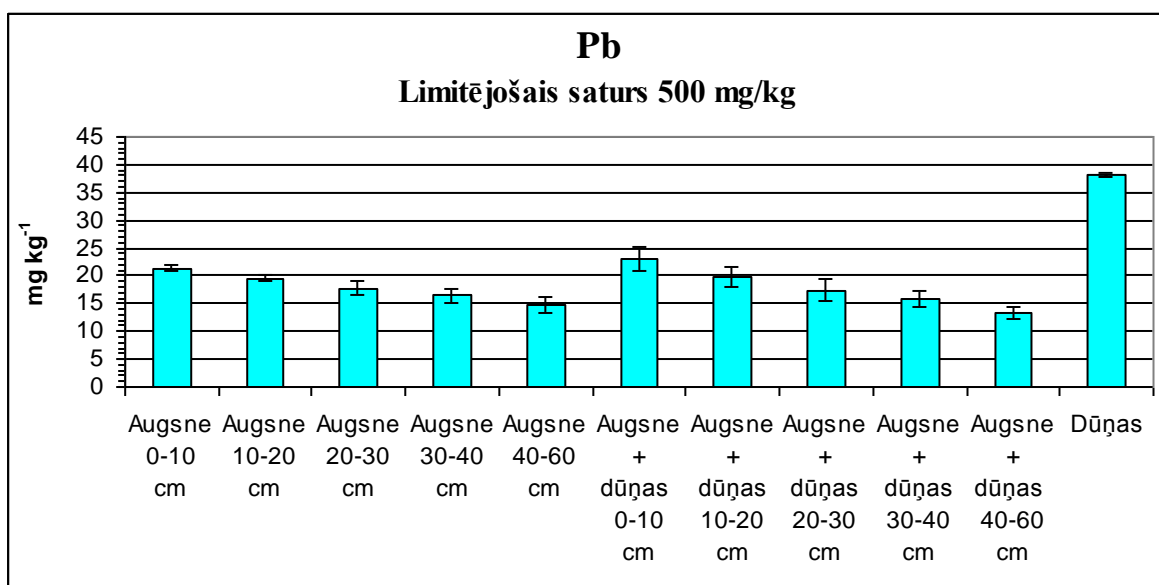
Pēc iegūtajām pH vērtībām, redzams, ka augsnei vide, jau pirms dūņu mēslojuma, ir stipri skāba. Iestrādājot notekūdeņu dūņu mēslojumu augsnē, pH ir nedaudz palielinājies visos pētītajos augsnes dziļumos. Pēc literatūras avota [20] pH vērtība, pēc mēslojuma iestrādes, samazinās. Praktiski veicot eksperimentālo daļu, šajā situācijā tas nav konstatēts, jo mēslojums, acīmredzot, nav iestrādāts tik daudz, lai notiktu pH samazināšanās. Darbā konstatēta neliela pH vērtības palielināšanās, pēc mēslojuma iestrādes. Vislielākās pH vērtību izmaiņas ir novērojamas augsnei 10-20 cm dziļumā.

Augsnes pH samazinoties, ievērojami pieaug smago metālu difūzija un Cd, Ni, Zn uzņemšana augos. Savukārt, Pb, Cr, Cu uzņemšanu augos mazāk ietekmē augsnes pH izmaiņas.

3.2. Smago metālisko elementu Zn; Cu, Cr, Cd un Pb noteikšana augsnes paraugos

3.2.1. Svina satura noteikšana augsnes, augsnes + dūņu, dūņu paraugos

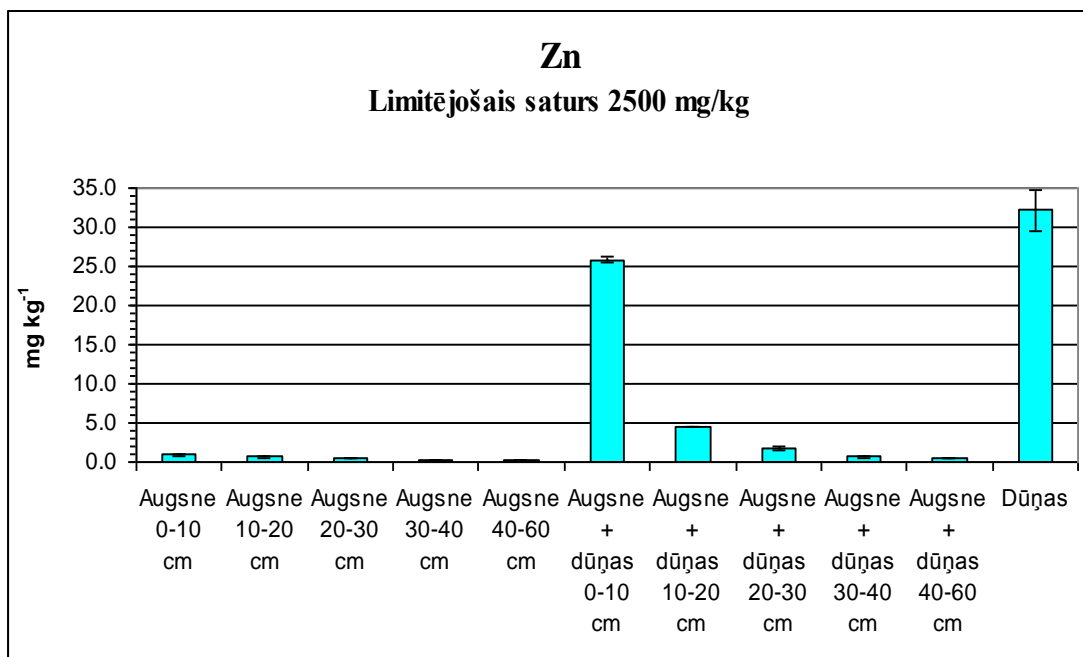
Aplūkojot iegūtos rezultātus vērojams, ka svins augsnes pētītā dziļuma diapazonā ir samērā vienmērīgi izkliedēts arī pēc iestrādātā notekūdeņu dūņu mēslojuma augsnē (skatīt 3.1. attēlu). Visaugstākais svina saturs uzrādās virsējā horizontā 0-10 cm dziļumā - $23 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, jo metāli saistās ar organiskām vielām un māla daļiņām, kā rezultātā uzkrājas augsnes virsējā aramakārtā. Savukārt pašās dūņās noteiktais svina saturs ir $38 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Rezultāti nepārsniedz MK noteikto limitējošo svina saturu (skatīt 1.2.tabulā). Iegūtos FAAS rezultātus apstrādā pēc 2.1. vienādojuma (skatīt 9. tabulu 9. pielikumā).



