

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**DAŽU METĀLISKO ELEMENTU SASTOPAMĪBAS
VARIĀCIJAS BRŪKLENĒS (*VACCINIUM VITIS-IDAEA L.*)
UN AUGSNĒ**

BAKALaura DARBS

Autore: **Karina Babiča**

Studentes apliecības numurs: kb17100

Darba vadītāja: lekt. Ķīm.mag. Zenta Balcerbule

Darba konsultants: Zinātniskais asistents Vitālijs Lazarenko

RĪGA

2020

ANOTĀCIJA

Dažu metālisko elementu sastopamības variācijas brūklenēs (*Vaccinium vitis-idaea* L.) un augsnē. Babiča K., darba vadītāja Ķīm. mag., lektore Balcerbule Z., darba konsultants zinātniskais asistents Lazarenko V. Bakalaura darbs, 55 lappuses, 18 attēli, 20 tabulas, 41 literatūras avots, 7 pielikumi. Latviešu valodā.

Darbā ir analizēts tādu metālisko elementu kā Fe, Cu, Zn, K, Mn, Ni, Cd, As un Pb saturs brūklenēs un pētīta to pārnese uz dažādām auga daļām, izsekots arī fosfora koncentrācijai brūklenēs. Augsnes paraugos noteikts pH, dzelzs un cinka saturs. Brūkleņu paraugi un augsne līdz 10 cm dziļumam tika ievākti divās teritorijās: Garkalnes mežs un Vecumu mežs Žīguru pagastā. Brūkleņu ogu paraugus sagatavoja veicot sauso mineralizāciju. Lapas un sīksaknes sagatavoja mineralizējot ar mikroviļņu enerģiju. Gaissausiem augsnes paraugiem gatavoja izvilkumu slāpekļskābē. Dzelzs un cinka saturs tika noteikts ar LAAS, citu elementu noteikšanā izmantota ICP-MS. Dzelzs saturu augsnē noteica fotometriski un ar LAAS. Izvērtēts Fe un Zn saturs augsnē atkarībā no to augšanas vietas, iegūtie rezultāti salīdzināti ar citiem pētījumiem.

BRŪKLENES, AUGSNE, ICP-MS, LAAS, SPEKTROFOTOMETRIJA, DZELZS, CINKS, METĀLISKIE ELEMENTI

ABSTRACT

Variations in the occurrence of some metallic elements in lingonberry (*Vaccinium vitis-idaea L.*) and soil. Babiča K., research project supervisor Chem. mag., lecturer Balcerbule Z., research project consultant scientific assistant Lazarenko V. Research project report, 55 pages, 18 figures, 20 tables, 41 literature references, 7 attachments. In Latvian.

The aim of research was to evaluate of some metallic elements (Fe, Cu, Zn, K, Mn, Ni, Cd, As, Pb) and analyse transfer factor values to different part of plants, and concentration of phosphorus in lingonberries. In soil samples were determined the content of iron and zinc and analyzed soil pH. Lingonberry and soil samples at the depth of the root zone (~10 cm) were collected in two areas: Garkalnes forest and Vecumu forest in Žīgurī parish. The lingonberry berries samples were prepared by dry digestion method. The leaves and roots were prepared using closed microwave energy system. Airdried soil samples were extracted in nitric acid. Iron and zinc contents was determined by FAAS. For the determination of other trace metals, the ICP-MS method was used. The content of Fe in the soil was determined both photometrically and by FAAS. Iron and zinc was analyzed depending on their growing area and the results were compared with the studies in other countries.

LINGONBERRY, SOIL, ICP-MS, FAAS, SPECTROPHOTOMETRY, IRON, ZINC, METALLIC ELEMENTS

ATŠIFRĒJUMS

ETAAS- elektrotermālā atomabsorbciometrija

ICP-AES- induktīvi saistītās plazmas atomemisijas spektrometrija

ICP-MS- induktīvi saistītās plazmas masspektrometrija

LAAS- liesmas atomabsorbciometrija

SATURS

IEVADS.....	6
1. LITERATŪRAS APSKATS	7
1.1. Brūklenes un to izmantošana.....	7
1.2. Brūkleņu ķīmiskais sastāvs.....	9
1.3. Pārskats par ogu un augsnes paraugu sagatavošanas metodēm.....	10
1.4. Metālisko elementu noteikšanas metodes.....	13
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	18
2.1. Izmantotā aparatūra un reaģenti	18
2.2. Izvēlētās paraugu ņemšanas vietas un to raksturojums	19
2.3. Brūkleņu un augsnes paraugu sagatavošana.....	21
2.4. Dzelzs, vara un cinka noteikšana ogu un augsnes paraugos ar liesmas atomabsorbcimetru	22
2.6. Fotometriska dzelzs noteikšana augsnes paraugos.....	27
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	28
3.1. Dzelzs, vara un cinka saturs brūkleņu ogās.....	28
3.2. Noteiktais dzelzs un cinka saturs augsnē.....	30
3.3. Metālisko elementu saturs brūkleņu ogās, lapās un sīksaknēs	33
SECINĀJUMI	39
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	40
PIELIKUMI.....	44

IEVADS

Brūklenes (*Vaccinium vitis-idaea L.*) ir ēriku dzimtas (*Ericaceae*) mūžzaļš puskrūms ar sulīgām un spilgtām sarkanās krāsas ogām. Brūkleņu ģeogrāfiskā izplatība pasaulē sniedzas no Eirāzijas (pārsvarā Skandināvija) līdz pat Ziemeļamerikai (ASV, Kanāda). Brūkleņu augšanai labvēlīgi apstākļi ir atklāta, saulaina vieta, kur ir ar organiskajām vielām bagātas podzolētas vai purva augsnes (pH 3,5-6,0). Latvijā brūklenes sastopamas sausos priežu mežos, izcirtumos un purvos uz ciņiem. Klimatiskie apstākļi ir ļoti labvēlīgi šo augu augšanai Latvijā.

Lielākais savvaļas ogu savācējs un eksportētājs Latvijā ir Madonā bāzētais itāļu un nīderlandiešu kopuzņēmums SIA Pharmeko Lettland, kas līdztekus ogu eksportam nodarbojas arī ar sulas iegūšanu no brūklenēm un tās eksportēšanu uz Itāliju [1].

Arvien populārāka kļūst dažādu ogu, gan savvaļas, gan kultivētu, izmantošana medicīnā, pārtikas ražošanā, farmakoloģijā un kosmetoloģijā. Pēdējos gados tiek aktīvi pētīta brūkleņu izmantošana medicīnisko preparātu un uztura bagātinātāju ražošanā, analizētas tiek ne tikai brūkleņu ogas, bet arī to sastāvdaļas (lapas, saknes). Viens no pētījumiem tiek veikts Latvijā - Rīgas Stradiņa universitāte sadarbībā ar Ungārijas Semmelweis Universitāti pēta Latvijas ogu kvalitāti un to uzturvērtību [2].

Brūklenes ir bagātas ar minerālsāļiem un organiskām skābēm, ogas satur C un B₂ vitamīnus. Lai pētītu metālisko elementu pārnesei no augsnes uz augiem ievāktas ne tikai ogas, bet arī brūklenāju saknes. Brūkleņu paraugi un augsne brūklenāju sakņu zonas dziļumā tika ievākti 2019.gada septembrī divās teritorijās: Garkalnes mežā un Vecumu mežā.

Darba mērķis – Izvērtēt metālisko elementu saturu brūklenēs (*Vaccinium vitis-idaea L.*) atkarībā no to augšanas vietas un izpētīt to pārnesei no augsnes uz dažādām auga daļām.

Darba uzdevumi:

1. Ievākt brūkleņu un augsnes paraugus 2 dažādās Latvijas vietās;
2. Veikt brūkleņu (sīksakņu, lapu un ogu) mineralizāciju;
3. Sagatavot augsnes paraugu izvilkumus;
4. Ar LAAS metodi noteikt dzelzs un cinka saturu ogās un augsnē;
5. Ar ICP-MS analīzes metodi noteikt dažu metālisko elementu saturu brūkleņu ogās, lapās un sīksaknēs.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Brūklenes un to izmantošana

Brūkleņu (*Vaccinium vitis-idaea L.*) ogas ir sulīgas un spilgti sarkanā krāsā, tās vāc augusta beigās vai septembrī. Ziedi ķekaros baltā vai rožainā krāsā, kas zied pavasara beigās un vasaras sākumā. Mūžzaļi stāvi, zaroti stumbri 5-25 cm augstumā. Lapas olveidīgas vai eliptiskas, vienkāršas, lapas virspuse tumšzaļa, bet apakšpusē lapa gaišzaļa ar tumšiem, sarkanbrūniem punktiņiem (skatīt 1.1.attēlu) [3].



a

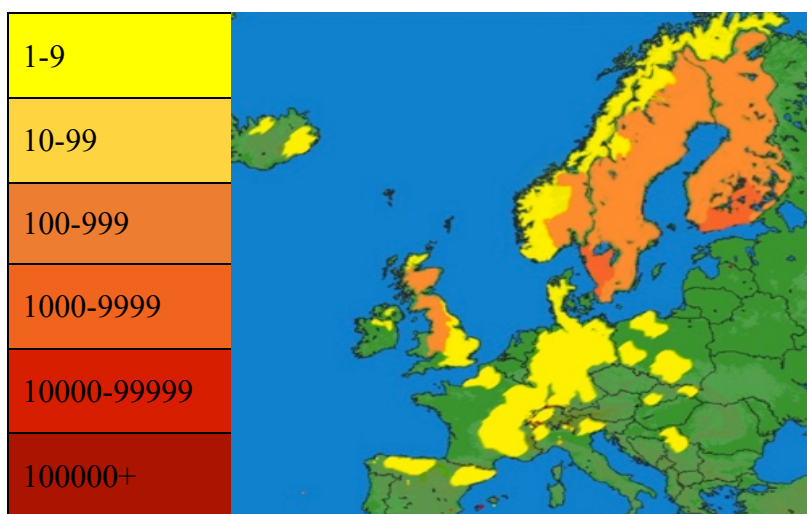
b

c

d

1.1.att. Brūklenes: *a* – ogas, *b* – ziedi, *c* – stumbrs un saknes, *d* – lapas [4]

Brūklenes Latvijā sastopamas jauktajos un skujkoku mežos, purvos uz ciņiem, izcirtumos. Ģeogrāfiskā izplatība pasaulē sniedzas no Eirāzijas (pārsvārā Skandināvija) līdz Ziemeļamerikai (ASV, Kanāda). Pirmās kultivēto brūkleņu plantācijas ogu pētīšanai bija izveidotas Zviedrijā 1962.gadā. Latvijas selekcionāru darbs ar brūklenēm sākās 1980.gadā Salaspils Nacionālajā Botāniskajā dārzā, to mērķis bija radīt lielogu brūkleņu šķirnes ar augstu ražību. Rezultātā tika iegūtas jaunas brūkleņu šķirnes: 2010.gadā tika reģistrēta pirmā brūkleņu šķirne Latvijā “Salaspils Ražīgā”, vēlāk selekcionēta šķirne “Rubīna Lāse” [5].