3.1.att. Noteiktais svina saturs augsnes, augsnes + dūņu un dūņu paraugos atkarībā no dziļuma (mg·kg⁻¹)

3.2.2. Cinka satura noteikšana augsnes, augsnes + dūņu, dūņu paraugos

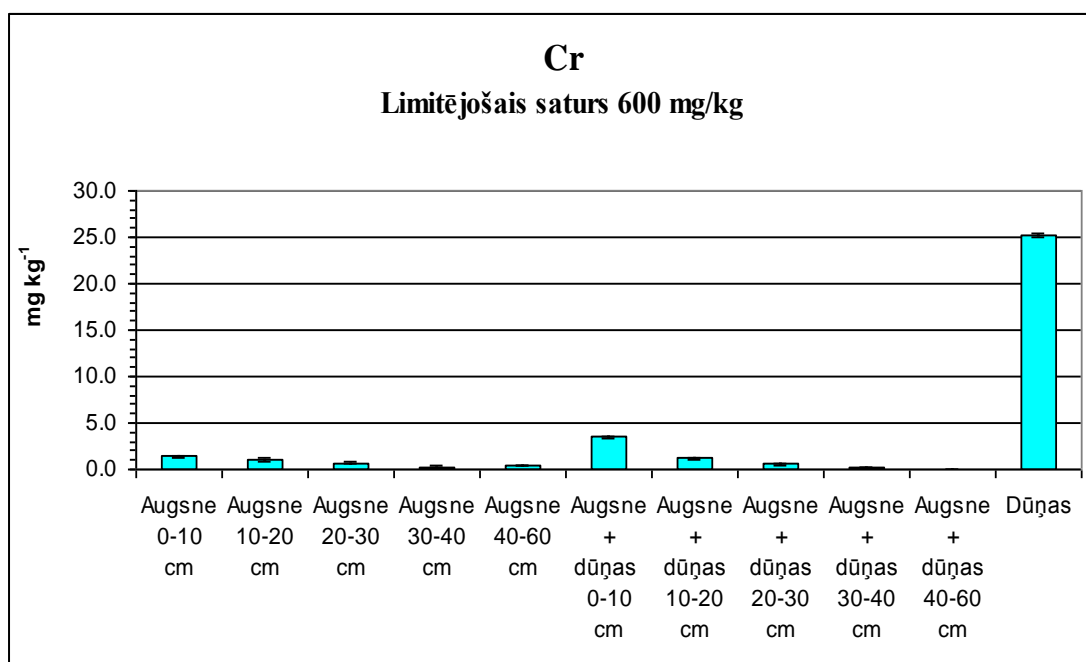
Savstarpēji salīdzinot augsnes un augsnes + dūņu paraugus, acīmredzams, ka iestrādājot dūņu mēslojumu augsnē, palielinās cinka saturs visos ņemtajos paraugos. Visaugstāko cinka saturu satur augsnes mēslojuma virsējais horizonts 0-10 cm dziļumā - 26 mg·kg⁻¹, bet pētot dziļāk augsnes diapazonā ņemtos augsnes + dūņu paraugus, smago metālus saturs pakāpeniski samazinās, jo cinkam novērojama akumulācija tieši augsnes virsējos horizontos. Dūņās noteiktais cinka saturs ir 32 mg·kg⁻¹. Kā redzams diagrammā (3.2. att.), iestrādājot mēslojumu – notekūdeņu dūņas ietekmē cinka saturu augsnē, bet nepārsniedz cinka limitējošo saturu, kas norādīts MK noteikumos Nr.362 (skatīt 1.2. tabulu). Iegūtos FAAS rezultātus apstrādā pēc 2.1. vienādojuma (skatīt 8. tabulu 8. pielikumā).



3.2.att. Noteiktais cinka saturs augsnes, augsnes + dūņu un dūņu paraugos atkarībā no dziļuma (mg·kg⁻¹)

3.2.3 Hroma satura noteikšana augsnes, augsnes + dūņu, dūņu paraugos

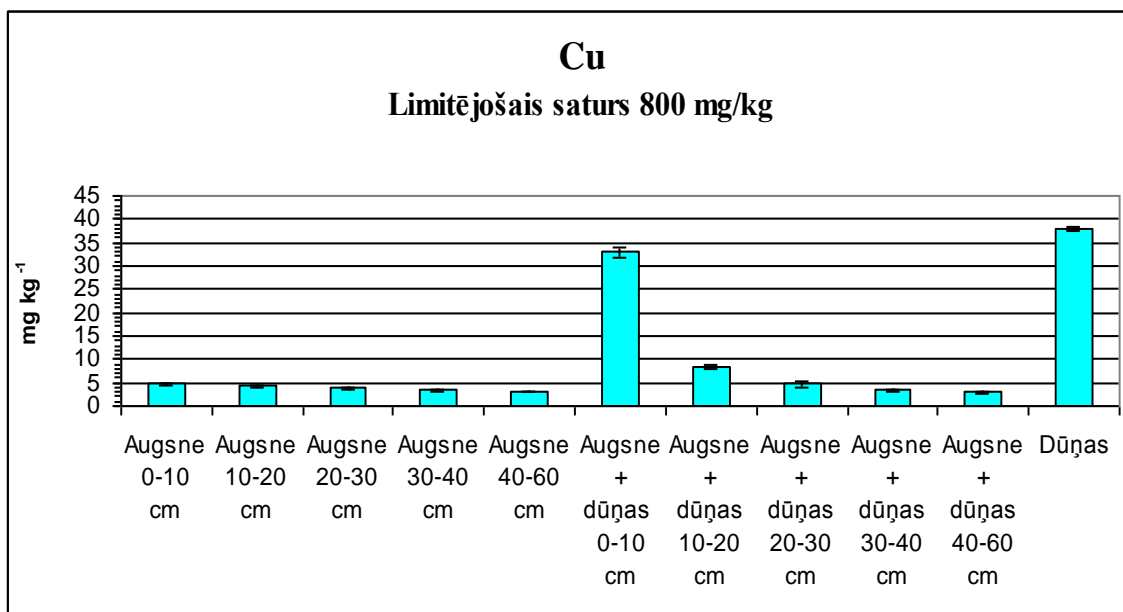
Hroms gan augsnes, gan augsnes + dūņu paraugos pētītā dziļuma diapazonā ir samērā vienmērīgs. Kā redzams, hroms augsnes paraugos ņemot tos ar zondi 0-10, 10-20 cm satur, attiecīgi 1,4-1,0 mg·kg⁻¹, savukārt ar tādu pašu zondi ņemtie paraugi pēc mēslojuma (augzne + dūņas), attiecīgi 3-1 mg·kg⁻¹. Dziļākajos horizontos pētītais hroma saturs ir niecīgs, jo tas akumulējas tikai augsnes virskārtā. Pašās dūņās noteiktais hroma saturs ir 25 mg·kg⁻¹ (skatīt 3.3.att.). Rezultāti nepārsniedz MK noteikto limitējošo hroma saturu (skatīt 1.2. tabulā). Iegūtos FAAS rezultātus apstrādā pēc 2.1. vienādojuma (skatīt 10. tabulu 10. pielikumā).



3.3.att. Noteiktais hroma saturs augsnes, augsnes + dūņu, dūņu paraugos atkarībā no dziļuma (mg·kg⁻¹)

3.2.4. Vara satura noteikšana augsnes, augsnes + dūņu, dūņu paraugos

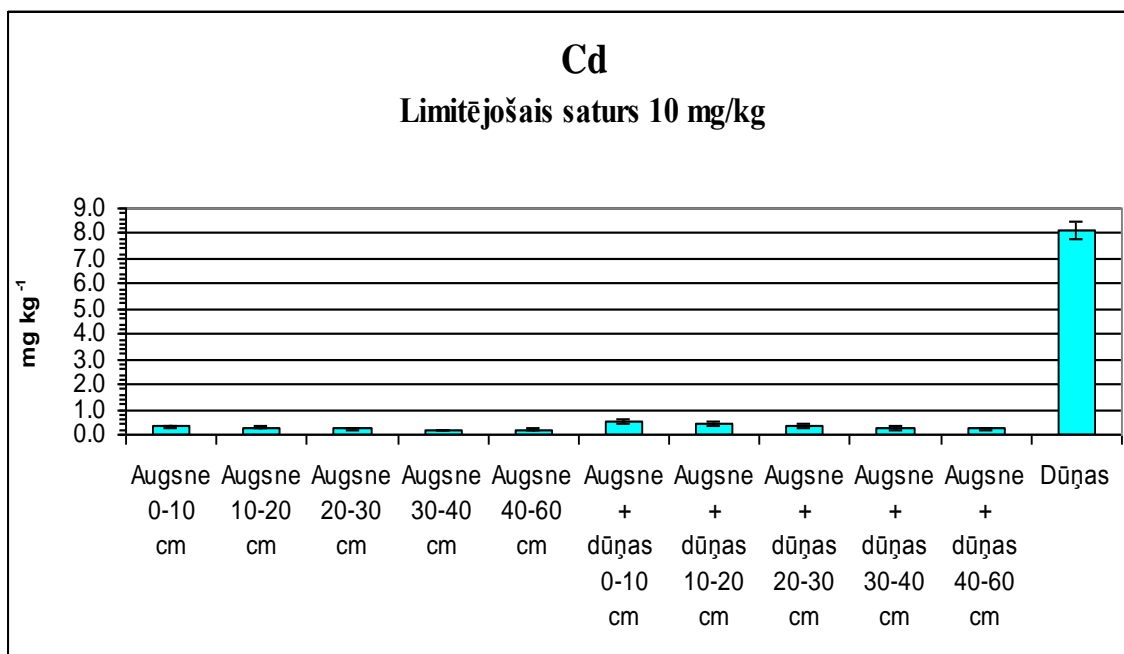
Aplūkojot iegūtos rezultātus vērojams, ka augsnē lielākais vara saturs ir virsējos horizontos 0-10, 10-20 cm, bet ņemot paraugus dziļāk ar zondi, saturs samazinās, jo varš maz migrē pa augsnes horizontiem. Iestrādājot mēslojumu, ievērojamas izmaiņas ir augsnes + dūņu virsējā aramkārtā, 0-10, 10-20 cm dziļumā, kur vara saturs ir ievērojami palielinājies attiecīgi 33 mg·kg⁻¹ un 8 mg·kg⁻¹, jo tas ir saistīts ar vara bioakumulāciju, bet dziļākajos slāņos, tāpat kā augsnē, vara saturs pakāpeniski samazinās (3.4.att.). Dūņās noteiktais saturs 38 mg·kg⁻¹. Rezultāti nepārsniedz MK noteikto limitējošo vara saturu. Iegūtos FAAS rezultātus apstrādā pēc 2.1. vienādojuma (skatīt 7. tabulu 7. pielikumā).



3.4.att. Noteiktais vara saturs augsnes, augsnes + dūņu, dūņu paraugos atkarībā no dziļuma (mg·kg⁻¹)

3.2.5. Kadmija satura noteikšana augsnes, augsnes + dūņu, dūņu paraugos

Iestrādājot augsnē dūņu mēslojumu, kadmija saturs augsnes + dūņu paraugos minimāli palielinās, salīdzinājumā ar augsnes paraugiem. Savukārt augsnē noteiktajā diapazonā kadmija saturs ir mazs. Augsnē 0-10 cm dziļumā tas ir 0,3 mg·kg⁻¹; 10-20 cm - 0,3 mg·kg⁻¹; 20-30 cm - 0,2 mg·kg⁻¹; 30-40 cm - 0,2 mg·kg⁻¹ un 40-60 cm - 0,2 mg·kg⁻¹. Dūņās noteiktais kadmija saturs ir 8 mg·kg⁻¹ (skat. 3.5.att.). Rezultāti nepārsniedz MK noteikto limitējošo kadmija saturu (skatīt 1.2. tabulā). Iegūtos FAAS rezultātus apstrādā pēc 2.1.vienādojuma (skatīt 11. tabulu 11. pielikumā).

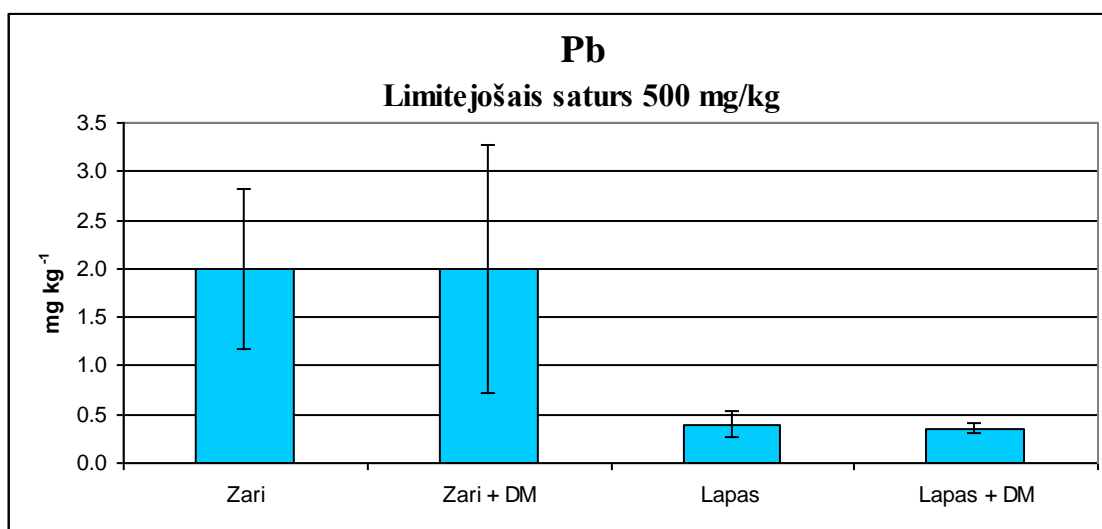


3.5.att. Noteiktais kadmija saturs augsnes, augsnes + dūņas, dūņu paraugos atkarībā no dziļuma (mg·kg⁻¹)