1.2.att. Brūkleņu (*Vaccinium vitis-idaea L.*) ģeogrāfiskā izplatība Eiropā [6]

Visvairāk brūklenes izmanto medicīnā, pārtikas ražošanā, farmakoloģijā un kosmetoloģijā. Tās ir bagātas ar organiskām vielām, makroelementiem un vitamīniem, kas dod brūklenēm plašas pielietojuma iespējas.

Medicīnas nozarē tika veikts pētījums par brūkleņu izmantošanu un to ietekmi uz cilvēka organismu. Pētījums tika veikts Kanādā un tā rezultāti tika publicēti 2013.gadā. Minētā pētījuma mērķis bija izanalizēt brūkleņu ogas un to sastāvdaļas (lapas, saknes), organisko savienojumu saturu un to antioksidantu īpašības. Pētījumā bija konstatēts, ka polifenoli ir liela savienojumu klase, kam piemīt augsta antioksidantu kapacitāte un iespējama labvēlīga ietekme uz organismu. Piemēram, pretiekaisuma, pretvēža, pretsēnīšu, pretmikrobu un pretčūlas īpašības, kā arī antioksidanti palēnina smadzeņu novecošanos un kavē neirodeģeneratīvo slimību attīstību. Citā pētījumā tika vērtētas brūkleņu ogās esošās organiskās vielas (flavanoli), skatīta to ietekme uz asinsspiediena pazemināšanu un trombocītu reaktivitāti [7]. Brūklenes spēj ārstēt urīnceļu iekaisumus, locītavu slimības, nierakmeņus u.c. Tautas medicīnā brūkleņu lapas tiek izmantotas diabēta ārstēšanai.

Visvairāk zināmā brūkleņu izmantošana farmakoloģijā ir tējas pagatavošana no ogām un stumbriem, kā arī pēdējos gados tiek aktīvi pētīta brūkleņu izmantošana medicīnisko preparātu ražošanā. Viens no pētījumiem tika veikts Latvijā - Latvijas Universitātē sadarbībā ar SIA "Silv EXPO" [8]. Šī pētījuma mērķis bija izdalīt no ogu spiedpaliekām ekstraktvielas (anticianīds, malvidīns, cianīds), lai pētītu to ietekmi uz cilvēka taukaudu, kaulu un skrimšļu šūnām, un salīdzinātu iegūtos rezultātus ar medicīniskiem preparātiem. Rezultātā tika pierādīts, ka iegūtajām ekstraktvielām - anticianīdam, malvidīnam un cianīdam, ir labvēlīga ietekme uz audu reģenerāciju.

Kosmetoloģijas nozarē brūklenes tiek izmantotas, lai ražotu micelāro ūdeni, serumu sejas ādai vai dušas želeju. Ar to plaši nodarbojas Skandināvijas kompānijas "INARI" [9] un "FLOW" [10]. Mājas apstākļos no brūkleņu ogām gatavo novārījumu matiem, kas palīdz uzlabot matu un galvas ādas stāvokli, kā arī sejas maskas, kas tonizē, mitrina un izlīdzina ādas toni, jo antioksidatīvās īpašības sekmē toksīnu izvadīšanu.

Mūsdienās paplašinās pētījumi par brūkleņu pielietojumu vides monitoringā, tiek izmantotas kā bioindikators, kas ļauj izdarīt secinājumus par piesārņojumu ar smagiem metāliskiem elementiem. Tiek pētīta arī vides faktoru (UV starojums, CO₂ emisijas paaugstināšanās, mežu ugunsgrēki) ietekme uz *Vaccinium* ģints ogu (brūklenes, mellenes, dzērvenes u.c.) [11], [12] kvalitāti.

1.2. Brūkleņu ķīmiskais sastāvs

Brūkleņu ķīmiskajam sastāvam raksturīgs plašs mikro- un makroelementu saturs. Tās ir organiskās skābes (skatīt 1.1.tabulu), minerālvielas, vitamīni (C, E, B) un flavonoīdi. Viena no svarīgākajām organiskajām skābēm ogās ir benzoskābe, kas darbojas kā dabīgs konservants un ļauj ilgstoši uzglabāt brūkleņu ogas svaigas.

1.1.tabula

Pārskats par dažu organisko savienojumu klāstu brūklenēs

Lapās	Augļos
Glikozīds	Benzoskābe
Arbutīns (hidrohinos+ glikoze)	Citronskābe
Elaguskābe	Pirovīnskābe
Askorbīnskābe	Etiķskābe
Tannīns	Glikozīds
Vīnskābe	Karotinoīdi
Ericolīns	Fitoncīdi u.c.

Brūkleņu sastāva pētījumos tika konstatēti tādi mikroelementi kā dzelzs, cinks, varš (skatīt 1.2.tabulu), mērījumi veikti ar ICP-AES. Dažādos pētījumos tika pētīts brūkleņu ķīmiskais sastāvs un noteiktas mikroelementu un makroelementu masas daļas. Pētījumi tika veikti Latvijā, Polijā, Krievijā un Zviedrijā. Pētījumu mērķi:

- Latvijā [2] veica pētījumu Rīgas Stradiņa universitāte sadarbība ar Ungārijas Semmelweis Universitāti par organisko savienojumu un metālisko elementu saturu dažādās ogās (krūmmellenes, mellenes un brūklenes), lai izdarītu secinājumus par ogu kvalitāti, kas aug Latvijas mežos un ir nopērkamas veikalos. Pēc pētījuma rezultātiem vislielākais metālisko elementu saturs ir tieši brūklenēs. Lietojot uzturā brūklenes tiek uzņemti tādu mikroelementi kā hroms, magnijs un molibdēns. Savukārt arsēna, svina un kobalta koncentrācijas ogās (krūmmellenes, mellenes un brūklenes) bija mazākas par ICP-AES metodes noteikšanas robežu;
- Polijā [13] tika pētīti bioaktīvie savienojumi ogās, kā arī metālisko elementu saturs, lai nākotnē brūklenes varētu izmantot kā svarīgu diētisku uzturvielu;
- Krievijā (Sibīrija) [14] tika pētīts metālisko elementu saturs brūklenēs, lai iegūtie rezultāti ļautu izdarīt izvēli par ogu izmantošanu medikamentu un uzturu bagātinātāju ražošanā, kā arī brūkleņu augšanas vietu monitoringā;

- Zviedrijā [15] tika pētīts metālisko elementu sastāvs ogās atkarībā no to augšanas vietas, un cilvēku darbības ietekme uz toksisko elementu koncentrācijas pieaugumu.

1.2.tabula

Pētījuma rezultāti par metālisko elementu saturu ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) brūklenēs

Elements	$W\pm Sn, \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Latvija	$W\pm Sn, \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Polija	$W\pm Sn, \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Krievija	$W\pm Sn, \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Zviedrija
Fe	3,25±0,14	12,41±0,05	4,3±0,4	29,2±0,2
Zn	2,19±0,12	4,4±0,2	2,3±0,6	22,5±0,7
Cu	0,92±0,12	0,31±0,02	11,4±1,5	3,22±0,06
K	1005±48	-	-	3870±210
P	166±7	-	-	1260±90
Pb	-	0,48±0,02	2,6±0,3	0,014±0,003
Cd	<0,01	0,009±0,004	-	0,006±0,02
Mn	20,3±0,2	-	2,1±0,3	24±16
Ni	0,039±0,006	-	2,4±0,4	0,085 ±0,006
As	-	-	-	0,0031±0,0002

1.3. Pārskats par ogu un augsnes paraugu sagatavošanas metodēm

Zinātniskajā literatūrā aprakstīti vairāki mineralizācijas varianti minerālvielu noteikšanai ogās un to augu sastāvdaļās (lapās, sīksaknēs). Atkarībā no izvirzītā pētījuma mērķa paraugi parasti tiek ievākti laika periodā no jūnija līdz septembra beigām. Paraugu apstrādei zinātniskajā literatūrā tika minētas sekojošas metodes:

- Ogas, saknes un lapas žāvēja 105 °C temperatūrā 24 stundas, lai atbrīvotos no ūdens. Pēc žāvēšanas paraugi tika glabāti polietilēna traukā līdz turpmākiem pētījumiem.
- Ogas var žāvēt arī 65 °C temperatūrā, pēc tam saberzt ahāta piestā līdz homogēnai masai;
- Augļi tika sasaldēti un turēti -20 °C temperatūrā. Pēc atkausēšanas ogas tika mazgātas ar dejonizētu ūdeni.

Mikroelementu un makroelementu noteikšanai tika veikta paraugu mineralizācija, lai sagrautu organisko matricu.

Mineralizācija ar mikroviļņu enerģiju. Mikroviļņu enerģija ir elektromagnētiskais starojums ar frekvenci no $3\cdot 10^8$ Hz līdz $3\cdot 10^{11}$ Hz. Izmantojot mikroviļņu enerģiju ir iespējams veikt parauga matricas sagraušanu paaugstinātā spiedienā un temperatūrā līdz 300 °C dažu stundu laikā. Paraugiem ar iesvara masu 0,1-0,5 g ($\pm 0,0001$ g) teflona traukā tika veikta mineralizācija, izmantojot skābes (HNO_3 , HF, HClO_4) vai skābju maisījumus ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{HNO}_3:\text{HCl}$) piemērojot 2-4 mineralizācijas posmu režīmu [16].