3.3. Smago metālisko elementu Zn; Cu, Cr, Cd un Pb noteikšana hibrīdo apšu stādos: zaros un lapās

3.3.1. Svina saturs noteikšana zaru, zaru + DM, lapu, lapu + DM paraugos

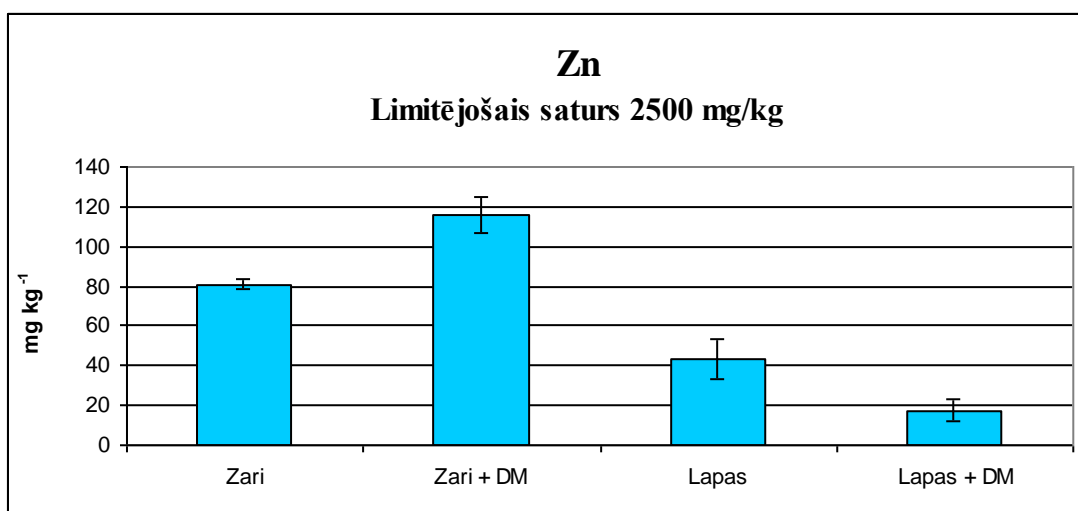
Izvērtējot smago metālisko elementu piesārņojumu uz hibrīdo apšu stādiem, respektīvi, svina saturu paraugiem: zariem, zariem + DM, lapām kā arī lapām + DM iegūtie rezultāti ir zem noteikšanas robežas, tas ir < 15 µg/L jeb < 2 mg·kg⁻¹, līdz ar to svina saturs tika noteikts ar elektrotermālo atomabsorbciometrijas spektrometriju (ETAAS), kur svina noteikšanas robeža šķīdumā < 3,0 pg/L. Vislielākais svina saturs ir hibrīdo apšu zaros, gan pirms, gan pēc mēslojuma, tas ir 2 mg·kg⁻¹. Savukārt, lapas un lapas + DM satur 0,4 mg·kg⁻¹. Rezultāti nesasniedz normatīvos noteiktās robežvērtības, kas norādītas MK noteikumos Nr. 362 (skatīt 1.2. tabulu). Iegūtos ETAAS rezultātus apstrādā pēc 2.1. vienādojuma (skatīt 6. tabulu 6. pielikumā).



3.6. att. Noteiktais svina saturs zaru, zaru + DM, lapu un lapu + DM paraugos ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

3.3.2. Cinka satura noteikšana zaru, zaru + DM, lapu, lapu + DM paraugos

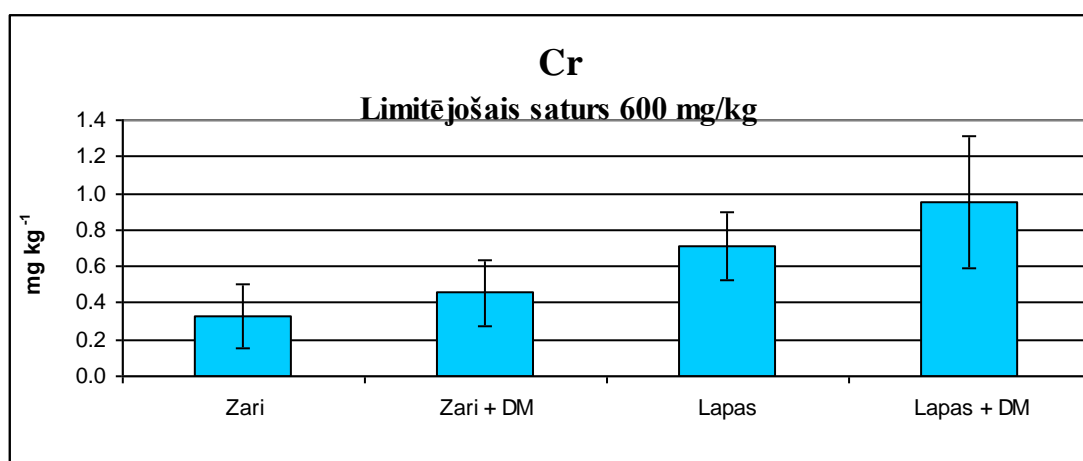
Statistiski salīdzinot savstarpēji iegūto cinka saturu hibrīdo apšu stādos gan pirms, gan pēc iestrādātā mēslojuma augsnē ar augsnes paraugiem un augsnes + dūņu paraugiem, iegūtie rezultāti parādīja, ka cinka saturs ir lielāks hibrīdo apšu zaros un lapās gan pirms, gan pēc mēslojuma iestrādāšanas (skatīt 3.7.attēlu). Vislielākais cinka saturs paraugos zari +DM - $116 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Savukārt lapās ir $43 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ un paraugos lapas + DM tas ir $18 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Redzams, ka pēc iestrādātā dūņu mēslojuma hibrīdo apšu lapās cinka saturs nedaudz samazinās (skatīt 3.7. attēlu). Lai vienozīmīgi spriestu par Zn akumulāciju hibrīdo apšu lapās ir jāveic atkārtota paraugu analīze. Rezultāti atbilst MK noteiktajam limitējošam cinka saturam (skatīt 1.2. tablu). Iegutos FAAS rezultātus apstrādā pēc 2.1. vienādojuma (skatīt 2. tabulu 2. pielikumā).



3.7.att. Noteiktais cinka saturs zaru, zaru + DM, lapu, lapu + DM paraugos (mg·kg⁻¹)

3.3.3. Hroma satura noteikšana zaru, zaru + DM, lapu, lapu + DM paraugos

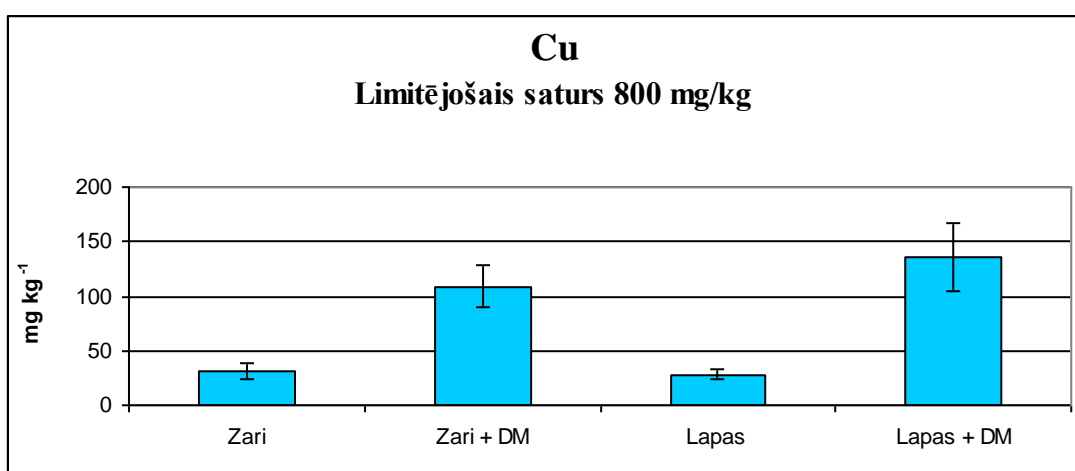
Noteiktais hroma saturs hibrīdo apšu zarus gan pirms, gan pēc iestrādātā notekūdeņu dūņu mēslojuma ir nemainīgs. Zari satur 0,3 mg·kg⁻¹, savukārt Zari + DM 0,5 mg·kg⁻¹. Nedaudz vairāk hromu satur lapas, tas ir 0,7 mg·kg⁻¹ un pēc iestrādā mēslojuma augsnē, hroma saturs ir palielinājies $\approx 1,5\%$, tas ir 1 mg·kg⁻¹ (skatīt 3.8. attēlu). Savstarpēji izvērtējot hroma saturu gan hibrīdo apšu stādos, gan augsnē un augsnes + dūņu paraugo, var secināt, ka hroma saturs visvairāk akumulējas augsnes virsējos horizontos, salīdzinot ar hibrīdo apšu stādiem: zariem un lapām. Iegūtie rezultāti nepārsniedz MK noteikto limitējošo hroma saturu (skatīt 1.2. tabulu). Iegūtos FAAS rezultātus apstrādā pēc 2.1. vienādojuma (skatīt 3. tabulu 3. pielikumā).