Sausā mineralizācija. Izmantojama paraugu sagatavošanai metālisko elementu noteikšanai ar LAAS, ETAAS vai ICP-MS metodi. 105 °C temperatūrā izžāvētos paraugus homogenizēja, ņemts iesvars 0,2-2,0 g ($\pm 0,0001$ g) porcelāna vai kvarca tīģelī, izturēti 8-24 stundas mufelkrāsnī, lēni un pakāpeniski paaugstinot temperatūru līdz 450-500 °C līdz iegūti balti pelni. Pārpelnotais paraugs tika apstrādāts ar skābi (HNO_3 , HClO_4), iegūto šķīdumu filtrē caur filtrpapīru un atšķaida ar dejonizēto ūdeni [17].

Slapjā mineralizācija. Paraugs tiek apstrādāts vairākkārtīgi ar skābi paaugstinātā temperatūrā līdz 400 °C, lai sagrautu organisko matricu un izdalītu analizējamos metāliskos elementus jonu veidā. Parauga iesvars līdz ~1,0 g ($\pm 0,0001$ g). Parasti šo sagatavošanas metodi izmanto metālisko elementu noteikšanai ar LAAS [18].

Augsnes izvilkumu gatavošana. Gaissausus augšņu paraugus izsijāja caur 1 mm sietu. Augšņu ~5,00 g ($\pm 0,01$ g) izvilkumu veica 50 mL 0,01 mol·L⁻¹ CaCl₂ 2 stundas kratot un pēc tam filtrējot. Augšņu ~10,00 g ($\pm 0,01$ g) izvilkumu 100 mL 2 mol·L⁻¹ HNO₃ kratīja 1 stundu [12].

Metālisko elementu noteikšanai augsnē piemēro sekojošus mineralizācijas veidus:

- **Sausā mineralizācija.** Augšņu paraugi tika žāvēti žāvējamā skapī 30-40 °C temperatūrā, izsijāti caur 2 mm sietu, lai atdalītu akmeņus un lielākās saknes. Kopējā elementu koncentrācija (Mg, Cd, Cu, Fe, Zn) tika noteikta veicot sauso mineralizāciju - paraugi tika 2 stundas izturēti mufelkrāsnī 550 °C temperatūrā. Pārpelnotie paraugi tika apstrādāti ar HCl [15].
- **Mineralizācija ar mikroviļņu enerģiju.** Tika ņemts augšņu iesvars ~0,2 g ($\pm 0,0001$ g) pārnestš teflona traukā un samitrināts ar nelielu dejonizēta ūdens daudzumu, tika pievienoti 2 mL HF, 4 mL HNO₃ un 1 mL H₂O₂. Iegūtais maisījums tika atstāts uz 1 stundu un pēc tam veica mineralizāciju mikroviļņu enerģijas sistēmā piemērojot 2 posmu mineralizācijas režīmu izvēloties jaudu 600 W: vispirms iztur 100 °C /7 min un nākošais posms ir 200 °C /18min. Pēc atdzesēšanas mineralizēto augšņu šķīdumu pārnesa 50 mL teflona meģenē, kurā bija izšķīdināti 0,8 g H₃BO₃ 20 mL dejonizēta ūdens un atšķaidīja līdz 50 mL [19].

Literatūras datu pārskats par paraugu sagatavošanas metodēm

	Paraugs	Metode	Iesvars	Reaģenti	Režims vai T (°C)	Atšķaidījums
Ogas	Brūklenes/ Mellenes [20]	Mineralizācija ar mikroviļņu enerģiju	~0,5 g	5,00 mL HNO ₃	<ul style="list-style-type: none"> • 150 °C /10 min; • 160 °C /10 min; • 190 °C / 20 min. 	Līdz 10 mL
	Brūklenes [21]	Sausā mineralizācija	~ 1,0 g	5,00 mL HNO ₃	450°C	Līdz 10 mL
	Ķirši/ Mellenes [22]	Slapjā mineralizācija	~1,0 g	5,00 mL HNO ₃ , 3,00-5,00 mL H ₂ O ₂	<ul style="list-style-type: none"> • Karsēšana 90 °C 2 st.; • Vārīšana 150 °C 	-
	Brūklenes [23]	Mineralizācija ar mikroviļņu enerģiju	~1,0 g	5,00 mL HNO ₃ , 3,00 mL H ₂ O ₂	<ul style="list-style-type: none"> • 60 W / 5 min • 630 W /12 min 	-
	Zemenes [24]	Sausā mineralizācija	~2,0 g	1,00 mL HNO ₃ , dej.H ₂ O	660 °C	10 mL
Lapas	Brūklenes [25]	Mineralizācija ar mikroviļņu enerģiju	~ 0,3 g	10,00 mL HNO ₃	-	Līdz 50 mL
	Plūmes [26]	Slapjā mineralizācija	~1,0 g	HNO ₃ , HCl, HClO ₄	-	Līdz 25 mL
	Avenes/ Kazenes [27]	Slapjā mineralizācija	~1,0 g	H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , HClO ₄	-	-
Saknes	Brūklenes/ Mellenes [12]	Mineralizācija ar mikroviļņu enerģiju	~0,25 g	5,00 mL HNO ₃	110 °C	Līdz 25 mL
	Mellenes [28]	Mineralizācija ar mikroviļņu enerģiju	~1,0 g	HNO ₃ , 30% H ₂ O ₂	-	-

1.4. Metālisko elementu noteikšanas metodes

Fotometrija ir instrumentāla analītiska metode vielas kvantitatīvai noteikšanai, kas balstās uz Bugēra-Lamberta-Bēra likumu. Gaismas intensitāte pie noteikta viļņu garuma infrasarkanajā (IS), redzamajā (VIS) un ultravioletajā (UV) diapazonā ir atkarīga no vielas koncentrācijas un absorbējošā slāņa biezuma:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot b, \text{ kur} \quad (1.1)$$

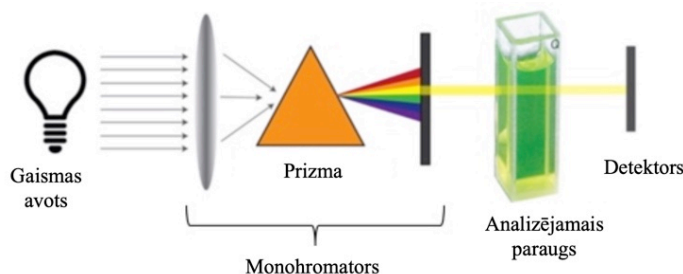
A - absorbcija,

c- vielas koncentrācija, mol·L⁻¹,

b – absorbējošā slāņa biezums, cm,

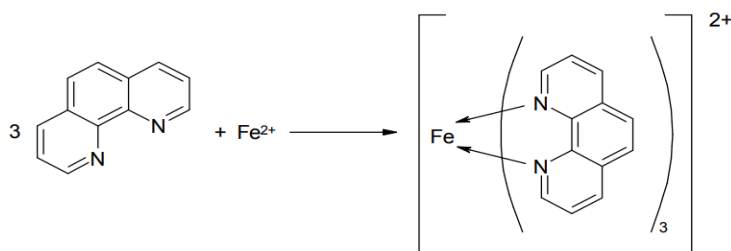
ε - molārais absorbcijas koeficients.

Gaismas absorbcijas mērījumiem pie noteikta viļņa garuma izmanto fotometru (skatīt 1.3.att.)



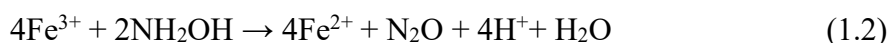
1.3.att. Shematisks fotometra uzbūves attēlojums

Fotometriska dzelzs noteikšana. Plaši pazīstama dzelzs(II) jonu noteikšanas metode ar 1,10-fenantrolīna šķīdumu. Dzelzs(II) joni ar 1,10-fenantrolīnu veido ūdenī šķīstošu komplekso savienojumu – feroīnu, kas dod oranžas krāsas šķīdumu ar absorbcijas maksimumu pie viļņa garuma $\lambda = 510 \text{ nm}$ un molāro absorbcijas koeficientu $\varepsilon = 1,1 \cdot 10^4$. Dzelzs fenantrolināts stabils pH diapazonā 2,5 – 9,0 [29].



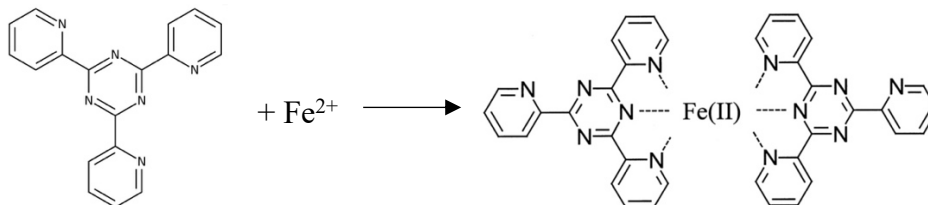
1.4.att. Dzelzs(II) un fenantrolīna kompleksa veidošanās

Kopējo dzelzs saturu analizējamajos paraugos nosaka pievienojot hidroksilamīnu, kurš reducē trīsvērtīgo dzelzi par divvērtīgo:



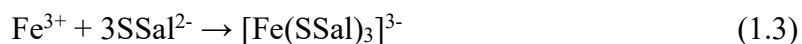
Tādējādi kopējā dzelzs satura noteikšana notiek tad, kad pilnīgi viss Fe^{3+} pārvērsts par Fe^{2+} .

Fotometriski dzelzs (II) jonus var noteikt ar TPTZ (2,4,6-tripiridil-1,3,5-triazīns). TPTZ veido ar dzelzs (II) joniem komplekso savienojumu violetā krāsā pH 4-5 vidē. Acetāta buferšķīduma pH 4-5 nodrošina kompleksā savienojuma absorbcijas maksimumu pie $\lambda=600$ nm Dzelzs (III) jonus reducē ar 10% hidroksilamīna hlorīdu pārvēršot par dzelzs(II) joniem [30].