3.8.att. Noteiktais hroma saturs zaru, zaru + DM, lapu, lapu + DM paraugos (mg·kg⁻¹)

3.3.4. Vara satura noteikšana zaru, zaru + DM, lapu, lapu + DM paraugos

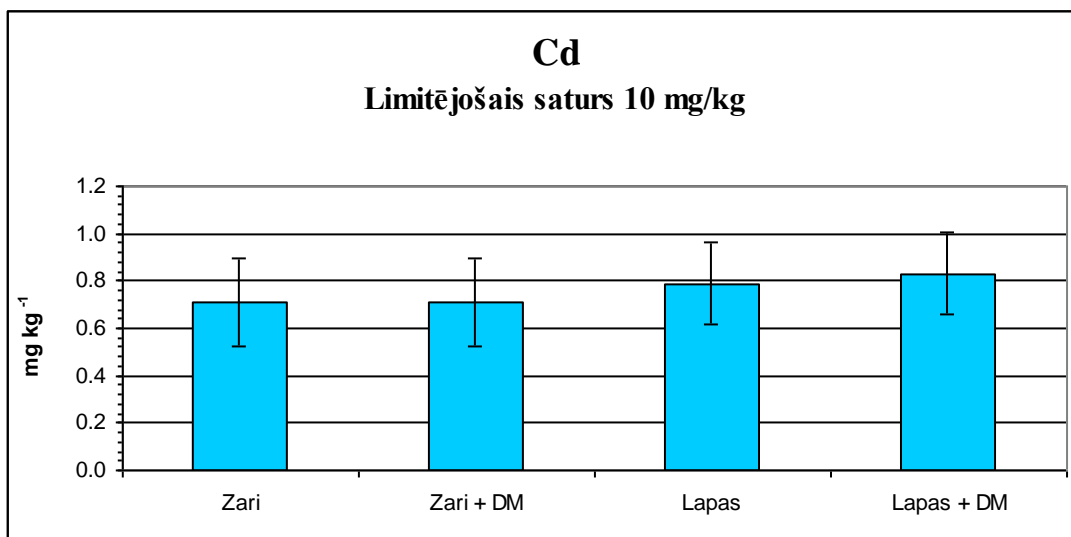
Nosakot vara saturu hibrīdo apšu paraugos un novērtējot izmaiņas pēc iestrādātā notekūdeņu dūņu mēslojuma, redzams, ka zaru un lapu paraugos vara saturs ir vienāds. Savukārt, pēc iestrādātā notekūdeņu dūņu mēslojuma augsnē, diagrammā var redzēt (skatīt 3.9. attēlu), ka zaru + DM un lapu + DM paraugos vara saturs ir palielinājies. Zari + DM satur $109 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ un lapas + DM satur $136 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Pēc tā var secināt, ka visintensīvāk varš akumulējies hibrīdo apšu lapās, pēc iestrādātā notekūdeņu dūņu mēslojuma augsnē. Pēc mēslošanas vara saturs hibrīdo apšu paraugu lapās un zaros nesasniedz normatīvos noteiktās robežvērtības. Rezultāti nepārsniedz MK noteikto limitējošo vara saturu (skatīt 1.2. tabulu). Iegūtos rezultātus ar FAAS aprēķina pēc 2.1. vienādojuma (skatīt 4. tabulu 4. pielikumā).



3.9.att. Noteiktais vara saturs zaru, zaru + DM, lapu, lapu + DM paraugos ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

3.3.5. Kadmija satura noteikšana zaru, zaru + DM, lapu, lapu + DM paraugos

Kadmija saturs pētītajos apšu zaros, zaros + DM, lapās, kā arī lapās + DM mazs un tas ir izkliedējies vienmērīgi, arī pēc iestrādātā mēslojuma. Zaros kadmija ir $0,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, zari + DM satur $0,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, lapās ir $0,8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ un lapās + DM kadmija saturs ir $0,8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Rezultāti nepārsniedz MK noteikto limitējošo kadmija saturu (skatīt 1.2. tabulu). Iegūtos rezultātus ar FAAS aprēķina pēc 2.1. vienādojuma (skatīt 5. tabulu 5. pielikumā).



3.10.att. Noteiktais kadmija saturs zaru, zaru + DM, lapu, lapu + DM paraugos (mg·kg⁻¹)

SECINĀJUMI

1. Augsnē iestrādājot notekūdeņu dūņu mēslojumu, cinka un vara saturs visvairāk akumulējas hibrīdo apšu stādos - lapās un zaros, attiecīgi, $\gamma_{Cu} = 136 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; $\gamma_{Zn} = 18 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ un $\gamma_{Cu} = 109 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; $\gamma_{Zn} = 116 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.
2. Hroma saturs visvairāk ir augsnes virsējos horizontos gan pirms, gan pēc notekūdeņu dūņu mēslojuma, salīdzinot ar hibrīdo apšu stādu paraugiem - zariem un lapām.
3. Svins augsnes pētītajos horizontos ir mazs, arī pēc iestrādātā mēslojuma, savukārt, hibrīdo apšu stādos – zaros un lapās noteiktais svina saturs ar FAAS metodi ir zem noteikšanas robežas, t.i. $< 2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Nosakot ar ETAAS metodi svins visvairāk bija zaros, gan pirms, gan pēc mēslojuma un tā saturs nepārsniedza $2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.
4. Kadmija saturs ir mazs visos pētītajos vides paraugos : augsnē, augsnes + DM kā arī zaros, zaros + DM, lapās un lapas + DM paraugos, tas nepārsniedz $0,8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ gaissausa parauga.
5. Konstatēts, ka hibrīdo apšu stādījumus drīkst mēslojot ar notekūdeņu dūņām, jo smago metālisko elementu: Zn, Cu, Cr, Pb un Cd saturs nevienā no paraugiem nepārsniedz normatīvos noteiktās robežvērtības.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Wastewater biology: *the micro life*. OMNIPRESS Madison, WI, **1995**, 55 – 70
2. Dove A.; Hill B.; Klawunn P.; Waltho J.; Backu S. Spatial distribution and trends of total mercury in waters of the Great Lakes and connecting channels using an improved sampling technique. *Environ. Pollution*, **2011**, 123-127.
3. http://www.meteo.lv/produkti/soe2001_lv/faktori/kim_vielas/metali.htm (skatīts 25.05.2012).
4. http://www.lvgma.gov.lv/produkti/soe2001_lv/resursi/augsne/piesarnoj.htm (skatīts 25.05.2012).
5. Gemste I.; Vucāns A. *Notekūdeņu dūņas un to izmantošana*, Jelgava: LLU, **2002**, 172-175.
6. Harrison E. Z.; McBride.; M. B.; Bouldin; D. R. *Int. J. Environ. Pollution*, **1**, **1999**, 1-36.
7. Ministru kabineta noteikumi Nr.362, **2006**.gada 2.maija, Noteikumi par notekūdeņu dūņu un to komposta izmantošanu, monitoringu un kontroli.
8. U.S. Environmental Protection Agency, EPA530-R-99-009. *Biosolids Generation, Use and Disposal in the United States*. Office of Solid Waste and Emergency Response: Washington, DC, **1999**.
9. Vucāns A.; Gemste I.; Smilga H. Notekūdeņu dūņu un to kompostu ietekme uz smago metālu koncentrācijām augsnē un augos, LLU Raksti, **2005**, *13*, 10-17.
10. Kosobucki P.; Chmarzynski A.; Buszewski B. Sewage Sludge Composting, *Polish J. Environ. Studies*, **2000**, *9*, 243-248.
11. Czechowski F.; Marcinkowski T. Primary Sludge Stabilisation with Calcium Hydroxide, *Environ. Chem. Lett* . **2006**, *4*, 11-14.
12. Peigne J.; Girardin P. Environmental Impacts of Farm – scale composting practices. *Environ. Chem. Lett* . **2003**; *31*, 637-641.
13. <http://www.saimnieks.lv/Darzkopiba/29/&buy=1722> (skatīts 15.05.12).
14. http://www.lasa.lv/2008/0810/2008-10-14_G_Sneidere.pdf (skatīts 15.05.12).
15. Toda-Shi S. Sewage Sludge Compost. Japan Sewage works Agency, Application, Japana, **2007**, 1-2.
16. http://landresources.montana.edu/SWM/PDF/Final_proof_SW1.pdf (skatīts 13.03.12)

17. http://nptel.iitm.ac.in/courses/IITMADRAS/Environmetal_Chemistry_Analysis/Pdfs/5_2.pdf (skatīts 13.03.12)
18. Dongmei Y.; Jiaogen Z.; Jihua W.; Zhihong M.; Ligang P. Analysis of relations of heavy metal accumulation with land utilization using the positive and negative association rule method. *Math. Comput. Modelling*, **2011**, *54*, 1005–1009.
19. Singh R.P., Agrawal M. Effects of sewage sludge amendment on heavy metal accumulation and consequent responses of *Beta vulgaris* plants. *Chemosphere*, **2007**, *67*, 2229–2240.
20. Shiraz B.; Qishlaqi A. I.; Moore F. Statistical Analysis of Accumulation and Sources of Heavy Metals Occurrence in Agricultural Soils of Khoshk River. *American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci.*, **2007**, *2*, 565-573.
21. Malik R.N; Husain S.Z.; Nazir I. Heavy metal contamination and accumulation in soil and wild plant species from industrial area of Islamabad, Pakistan. *Pak. J. Bot.*, **2010**, *42*, 291-301.
22. Ling-yu B.; Xi-bai Z.; Lian-fan L.; Chang P.; Shu-hui. Effects of Land Use on Heavy Metal Accumulation in Soils and Sources Analysis. *Agricultural Sci. China*, **2010**, *9*, 1650-1658.
23. Pongthornpruek S.; Pampasit S.; Sriprang N.; Nabheerong P. and Promtep K. Heavy Metal Accumulation in Soil and Some Fern Species at Phu Soi Dao National Park, Phitsanulok Province, Thailand. *NU Sci. J.*, **2008**, *5*, 151 – 164.
24. Grytsyuk N.; Arapis G.; Perepelyatnikova L.; Ivanova T.; Vynogradska V. Heavy metals effects on forage crops yields and estimation of elements accumulation in plants as affected by soil. *Sci.of the Total Environ.*, **2006**, *354*, 224–231.
25. Singh R.P; Agrawal M. Effects of sewage sludge amendment on heavy metal accumulation and consequent responses of *Beta vulgaris* plants. *Chemosphere*, **2007**, *67*, 2229–2240.
26. Oyedele. Heavy metals in soil and accumulation by edible vegetables after phosphate fertilizer application. *Electron. J. Environ. Agric. Food Chem.*, **2006**, *5*, 1446-1453.
27. Nikodemus O.; Kaļķis A.; Kļaviņš M.; Melecis V. Augsnes ilgtspējīga izmantošana un aizsardzība, Latvijas Univesitāte, **2008**, 256.
28. Kaļķis V.; Roja Ž.; Eglīte M.; Sprudža D.; Krēsliņš A. Darba vides riska faktori un strādājošo veselības aizsardzība, Elpa, Rīga, **2001**.

29. Sastre J.; Sahuquillo A.; Vidal M.; Rauret. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction, *Anal. Chim. Acta*, **2002**, *462*, 59–72
30. Deng J.; Feng X.; Qiu X. Extraction of heavy metal from sewage sludge using ultrasound – assisted nitric acid, *Chem. Eng. J.*, **2009**, *152*, 177–182.
31. Fleit E.; Lakatos G. Accumulative heavy metal patterns in the sediment and biotic compartments of the Tisza watershed. *Toxicol. Lett*, **2003**, 323-332.
32. Kara D.; Fisherb A.; Hill S.J. Determination of trace heavy metals in soil and sediments by atomic spectrometry following preconcentration with Schiff bases on Amberlite XAD-4. *J. Hazardous Mater.*, **2009**, *165*, 1165–1169.
33. Tuzen M.; Soylak M. Multi-element coprecipitation for separation and enrichment of heavy metal ions for their flame atomic absorption spectrometric determinations. *J. Hazardous Mater.*, **2009**, *169*, 724–729.
34. Soylak M.; Aydin A. Determination of some heavy metals in food and environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation. *Food and Chem. Toxicol.*, *In Press*, **2011**, 142-147.
35. Ghaedi M.; Niknamb K.; A.; Niknama E.; Rajabi H.R.; Soylak M. Flame atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of heavy metal ions after solid phase extraction using modified sodium dodecyl sulfate coated on alumina. *J. Hazardous Mater.*, **2008**, *155*, 121–127.
36. Curdová E.; Vavrušková L.; Suchánek M.; Baldrian P.; Gabriel J. ICP-MS determination of heavy metals in submerged cultures of wood-rotting fungi, *Talanta*, **2004**, *62*, 483-487.
37. Chen D.; Hu B.; He M.; Huang C. Micro-column preconcentration/separation using thiocalix[4]arene tetracarboxylate derivative modified mesoporous TiO₂ as packing materials on-line coupled to inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the determination of trace heavy metals in environmental watersamples. *Microchem. J.*, **2010**, *95*, 90–95.
38. Gomez M.R.; Cerutti S.; Sombra L.L; Maria F. Silva M..F; Luis D. Martinez. Determination of heavy metals for the quality control in argentinian herbal medicines by ETAAS and ICP-OES. *Food and Chem. Toxicol.*, **2007**, *45*, 1060–1064.