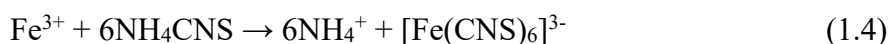


1.5.att. Dzelzs(II) kompleksa veidošanās ar TPTZ

Visbiežāk tiek izmantota dzelzs(III) jonu fotometriska noteikšana ir ar sulfosalicilskābi (2-oksi-5-sulfobenziskābi). Sulfosalicilskābe ar dzelzs(III) joniem veido kompleksus savienojumus trīs dažādās krāsās atkarībā no analizējamā šķīduma pH. Ja pH 2-3, tad šķīdumā eksistē sarkanvioleta komplekss, ja pH 4-7 pārsvarā ir oranžbrūns komplekss. Sulfosalicilskābe veido ar dzelzs(III) joniem amonjaka ūdens šķīdumā dzeltenas krāsas komplekso savienojumu ar absorbcijas maksimumu pie viļņa garuma $\lambda = 420-430$ nm un molāro absorbcijas koeficientu $\epsilon = 5,8 \cdot 10^3$. Visbiežāk analizējamajos paraugos nosaka kopējo dzelzs saturu ar sulfosalicilskābi, oksidējot dzelzs(II) par dzelzs(III):

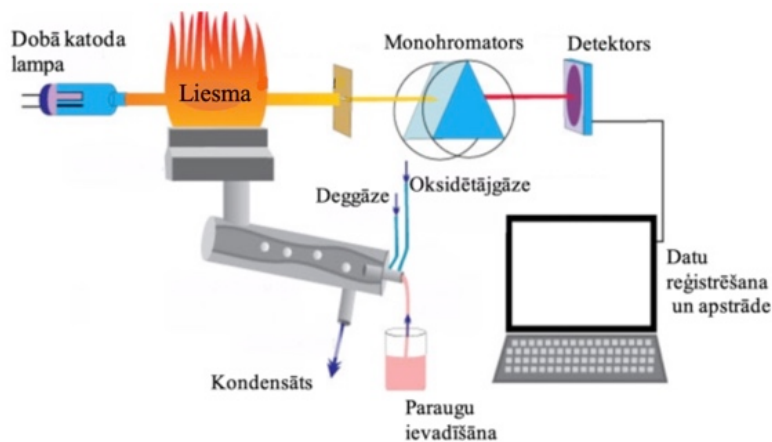


Kvalitatīvajā analīzē dzelzs(III) jonu pierādīšanai izmanto amonija tiocianātu, veidojas vīnsarkans šķīduma krāsojums. Selektīvo dzelzs(III) reakciju izmanto arī kvantitatīvai dzelzs(III) jonu noteikšanai fotometriski. Dzelzs(III) joni veidojot komplekso savienojumu ar rodanīdjonu ir mazstabili, jo $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$ var izveidot citus mazāk intensīvi krāsainus kompleksus, tāpēc rodanīdjonu daudzumam jābūt pārākumā. Dzelzs(III) kompleksam ar rodanīdjonu ir ieteicama skāba vide (HNO_3). Slāpekļskābe kavē dzelzs sāļu hidrolīzi. Vīnsarkanajam kompleksajam savienojumam absorbcijas maksimums ir pie viļņa garuma $\lambda = 450$ nm.



Liesmas atomabsorbciometrija (LAAS) ir analīzes metode, kurā atomtvaiks absorbē elektromagnētisko starojumu pie noteikta viļņa garuma, veidojot analītisko signālu. Atomabsorbciijas mērījumiem analītu vispirms jāpārvērš atomtvaika stāvoklī karsējot augstā temperatūrā, izmantojot par atomatizatoru liesmu. Liesmu veido deggāze un oksidējošā gāze. Visbiežāk kā deggāzi izmanto acetilēnu un kā oksidētājgāzi gaisu, kas nodrošina atomizēšanai

nepieciešamo liesmas temperatūru 2125-2400 °C, kas ir pietiekami augsta, lai liesmā notiktu ievadītā analizējamā parauga atomizācija. Caur iegūto atomtvaiku laiž monohromatisku gaismu (skatīt 1.6.attēlu), ko atomtvaika stāvoklī esošie atomi absorbē. Iegūtais absorbcijas signāls ir tieši proporcionāls vielu koncentrācijai.



1.6.att. Liesmas atomabsorbcimetra darbības shematisks attēlojums

Paraugu ievadīšana liesmā notiek izmantojot izsmidzinātāju. Smidzinātājus parasti izgatavo no tādiem materiāliem kā stikls vai pret koroziju izturīgiem metāliem (piemēram, platīns un iridījs), kā arī no speciālas plastmasas, kas ir izturīga pret skābēm, bāzēm un organiskiem šķīdinātājiem. Smidzinātājs, kas iemontēts izsmidzināšanas kamerā, kur notiek oksidētājgāzes un deggāzes ievadīšana un sajaukšana, pārvērš šķidro paraugu aerosola veidā. Parauga šķīduma patēriņš parasti ir $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, ja gāzes plūsma ir no $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. Svarīgais nosacījums augstai jutībai ir pilienu izmērs, kas ir mazāks par $10 \mu\text{m}$, jo lielākie pilieni veidos kondensātu.

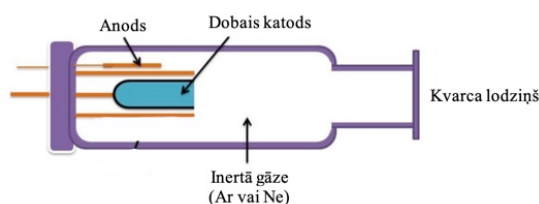
1.4.tabula

Metālu noteikšanas parametri izmantojot LAAS

Elements	Lampas strāva, mA	Viļņu garums, nm
Cr	7,0	357,9
Cu	4,0	324,8
Mn	5,0	279,5
Fe	5,0	248,3
Cd	4,0	228,8
Pb	9,0	217,0
Zn	5,0	213,9

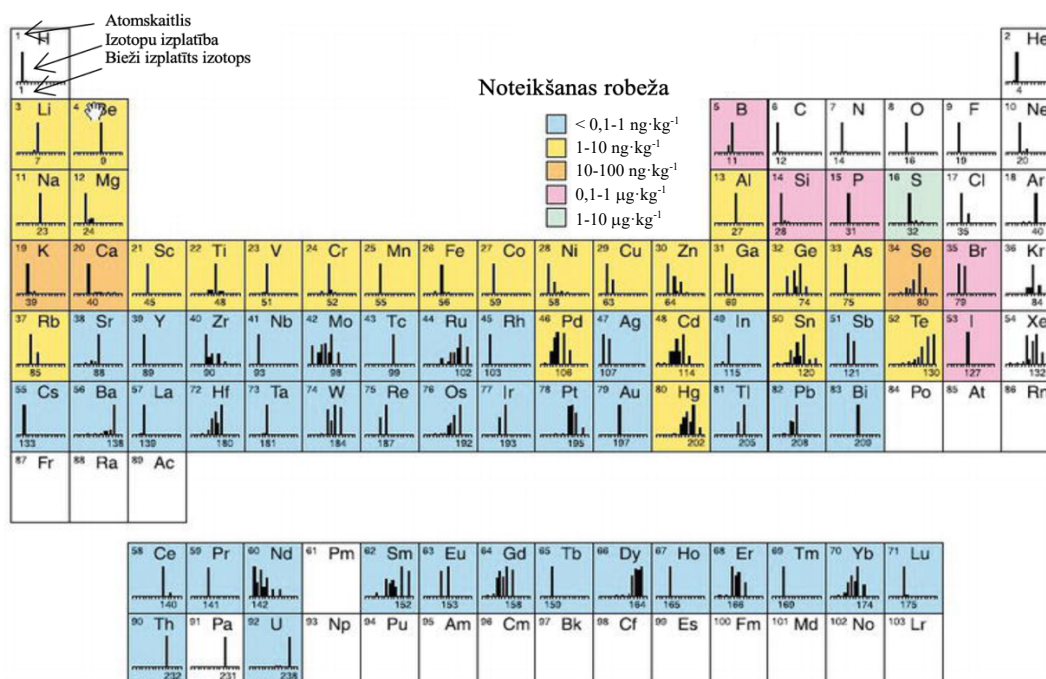
Gaismas avots parasti ir dobā katoda lampa (skatīt 1.7.attēlu), kuras katods satur nosakāmo elementu. Dobā katoda lampā notiek jonizācijas process, jo pieliekot spriegumu starp anodu un katodu inertā gāze (argons vai neons) tiek jonizēta, pozitīvi lādētie joni triecas pret katoda materiālu un izsit atomus gāzes fāzē. Ierosinātie gāzes fāzē atomi atgriežas pēc

neilga laika sākumstāvoklī, izstarojot enerģiju ar noteiktu viļņa garumu. Katram elementam ir nepieciešama atsevišķa lampa ar raksturīgu viļņu garumu [31].



1.7.att. Shematisks dobās katoda lampas uzbūves attēlojums

Induktīvi saistītās plazmas masspektrometrija (ICP-MS) ir mūsdienās plaši pielietota instrumentāla metode metālisko elementu noteikšanai, ar kuru tiek analizēti vides, bioloģiskie, ūdens un pārtikas paraugi. ICP-MS ir masspektrometrijas veids, kurā parauga jonizēšanai izmanto induktīvi saistītu plazmu, kas atomizē analizējamo paraugu līdz joniem un masspektrometrs veic to sadalīšanu un detektēšanu. Metodes priekšrocība ir spēja noteikt lielāko daļu elementu periodiskajā tabulā (skatīt 1.8.attēlu) ar noteikšanas robežu zemāku par $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$, kā arī noteikt elementa izotopus. Elementus, kas periodiskajā tabulā iekrāsoti baltā krāsā, nav iespējams noteikt ar ICP-MS metodi vai tiem nav dabiski sastopami izotopi [32].