Paraugu atšķaidīšanas shēma un nepieciešamā paraugu masa smago metālisko elementu saturā noteikšanai

Multielementu ekstrakcija ar 1,0 mol/L slāpekļskābi			
Pirmais paraugu atkārtojums			
Paraugi	Iesvars (g)	Atšķaidījums	Kalibrēšanu grafiku diapazoni FAAS metodei
Augsne 0-10 cm	2,0003	Iesvars ↓ 50 mL mērkolbā	$(\gamma_{Zn} = 0,25 - 4,0 \text{ mg/L});$ $(\gamma_{Cu} = 1,0 - 10,0 \text{ mg/L});$ $(\gamma_{Cr} = ,2 - 2,0 \text{ mg/L});$ $(\gamma_{Cd} = 1,0 - 10,0 \text{ mg/L});$ $(\gamma_{Pb} = 0,2 - 4,0 \text{ mg/L});$
Augsne 10-20 cm	2,0004		
Augsne 20-30 cm	2,0002		
Augsne 30-40 cm	2,0000		
Augsne 40-60 cm	2,0002		
Augsne + dūņas 0-10 cm	2,0000		
Augsne + dūņas 10-20 cm	2,0001		
Augsne + dūņas 20-30 cm	2,0004		
Augsne + dūņas 30-40 cm	2,0002		
Augsne + dūņas 40-60 cm	2,0002		
Otrais paraugu atkārtojums			
Augsne 0-10 cm	2,0003	Iesvars ↓ 50 mL mērkolbā	$(\gamma_{Zn} = 0,25 - 4,0 \text{ mg/L});$ $(\gamma_{Cu} = 1,0 - 10,0 \text{ mg/L});$ $(\gamma_{Cr} = ,2 - 2,0 \text{ mg/L});$ $(\gamma_{Cd} = 1,0 - 10,0 \text{ mg/L});$ $(\gamma_{Pb} = 0,2 - 4,0 \text{ mg/L});$
Augsne 10-20 cm	2,0020		
Augsne 20-30 cm	2,0020		
Augsne 30-40 cm	2,0006		
Augsne 40-60 cm	2,0016		
Augsne + dūņas 0-10 cm	2,0015		
Augsne + dūņas 10-20 cm	2,0008		
Augsne + dūņas 20-30 cm	2,0006		
Augsne + dūņas 30-40 cm	2,0014		
Augsne + dūņas 40-60 cm	2,0006		
Trešais paraugu atkārtojums			
Augsne 0-10 cm	2,0008	Iesvars ↓ 50 mL mērkolbā	$(\gamma_{Zn} = 0,25 - 4,0 \text{ mg/L});$ $(\gamma_{Cu} = 1,0 - 10,0 \text{ mg/L});$ $(\gamma_{Cr} = ,2 - 2,0 \text{ mg/L});$ $(\gamma_{Cd} = 1,0 - 10,0 \text{ mg/L});$ $(\gamma_{Pb} = 0,2 - 4,0 \text{ mg/L});$
Augsne 10-20 cm	2,0025		
Augsne 20-30 cm	2,0015		
Augsne 30-40 cm	2,0010		
Augsne 40-60 cm	2,0007		
Augsne + dūņas 0-10 cm	2,0010		
Augsne + dūņas 10-20 cm	2,0005		
Augsne + dūņas 20-30 cm	2,0005		
Augsne + dūņas 30-40 cm	2,0009		
Augsne + dūņas 40-60 cm	2,0006		
Hibrīdo apšu stādu paraugi			
Mineralizācija ar mikroviļņu metodi			
Zari (1)	0,2000	Iesvars ↓ 25 mL mērkolbā	$(\gamma_{Zn} = 0,25 - 4,0 \text{ mg/L});$ $(\gamma_{Cu} = 1,0 - 10,0 \text{ mg/L});$ $(\gamma_{Cr} = ,2 - 2,0 \text{ mg/L});$ $(\gamma_{Cd} = 1,0 - 10,0 \text{ mg/L});$ $(\gamma_{Pb} = 0,2 - 4,0 \text{ mg/L});$
Zari + DM (1)	0,2003		
Zari (2)	0,2003		
Zari + DM (2)	0,2000		
Zari (3)	0,2004		
Zari + DM (3)	0,2003		
Lapas (1)	0,2003		
Lapas + DM (1)	0,2004		
Lapas (2)	0,2004		
Lapas + DM (2)	0,2003		
Lapas (3)	0,2003		
Lapas + DM (3)	0,2004		

2. Pielikums

2. tabula

Noteiktais cinka saturs zaru, zaru + DM, lapu un lapu + DM paraugos ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Paraugi	konc.(1)	konc.(2)	konc.(3)	masa (1) mg/kg	masa (2) mg/kg	masa (3) mg/kg	Vid.masa mg/kg	1S	Sr, %
Zari	0.655	0.640	0.650	81.88	79.88	81.09	81	1	1
Zari + DM	0.895	0.944	0.948	111.83	118.00	118.32	116	4	3
Lapas	0.338	0.385	0.321	42.19	48.03	40.06	43	4	9
Lapas + DM	0.155	0.145	0.122	19.34	18.10	15.22	18	2	12

3. Pielikums

3. tabula

Noteiktais hroma saturs zaru, zaru + DM, lapu un lapu + DM paraugos ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Paraugi	konc.(1)	konc.(2)	konc.(3)	masa (1) mg/kg	masa (2) mg/kg	masa (3) mg/kg	Vid.masa mg/kg	1S	Sr, %
Zari	0.002	0.003	0.003	0.25	0.37	0.38	0.3	0.1	21
Zari + DM	0.003	0.004	0.004	0.37	0.50	0.50	0.5	0.1	16
Lapas	0.005	0.006	0.006	0.62	0.75	0.75	0.7	0.1	11
Lapas + DM	0.007	0.009	0.007	0.87	1.12	0.87	1.0	0.1	15

4. Pielikums
4. tabula

Noteiktais vara saturs zaru, zaru + DM, lapu un lapu + DM paraugos ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Paraugi	konc.(1)	konc.(2)	konc.(3)	masa (1) mg/kg	masa (2) mg/kg	masa (3) mg/kg	Vid.masa mg/kg	1S	Sr, %
Zari	0.248	0.228	0.273	31.00	28.50	34.06	31	3	9
Zari + DM	0.806	0.924	0.885	100.60	115.50	110.46	109	8	7
Lapas	0.243	0.222	0.215	30.30	27.69	26.83	28	2	6
Lapas + DM	1.031	1.030	1.204	128.62	128.56	150.20	136	12	9

5. Pielikums
5. tabula

Noteiktais kadmija saturs zaru, zaru + DM, lapu un lapu + DM paraugos ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Paraugi	konc.(1)	konc.(2)	konc.(3)	masa (1) mg/kg	masa (2) mg/kg	masa (3) mg/kg	Vid.masa mg/kg	1S	Sr, %
Zari	0.006	0.005	0.006	0.75	0.62	0.75	0.7	0.1	11
Zari + DM	0.006	0.006	0.005	0.75	0.75	0.62	0.7	0.1	11
Lapas	0.006	0.007	0.006	0.75	0.87	0.75	0.8	0.1	9
Lapas + DM	0.006	0.007	0.007	0.75	0.87	0.87	0.8	0.1	8

Noteiktais svina saturs zaru, zaru + DM, lapu un lapu + DM paraugos ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Paraugi	konc.(1)	konc.(2)	konc.(3)	masa (1) mg/kg	masa (2) mg/kg	masa (3) mg/kg	Vid.masa mg/kg	1S	Sr, %
Zari	15.048	20.051	16.064	1.9	2.5	2.0	2	0.3	15
Zari + DM	16.805	12.835	17.984	1.2	1.6	2.2	2	0.5	31
Lapas	2.655	2.060	2.846	0.3	0.3	0.4	0.4	0.1	13
Lapas + DM	2.970	2.677	2.976	0.4	0.3	0.4	0.4	0.0	6

Noteiktais vara saturs augsnes, dūņu un augsnes +DM paraugos ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

	Pirmais atkārtojums			Otrais atkārtojums			Trešais atkārtojums			$m_{\text{vidējā}}^1$ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	1S	Sr, %
	(1) mērījums $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	(2) mērījums $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	(3) mērījums $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	(1) mērījums $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	(2) mērījums $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	(3) mērījums $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	(1) mērījums $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	(2) mērījums $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	(3) mērījums $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$			
Augsne 0-10 cm	5.25	4.97	5.00	4.80	5.10	4.62	4.59	4.70	4.47	5	0.3	5
Augsne 10-20 cm	4.87	4.60	4.30	4.30	4.74	4.20	4.14	4.27	4.14	4	0.3	6
Augsne 20-30 cm	3.75	3.95	3.90	3.65	3.87	3.55	3.74	3.70	3.70	4	0.1	3
Augsne 30-40 cm	3.50	3.68	3.45	3.67	3.75	3.35	3.12	3.25	3.25	3	0.2	6
Augsne 40-60 cm	3.22	3.37	3.02	3.12	3.35	3.20	3.00	3.17	3.05	3	0.1	4
Augsne+dūņas 0-10 cm	33.79	33.75	31.38	34.49	33.64	33.87	31.87	31.57	31.73	33	1	4
Augsne+dūņas 10-20 cm	8.70	9.05	8.75	8.74	8.54	9.02	8.53	7.15	6.80	8	1	10
Augsne+dūņas 20-30 cm	4.25	5.65	5.80	4.32	4.12	5.20	4.02	4.15	4.42	5	0.7	15
Augsne+dūņas 30-40 cm	3.00	3.35	3.50	3.25	3.17	3.62	3.47	3.25	3.57	3	0.2	6
Augsne+dūņas 40-60 cm	2.75	3.20	2.90	3.15	2.97	3.45	2.72	2.85	3.20	3	0.2	8
Dūņas	38.02	37.90	37.77							38	0.1	0.3

8. Pielikums
8. tabula

Noteiktais cinka saturs augsnes, dūņu un augsnes +DM paraugos ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

	$m_{\text{vidēja}}$ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	1S	Sr, %
Augsne 0-10 cm	0.9	0.1	12
Augsne 10-20 cm	0.6	0.1	15
Augsne 20-30 cm	0.5	0.04	9
Augsne 30-40 cm	0.3	0.04	14
Augsne 40-60 cm	0.3	0.05	19
Augsne+dūņas 0-10 cm	26	0.3	1
Augsne+dūņas 10-20 cm	5	0.1	2
Augsne+dūņas 20-30 cm	2	0.1	9
Augsne+dūņas 30-40 cm	1	0.1	15
Augsne+dūņas 40-60 cm	0.5	0.1	14
Dūņas	32	1.0	3

9. Pielikums
9. tabula

Noteiktais svina saturs augsnes, dūņu un augsnes + DM paraugos ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

	$m_{\text{vidēja}}$ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	1S	Sr, %
Augsne 0-10 cm	21	1	3
Augsne 10-20 cm	20	1	4
Augsne 20-30 cm	18	2	9
Augsne 30-40 cm	16	2	10
Augsne 40-60 cm	15	2	12
Augsne+dūņas 0-10 cm	23	3	12
Augsne+dūņas 10-20 cm	20	2	12
Augsne+dūņas 20-30 cm	17	3	15
Augsne+dūņas 30-40 cm	16	2	13
Augsne+dūņas 40-60 cm	13	2	12
Dūņas	38	0.2	0.4

Noteiktais hroma saturs augsnes, dūņu un augsnes + DM paraugos ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

	$m_{\text{videjā}}$ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	1S	Sr, %
Augsne 0-10 cm	1.4	0.2	14
Augsne 10-20 cm	1	0.2	19
Augsne 20-30 cm	0.7	0.1	22
Augsne 30-40 cm	0.3	0.1	24
Augsne 40-60 cm	0.4	0.05	13
Augsne+dūņas 0-10 cm	3	0.1	3
Augsne+dūņas 10-20 cm	1	0.1	12
Augsne+dūņas 20-30 cm	0.6	0.1	24
Augsne+dūņas 30-40 cm	0.3	0.1	23
Augsne+dūņas 40-60 cm	0.1	0.02	25
Dūņas	25	0.1	0.3

Noteiktais kadmija saturs augsnes, dūņu un augsnes + DM paraugos ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

	$m_{\text{videjā}}$ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	1S	Sr, %
Augsne 0-10 cm	0.3	0.1	18
Augsne 10-20 cm	0.3	0.1	23
Augsne 20-30 cm	0.2	0.1	25
Augsne 30-40 cm	0.2	0.04	26
Augsne 40-60 cm	0.2	0.05	25
Augsne+dūņas 0-10 cm	0.5	0.1	24
Augsne+dūņas 10-20 cm	0.4	0.1	31
Augsne+dūņas 20-30 cm	0.4	0.1	31
Augsne+dūņas 30-40 cm	0.3	0.1	28
Augsne+dūņas 40-60 cm	0.2	0.1	26
Dūņas	8	0.2	2

Maģistra darbs „_____” izstrādāts LU Ķīmijas fakultātē.

(darba nosaukums)

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: _____

(personiskais paraksts)

_____ (paraksta atšifrējums)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītāja profesore, Dr. chem. Silvija Pastare: _____

(personiskais paraksts)

_____ (datums)

Recenzents docents, Dr.chem. Jānis Ģībietis: _____

(personiskais paraksts)

_____ (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: _____ (datums)

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: _____ Vija Gutāne

(personiskais paraksts)

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

_____ protokols Nr. _____ (ieraksta sekretārs)

(datums)

(protokola Nr.)

Komisijas sekretāre, lektore: _____

(personiskais paraksts)

_____ (paraksta atšifrējums)