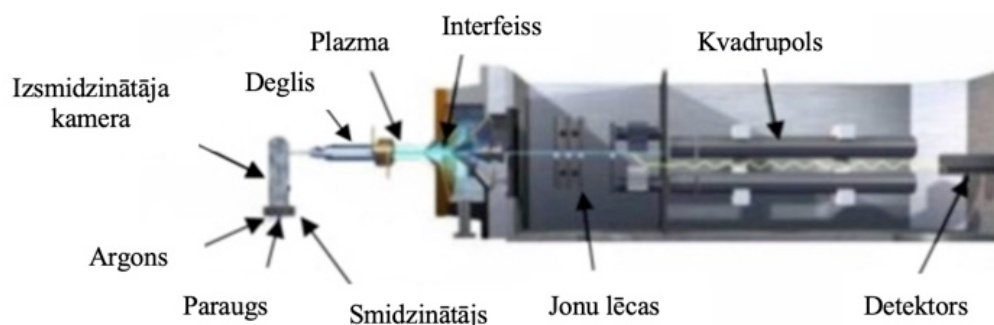
1.8.att. Nosakāmie elementi ar ICP-MS metodi [33]

Induktīvi saistītās plazmas masspektrometra iekārta sastāv no sekojošiem komponentiem:

- Parauga ievadīšanas sistēma (skatīt 1.9.attēlu), kur šķidrās paraugs tiek pārvērsts aerosolā un tiek ievadīts ar argona plūsmas palīdzību. Sistēmu veido smidzinātājs, peristaltiskais sūknis un izmidzināšanas kamera;
- Deglis ar plazmu $6000\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūru, kur tiek pārvērsti atomi jonus;

- Interfeiss kalpo par parauga jonu pavadoni no induktīvi saistītās plazmas uz masspektrometrisko sistēmu. Pastāv spiediena un temperatūras atšķirības starp plazmu, kur ir atmosfēras spiediens un paaugstināta temperatūra, un masspektrometru, kur ir paaugstināts spiediens un istabas temperatūra.
- Jonu lēcas tiek izmantotas analizējamo jonu atdalīšanai no fotoniem un neitroniem;
- Kvadrupols – masspektrometrs, kas sadala jonus pēc to jonu masas vienībām (m/z) un sastāv no četriem metāla stieņiem. Pretēji novietotiem stieņiem tiek izmantots viena veida spriegums (maiņstrāvas vai līdžstrāvas). Kvadrupolā, kur joni oscilē, notiek jonu kūļa sadalīšana.
- Detektorā notiek jonu detektēšana, kur jonu signāls tiek pārvērsts elektriskā signālā un tiek iegūsts masspektrs. Smailes augstums masspektrā ir tieši proporcionāls elementu koncentrācijas signāla intensitātei, kas tiek salīdzināta ar kalibrēšanas standartu signālu intensitātēm.

Shematisku ICP-MS iekārtas attēlojumu var apskatīt 1.9. attēlā.



1.9.att. Induktīvi saistītās plazmas masspektrometra attēlojums

Salīdzinājums 2 instrumentālajām analīzes metodēm dots 1.5.tabulā.

1.5.tabula

Analīzes metožu salīdzinājums [34]

Parametrs	Elementu analīzes metode	
	LAAS	ICP-MS
Noteikšanas robeža, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	>100-1	<0,001-0,01
Precizitāte, %	0,1-1,0	0,5-2,0
Līnējais diapazons	10^3	10^8
Parauga tilpums	liels	ļoti mazs-vidējs
Izotopu analīze	nē	jā
Puskvantitatīva analīze	nē	jā
Analīzes ilgums	4 sek 1 elements	2-5 min visi elementi
Analizējamo elementu skaits	>68	>75
Neizšķīdušās cietvielas šķīdumā, %	0,5-5	0,1-0,4
Izmaksas	zemas	ļoti augstas
Uzliesmojošas gāzes	jā	nē

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Izmantotā aparātūra un reaģenti

Iekārtas:

- Analītiskie svāri "METTLER TOLEDO ME204"; max 220 g; precizitāte $\pm 0,0001$ g;
- Laboratorijas svāri "KERN 440-35N", precizitāte $\pm 0,01$ g;
- Žāvēšanas skapis "Mettmert"; temperatūras intervāls 0-220 °C;
- Orbitālais kratītājs OS-10, BIOSAN; 50-250 apgr./min;
- Fotometrs Jenway 6300; λ diapazons 320-780 nm; precizitāte $\pm 0,001$ A;
- Mufelis "Nabertherm", temperatūras intervāls 30-3000 °C;
- pH metrs "Jenway 3510"; precizitāte $\pm 0,03$ pH;
- Elektriskā plītiņa "WiseStir MSH-30D";
- Liesmas atomabsorbciometrs "AAAnalyst 200";
- Mikroviļņu enerģijas sistēma "Milestone Start E";
- Induktīvi saistītās plazmas masspektrometrs "Agilent 8900 Triple Quadrupole"
- Automātiskā mikropipete "Eppendorf" 500-5000 μ L

Izmantotie reaģenti:

Fe(II) standartšķīdums: gatavoja no Mora sāls, vārglāzē ielēja 30 mL dejonizēta ūdens, pievienoja 95-98% koncentrētu sērskābi, 0,3511 g $(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ un sildot izšķīdināja. Šķīdumu kvantitatīvi pārnesa 500 mL mērkolbā un atšķaidīja ar dejonizētu ūdeni.

1,10 - fenantrolīna šķīdums: 0,28 g vielas pārnesa 100 mL mērkolbā, pievienoja etanola šķīdumu, izšķīdināja un atšķaidīja ar dejonizētu ūdeni līdz atzīmei.

6 mol·L⁻¹ NH₃ ūdens šķīdums: 100 mL mērkolbā ielēja 50 mL 25% konc. amonjaka ūdens šķīdumu, uzpildīja ar dejonizētu ūdeni.

1 mol·L⁻¹ un 2 mol·L⁻¹ HNO₃: Gatavoja 500 mL mērkolbā izmantojot 34 mL 65% HNO₃ ($\rho=1,39$ g·mL⁻¹), lai iegūtu 1 mol·L⁻¹ HNO₃ un 69 mL 65% HNO₃, lai iegūtu 2 mol·L⁻¹ HNO₃.

10% Hidroksilamīna sulfāts: 10,00 g vielas izšķīdināja ūdenī 100 mL mērkolbā.

1 mol·L⁻¹ KCl: 37,28 g vielas izšķīdināja ūdenī 500 mL mērkolbā.

H₂O₂ šķīdums ar koncentrāciju 30-32%, "Merck – Suprapur"

HNO₃ tīrības pakāpe 67-69%, "Fisher Chemical – TraceMetal Grade"

Multielementu standartšķīdums "ICP-MS-68A-A High Purity Standards", 10 mg·L⁻¹, 2% HNO₃, Al, As, Ba, Be, Bi, B, Cd, Ca, Ce, Cs, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ga, Ho, In, Fe, La, Pb, Li, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, P, K, Pr, Re, Rb, Sm, Sc, Se, Na, Sr, Tb, Th, Tm, U, V, Yb, Y, Zn.

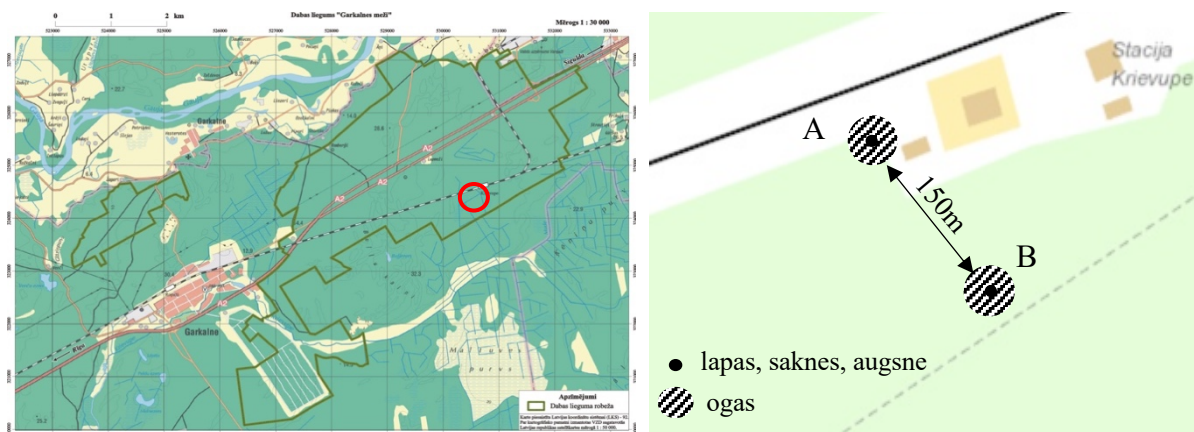
Informācija par reaģentu drošības datiem ir apkopota 1.pielikuma 1.tabulā.

2.2. Izvēlētās paraugu ņemšanas vietas un to raksturojums

Analizētās brūklenes (*Vaccinium vitis-idaea* L.) un augsne tika ievāktas 2019.gada septembrī. Ievācot brūklenes tika ņemtas sekojošas auga daļas: krūmi, saknes un ogas. Augsnes paraugi tika ņemti sakņu zonas dziļumā (~0-10 cm) izmantojot lāpstu, taču saknes no krūmiem tika atdalītas, izmantojot šķēres. Ievācot paraugus tika izmantoti cimdi, lai nepieļautu paraugu mākslīgu piesārņojumu, kā arī instrumenti pirms katras ievākšanas reizes tika tīrīti ar spirtu. Pēc nogādāšanas laboratorijā brūkleņu ogas un lapas tika sasaldētas un turētas -18 °C temperatūrā līdz analīžu veikšanai, taču saknes tika glabātas gaisā istabas temperatūrā (25 °C).

Brūkleņu ievākšana un augsnes paraugu ņemšana tika veikta divās teritorijās: Garkalnes mežā un Vecumu mežā Žīguru pagastā. Parauglaukuma lielums bija apmēram 2×3 m².

Garkalnes meža teritorijas raksturojums. Atrodas blakus dzelzceļa stacijai “Krievupe”, tika izvēlēti divi parauglaukumi (*turpmāk A un B*) skatīt 2.1.attēlā. Garkalnes mežs atrodas īpašumā AS “Latvijas Valsts meži”, tā ir Garkalnes novada teritorija. Meža teritorijā atrodas dzelzceļa maģistrāle Rīga-Lugaži, kur kursē pasažieru vilcieni un notiek kravu pārvadājumi, Otrā pasaules kara gados Vācijas armija izmantoja šo dzelzceļa maģistrāli, lai veiktu artilērijas munīcijas piegādi Ļeņingradas (tagad Sanktpēterburga) frontei. No Krievupes dzelzceļa stacijas ~1 km attālumā atrodas autoceļa A2 Vidzemes šosejas posms Rīga-Sigulda. Teritorija, kur tika ievākti paraugi, ir sausieņu meži, kur ir arī sastopama parastā odze (*vipera berus*).



2.1.att. Parauglaukumu A un B attēlojums Garkalnes meža teritorijā [35]

- Parauglaukums A: koordinātes (57°03'50.3'N 24°30'32.4'E);

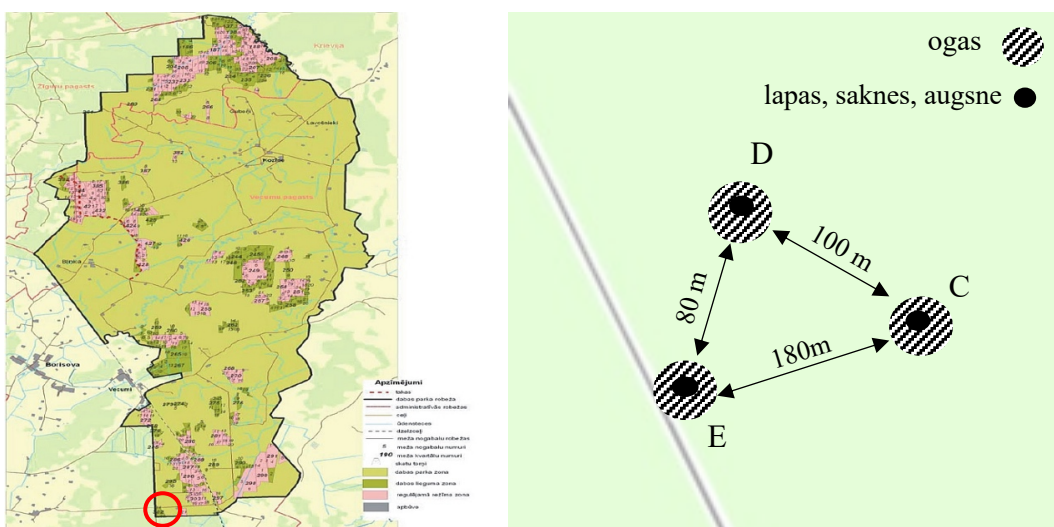
Parauglaukums A atrodas ~50 m attālumā no dzelzceļa, ~40 m attālumā atrodas grāvis, ~10 m apdzīvota vieta (privātmāja).

- Parauglaukums B: koordinātes (57°03'50,1'N 24°30'33.3'E).

Parauglaukums B atrodas ~200 m attālumā no dzelzceļa, kur 2006.gadā ~20 m attālumā bija plašs mežu ugunsgrēks, izdeguši 49 ha meža.

Augsne brūkleņu augšanas vietās A un B parauglaukumos ir smilšaina, pelēkā krāsā. Jāatzīmē, ka ievāktās brūklenes A parauglaukumā bija lielākas, nekā B parauglaukuma vietā. Abu parauglaukumu teritorijā sastopami skujkoki (priedes, egles), bet A parauglaukumā sastopami arī segsēkļu koki, piemēram, bērzs.

Vecumu meža raksturojums Žīguru pagastā mežā tika izvēlēti trīs parauglaukumi (turpmāk C, D, E), skatīt 2.2.attēlā. Žīguru pagasts atrodas Viļakas novada teritorijā, kur ~86 % aizņem meži, (~84% no tiem ir AS “Latvijas Valsts meži” īpašums). Laikā no 1916.gada līdz 1993.gadam Žīguru pagastā atradās dzelzceļa maģistrāles Rīga-Pleskava līnija, kas vēsturiski bija nozīmīga Pirmā pasaules kara laikā. Izvēlēta teritorija atrodas ~8km no Latvijas-Krievijas robežas, kur 1944.gadā notika karadarbība, kā arī notiek intensīva meža izciršana pierobežas teritorijā [36]. Teritorijā aug skujkoki, sastopamas ogas (brūklenes, mellenes). Starp trijiem (C, D, E) parauglaukumiem attālums nepārsniedz 200 m.



2.2.att. Parauglaukumu C, D un E attēlojums Vecumu meža teritorijā [37]

- Parauglaukums C: koordinātes (57°18'28.2"N27°39'21.9"E)

Parauglaukums C atrodas ~200 m no ceļa Žīguri-Liepna, kalnaina teritorija. Augsne kūdraina, brūnā krāsā. Brūklenēm no parauglaukuma C bija vispiesātinātākā karmīnsarkana krāsa, salīdzinot ar ogām citos parauglaukumos D, E, A, B.

- Parauglaukums D: koordinātes (57°18'28.5"N27°39'39.6"E)

Parauglaukums D atrodas ~100 m no ceļa, līdzena teritorija. Augsne kūdraina, pelēcīgi brūna ar oranžīgu nokrāsu.

- Parauglaukums E: koordinātes (57°18'15.8"N27°39'17.3"E)

Parauglaukums E bija ~20 m no ceļa. Ogas, salīdzinot ar citos parauglaukumos ievāktajām, vismazākās pēc izmēra. Augsne ir pelēka ar brūnu nokrāsu.

2.3. Brūkleņu un augsnes paraugu sagatavošana

Ogu mineralizācija. Ogas tika atkausētas un žāvētas žāvējamā skapī 50 °C temperatūrā 7 dienas, lai atbrīvotos no ūdens. Pēc tam sausās ogas tika saberztas ahāta pietā līdz homogēnai masai, pirms ogu sagatavošanas no cita parauglaukuma piesta tika skalota ar dejonizētu ūdeni, lai izvairītos no mākslīgiem piesārņojumiem paraugu sagatavošanas procesā.

- a) Ogu iesvarus ~5,0 g ($\pm 0,0001$ g) nosvēra uz analītiskajiem svāriem porcelāna bļodiņās un veica sauso mineralizāciju, lai sagrautu parauga matricu. Vispirms paraugi tika karsēti uz plītiņas ~8 stundas, lai tos pārogļotu un pēc tam mineralizāciju turpināja mufelkrāsnī. Mufelkrāsnī mineralizācijas programma bija sekojoša: 6 stundu laikā temperatūra tika pakāpeniski paaugstināta līdz 550 °C, tad dotajā temperatūrā izturēja 6 stundas. Pēc atdzesēšanas porcelāna bļodiņās pelnus šķīdināja 4 mL 2 mol·L⁻¹ HNO₃, šķīdumu kvantitatīvi pārnesa 25 mL mērkolbās un uzpildīja ar dejonizētu ūdeni līdz atzīmei un samaisīja. Iegūtos šķīdumus filtrēja graduētās polipropilēna 25 mL mēģenēs, lai atbrīvotos no pilnīgi neizšķīdušajām daļiņām.
- b) Ogu paraugiem, kuriem ķīmisko elementu kvantificēšanu tika paredzēts veikt ar ICP-MS analīzes metodi, veica sauso mineralizāciju līdzīgi aprakstītajai sausajai mineralizācijai, tikai izmantoja kvarca tīģeļus un tika ņemts mazāks ogu iesvars ~2,5 g ($\pm 0,0001$ g). Ogu pelnus šķīdināja 3 mL 2 mol·L⁻¹ HNO₃ (67-69%, *Fisher Chemical – TraceMetal Grade*), šķīdumu kvantitatīvi pārnesa graduētās polipropilēna mēģenēs un uzpildīja ar dejonizētu ūdeni līdz 20 mL, filtrēja un veica mērījumus, izmantojot induktīvi saistītās plazmas masspektrometriju (ICP-MS).

Sakņu un lapu mineralizācija. Analīzei tika izmantotas tikai brūkleņu stāda sīksaknes. Brūkleņu saknes un lapas tika mazgātas ar dejonizētu ūdeni un žāvētas žāvējamā skapī 50 °C temperatūrā 4 dienas. Paraugu šķīdināja teflona traukā HNO₃ un H₂O₂ maisījumā (tilpuma attiecība 6:2). Sagatavotajam šķīdumam veica mineralizāciju slēgtajā mikroviļņu enerģijas sistēmā piemērojot 2 posmu režīmu (skatīt 2.1. tabulu).

2.1.tabula

Parametri mineralizācijai ar mikroviļņu enerģiju

Paraugs	Iesvars, g	Režīms				Atšķaidījums
		Posms	Laiks, min	Jauda, W	T, °C	
Sīksaknes	0,1-0,2 ($\pm 0,0001$ g)	1.	20	800	130	Līdz 20,00 mL
		2.	25			
Lapas	0,2-0,4 ($\pm 0,0001$ g)	1.	20	800	135	Līdz 25,00 mL
		2.	25			

Atdzesētos šķīdumus kvantitatīvi pārnesa graduētās polipropilēna mēģenēs, atšķaidīja ar dejonizētu ūdeni (skatīt 2.1.tabulā), filtrēja (filtrpapīrs „Whatman“ diametrs 90 mm) un veica mērījumus ar ICP-MS.

Augsnes izvilkumu sagatavošana. Gaissausus augsnes paraugus sijāja caur sietu (diametrs 2 mm). Augsnes iesvaru ~5 g ($\pm 0,01$ g) pārnesa koniskajā kolbā, pievienoja 50,00 mL 1 mol·L⁻¹ HNO₃ šķīdumu. Paraugus izturēja skābē 20 stundas un kratīja kratītājā 1 stundu ar ātrumu 190 apgr./min. Ekstrahētos paraugus nofiltrēja graduētās polipropilēna mēģenēs.

pH noteikšana augsnes paraugiem. No izsijātiem gaissausiem augsnes paraugiem nosvēra uz laboratorijas svariem ~5 g ($\pm 0,01$ g) un pārnesa 250 mL koniskajā kolbā. Pievienoja ar Mora pipeti 25 mL 1 mol·L⁻¹ KCl un kratīja kratītājā 15 min ar 190 apgr./min. Iegūtajām suspensijām ļāva nostāvēties 2 stundas, tad filtrēja caur kroku filtru vārglāzēs un mērīja pH. pH-metru kalibrēja, izmantojot standartbuferšķīdumus pH=4,00 un pH=7,00. Iegūtie pH noteikšanas rezultāti apkopoti 2.2.tabulā.

2.2.tabula

pH noteikšana augsnes paraugiem brūkleņu augšanas vietās

Teritorija	PL*	m _{iesvars} , g	pH	pH _{vid.} ± Sn
Garkalnes mežs	A	5,03	3,57	3,59±0,04
		5,02	3,56	
		5,03	3,63	
	B	5,12	3,44	3,50±0,06
		5,25	3,55	
		5,21	3,51	
Vecumu mežs	C	5,13	3,91	4,05±0,12
		5,20	4,11	
		5,19	4,13	
	D	5,06	3,34	3,39±0,04
		5,09	3,42	
		5,14	3,40	
	E	5,04	3,92	3,95±0,03
		5,12	3,96	
		5,08	3,97	

*Parauglaukums

2.4. Dzelzs, vara un cinka noteikšana ogu un augsnes paraugos ar liesmas atomabsorbciometru

Kalibrēšanas taisnes iegūšana atomabsorbciometrijā: Kalibrēšanas taisņu iegūšanai mērījumiem ar liesmas atomabsorbciometru izmantoja Fe(NO₃)₃, Cu(NO₃)₂ un Zn(NO₃)₂ standartšķīdumus ar attiecīgā elementa masas koncentrāciju $\gamma=100$ mg·L⁻¹. Pagatavoja standartšķīdumu sērijas ar dažādām masas koncentrācijām katram elementam piemērotā intervālā: Fe (1,0-8,0 mg·L⁻¹), Cu (0,5-6,0 mg·L⁻¹) un Zn (0,1-1,0 mg·L⁻¹). Absorbcijas mērījumus veica ar liesmas atomabsorbciometru AANALYST 200 pie noteiktiem viļņu

garumiem: Fe (248,33 nm), Cu (324,75 nm), Zn (213,86 nm), izmantojot kā liesmas avotu acetilēnu un gaisu. Datus minēto elementu kalibrēšanas taisņu iegūšanai skatīt 4.pielikuma 1.tabulā.

Dzelzs un cinka noteikšana augsnes paraugos. Absorbcijas mērījumus ar liesmas atomabsorbciometru cinka noteikšanai veica bez papildus atšķaidījumiem. Dzelzs absorbcijas mērījumus veica attiecīgi atšķaidītiem augsnes izvilkumiem:

- A un E paraugus atšķaidīja 10 reizes (5,00 mL augsnes izvilkuma līdz 50,00 mL);
- C paraugus atšķaidīja 20 reizes (2,50 mL augsnes izvilkuma līdz 50,00 mL);
- B paraugus atšķaidīja 5 reizes (10,00 mL augsnes izvilkuma šķīduma līdz 50 mL);
- parauglaukuma D augsnes izvilkumus mērīja neatšķaidītus

Iegūtie rezultāti par dzelzs un cinka saturu analizētajos augsnes paraugos apkopoti 2.3.tabulā.

2.3.tabula

Atomabsorbciometriska dzelzs un cinka noteikšana augsnes paraugos

PL*	m _{iesvars} , g	Fe				Zn			
		A (λ=248,33 nm)	γ, mg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹	A (λ=213,86 nm)	γ, mg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹
Garkalnes mežs									
A	5,4010	0,131	3,063	284	297 ±32	0,239	0,376	3,48	3,48 ±0,04
	5,3392	0,150	3,560	333		0,234	0,367	3,44	
	5,3546	0,126	2,932	274		0,240	0,378	3,53	
B	5,3488	0,143	3,377	158	150 ±8	0,146	0,213	1,99	1,93 ±0,09
	5,3317	0,136	3,194	150		0,276	0,441	4,13	
	5,2583	0,128	2,984	142		0,136	0,196	1,86	
Vecumu mežs									
C	5,2318	0,289	7,199	1376	1323 ±69	0,231	0,362	3,5	3,1 ±0,5
	5,3200	0,267	6,623	1245		0,190	0,290	2,7	
	5,2790	0,286	7,120	1349		0,524	0,874	8,3	
D	5,4415	0,125	2,906	27	24 ±2	0,041	0,030	0,27	0,19 ±0,12
	5,3091	0,106	2,408	23		2,568	4,448	41,89	
	5,3357	0,109	2,487	23		0,030	0,010	0,10	
E	5,3534	0,282	7,016	655	634 ±109	0,080	0,098	0,9	0,7 ±0,3
	5,2136	0,258	6,387	613		0,053	0,051	0,5	
	5,2694	0,195	4,738	450		0,212	0,329	3,12	

*Parauglaukums

Piemērs: dzelzs jonu masas koncentrācijas aprēķināšanai A paraugam, izmantojot taisnes vienādojumu $y = (0,0382 \pm 0,0005)x + (0,014 \pm 0,002)$:

$$\gamma = \frac{A - 0,014}{0,0382} = \frac{0,131 - 0,014}{0,0382} = 3,063 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

Dzelzs masas daļa ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) augsnē:

$$W_{\text{Fe}} = \frac{\gamma \cdot V \cdot \frac{50 \text{ ml}}{5 \text{ ml}} \cdot 1000}{m_{\text{iesv.}}} = \frac{3,063 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} \cdot 10 \cdot 1000}{5,4010 \text{ g}} = 284 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Dzelzs, vara un cinka noteikšana ogu paraugos. Absorbcijas mērījumus veica mineralizētajiem ogu paraugiem bez papildus atšķaidījumiem. Iegūtie rezultāti par dzelzs saturu analizētajos paraugos apkopoti 2.4.tabulā. Rezultāti par vara un cinka saturu ogās ir apkopoti 2.5.tabulā.

2.4.tabula

Atomabsorbciometriskā dzelzs noteikšana ogu paraugos

Teritorija	PL *	m _{iesvars} , g	A (λ=248,33nm)	γ, mg·L ⁻¹	w, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹
Garkalnes mežs	A	5,0232	-	-	-	10,1±0,3
		5,0760	0,090	2,00	9,8	
		5,0166	0,093	2,07	10,3	
	B	5,0486	0,088	1,94	9,6	10,7±1,0
		5,1265	0,105	2,38	11,6	
		5,1573	0,099	2,23	10,8	
Vecumu mežs	C	5,2118	0,104	2,36	11,3	9,8±1,3
		5,1711	0,088	1,94	9,4	
		5,1730	0,083	1,81	8,7	
	D	5,0896	0,086	1,88	9,3	9,6±0,5
		5,0406	0,093	2,07	10,3	
		5,0062	0,086	1,88	9,4	
	E	5,4336	0,094	2,09	9,6	10,0±1,4
		5,3813	0,087	1,90	8,8	
		5,3603	0,108	2,46	11,5	

*Parauglaukums

Piemērs: dzelzs jonu masas koncentrācijas aprēķināšana paraugam, izmantojot taisnes vienādojumu no 4.pielikuma 4.1.attēla $y = (0,0382 \pm 0,0005)x + (0,014 \pm 0,002)$ B paraugam:

$$\gamma = \frac{A - 0,014}{0,0382} = \frac{0,088 - 0,014}{0,0382} = 1,94 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

Dzelzs masas daļa ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) ogās:

$$W_{Fe} = \frac{\gamma \cdot V \cdot 1000}{m_{iesv.}} = \frac{1,94 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,025 \text{ L} \cdot 1000}{5,0486 \text{ g}} = 9,6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Vara un cinka masas daļas ogu paraugos tika aprēķinātas līdzīgi, izmantojot atbilstošos taisnes vienādojumus no 4.pielikuma 4.1.attēla: Cu $y = (0,0962 \pm 0,0014)x + (0,012 \pm 0,005)$ un Zn $y = (0,491 \pm 0,005)x + (0,027 \pm 0,005)$.

Atomabsorbciometriskā vara un cinka noteikšana ogu paraugos

PL*	miesvars, g	Cu noteikšana				Zn noteikšana			
		A ($\lambda=324,75$ nm)	γ , mg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹	A ($\lambda=213,86$ nm)	γ , mg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹
Garkalnes mežs									
A	5,0232	-	-	-	4,8 ±0,3	-	-	-	10,9 ±0,9
	5,0760	0,101	0,924	4,5		1,049	2,08	10,2	
	5,0166	0,109	1,007	5,0		1,160	2,31	11,5	
B	5,0486	0,100	0,914	4,5	4,4 ±0,2	1,088	2,16	10,69	10,61 ±0,09
	5,1265	0,096	0,872	4,3		1,087	2,16	10,52	
	5,1573	0,102	0,935	4,5		1,102	2,19	10,61	
Vecumu mežs									
C	5,2118	0,098	0,893	4,3	3,8 ±0,5	0,781	1,53	7,4	7,5 ±0,3
	5,1711	0,086	0,768	3,7		0,821	1,62	7,8	
	5,1730	0,077	0,675	3,3		0,761	1,49	7,2	
D	5,0896	0,089	0,799	3,9	4,2 ±0,2	1,058	2,10	10,3	10,4 ±0,3
	5,0406	0,097	0,883	4,4		1,032	2,05	10,1	
	5,0062	0,092	0,831	4,1		1,086	2,16	10,8	
E	5,4336	0,081	0,716	3,3	3,5 ±0,4	0,976	1,93	8,9	9,0 ±0,2
	5,3813	0,093	0,841	3,9		1,007	1,99	9,3	
	5,3603	0,079	0,695	3,2		0,956	1,89	8,8	

*Parauglaukums

2.5. Metālisko elementu noteikšana brūkleņu ogās, lapās un sīksaknēs ar ICP-MS metodi

Kalibrēšanas taisnes iegūšana: Kalibrēšanas taisņu iegūšanai mērījumiem ar ICP-MS izmantoja multielementu standartšķīdumu “ICP-MS-68A-A High Purity Standards” ar masas koncentrāciju $\gamma = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Standartšķīdumu sēriju pagatavoja ar masas koncentrācijām no 0,2 līdz 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Kalibrēšanas grafiki ir apkopoti 5.pielikumā

Metālisko elementu noteikšana brūkleņu paraugos. Mērījumus mineralizētajiem lapu un sīksakņu paraugiem veica bez papildus atšķaidījumiem, ogu paraugus atšķaidīja 10 reizes (1,00 mL ogu pelnu šķīduma līdz 10,00 mL). Starp dažādu paraugu mērījumiem aparātu skaloja ar dejonizētu ūdeni. Veicot metālisko elementu masas koncentrācijas aprēķinus ņēma vērā tukšo paraugu. Iegūtie rezultāti par metālisko elementu masas koncentrācijām brūkleņu paraugos ir apkopoti 2.6.tabulā. Mērījumu rezultāti ar ICP-MS metodi apkopoti 6.pielikumā 1., 2., 3. tabulās. Mērījumi un darbs ar aparāturu doktoranta Māra Bērtiņa vadībā.

Metālisko elementu un fosfora noteikšana ar ICP-MS metodi brūkleņu paraugos ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Paraugs	Cu $\text{W}\pm\text{Sn}$, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Fe $\text{W}\pm\text{Sn}$, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Zn $\text{W}\pm\text{Sn}$, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Mn $\text{W}\pm\text{Sn}$, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	P $\text{W}\pm\text{Sn}$, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	K $\text{W}\pm\text{Sn}$, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Ni $\text{W}\pm\text{Sn}$, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	As $\text{W}\pm\text{Sn}$, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Pb $\text{W}\pm\text{Sn}$, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
ogas									
A	5,97±0,05	15,2±0,2	11,4±0,2	43±8	1052±34	6050±68	0,38±0,03	0,0049±0,0008	-*
B	5,8±0,6	15,1±1,4	12,2±1,2	49±6	1044±41	6912±44	0,47±0,06	0,0027±0,0002	-*
C	4,5±0,2	14,2±0,4	9,21±0,11	87±3	945±40	6735±96	0,29±0,04	0,004±0,003	-*
D	5,7±0,2	13,7±0,8	12,6±0,4	89±3	1185±14	6483±82	0,67±0,14	0,0025±0,0002	-*
E	5,06±0,02	14,6±0,4	11,81±0,07	75±9	1031±3	6988±32	0,58±0,07	0,0046±0,0003	-*
lapas									
A	5,7±0,3	48,3±1,4	34±3	885±25	1596±20	7097±55	0,34±0,03	0,018±0,003	0,057±0,004
B	5,3±0,2	49±3	32±3	709±71	1164±12	7949±45	0,5±0,2	0,025±0,002	0,08±0,05
C	5,06±0,13	69±5	33±2	2654±75	926±27	6519±29	0,6±0,2	0,022±0,002	0,089±0,013
D	5,0±0,5	62±2	35±2	1900±52	1170±20	5741±59	0,9±0,3	0,018±0,004	0,035±0,002
E	4,5±0,3	70±3	26±5	1538±43	1086±17	4384±28	0,7±0,2	0,019±0,003	0,056±0,012
sīksaknes									
A	11±2	146±9	159±24	224±2	551± 99	3447±58	0,9±0,2	0,1220±0,0002	2,9±0,3
B	12±3	106±20	191±20	478±68	532± 81	4383±149	1,0±0,4	0,08±0,02	1,8±0,2
C	15,3±0,7	132±2	70±3	717±106	641± 15	2614±353	0,7±0,3	0,014±0,004	1,19±0,07
D	8,1±0,2	104±14	28±6	576±103	706±10	2435±331	0,66±0,05	0,0104±0,0003	0,71±0,13
E	10,0±0,8	153±9	28±2	460±112	601±53	3358±17	0,67±0,06	0,048±0,014	0,8±0,2

*Zem noteikšanas robežas ($<0,1-1 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$)

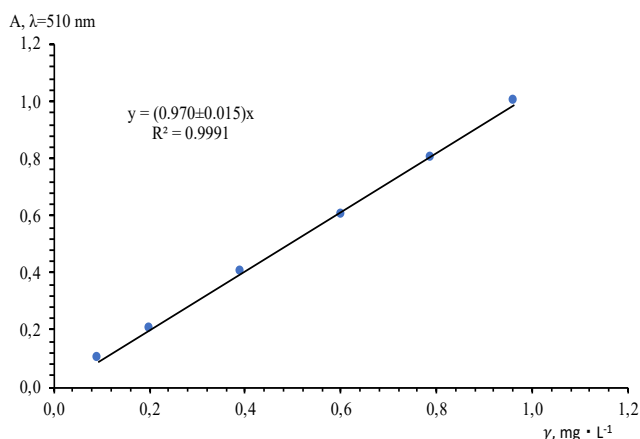
2.6. Fotometriskā dzelzs noteikšana augsnes paraugos

Dzelzs(II) kalibrēšanas grafiks ar 1,10-fenantrolīnu. 100 mL mērkolbā iemērīja ar Mora pipeti 5,00 mL Fe^{2+} standartšķīduma ($\gamma_{\text{Fe}} = 0,1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) un uzpildīja ar dejonizētu ūdeni līdz atzīmei. 50 mL mērkolbās ar pipeti iemērīja no 1,0 mL līdz 10,0 mL iepriekš sagatavotā standartšķīduma ar $\gamma_{\text{Fe}} = 0,005 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, pēc tam katrā mērkolbā ielēja 1 mL 10% hidroksilamīna sulfāta šķīduma un 1 mL 1,10-fenantrolīna šķīduma un uzpildīja ar dejonizētu ūdeni līdz atzīmei, šķīdumus samaisīja. Salīdzināšanas šķīduma pagatavošanai 50 mL mērkolbā izmantoja visus iepriekš norādītos reaģentus, izņemot Fe(II) standartšķīdumu. Izmērīja šķīdumu gaismas absorbciju 5 cm kivetēs, $\lambda = 510 \text{ nm}$. Datus kalibrēšanas taisnei iegūšanai skatīt 2.7.tabulā. No iegūtajiem datiem tika konstruēta kalibrēšanas taisne (2.3.attēls).

2.7.tabula

Absorbcijas mērījumi dzelzs(II) standartšķīdumu sērijai ar 1,10-fenantrolīnu

N. p.k.	V, mL	γ , $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	A ($\lambda = 510 \text{ nm}$)
1	1,0	0,1	0,092
2	2,0	0,2	0,203
3	4,0	0,4	0,391
4	6,0	0,6	0,601
5	8,0	0,8	0,788
6	10,0	1,0	0,962



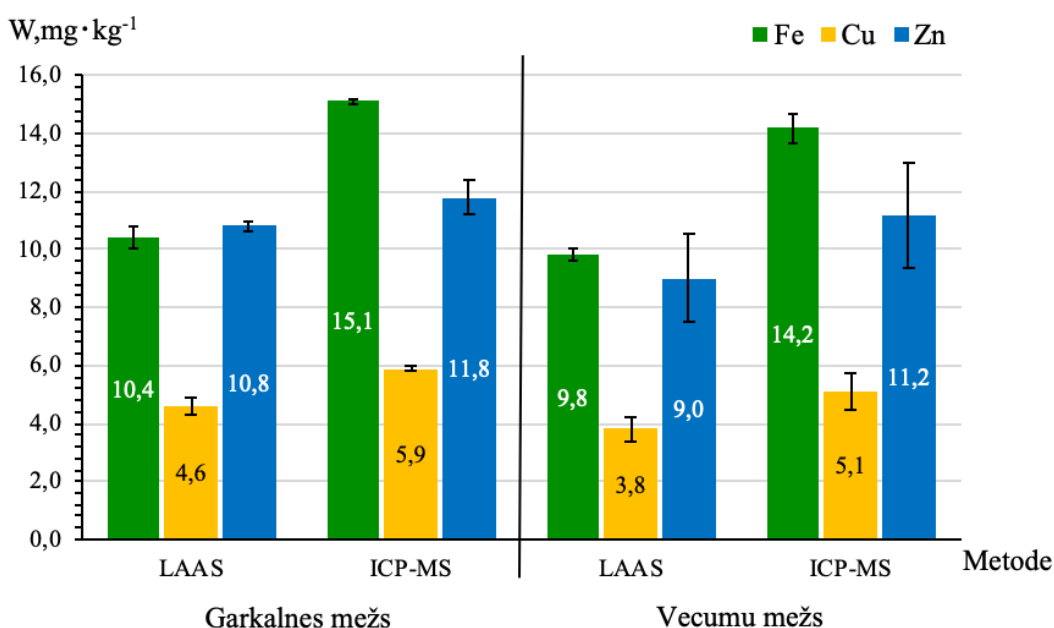
2.3.att. Kalibrēšanas grafiks dzelzs(II) noteikšanai ar o-fenantrolīnu

Dzelzs noteikšana augsnē. 50 mL mērkolbā pārnesa 5,00 mL augsnes izvilkuma un atšķaidīja ar dejonizētu ūdeni līdz atzīmei. No iegūtā šķīduma 5,00 mL pārnesa vārglāzē, pievienoja ~10 mL ūdens, 1 mL 10% hidroksilamīna sulfāta un 1 mL 1,10-fenantrolīna šķīduma, vārīja apmēram 10 minūtes, atdzesēja. Pēc tam šķīdumu neitralizēja ar 6 M amonjaka ūdens šķīdumu līdz pH 4-5, kvantitatīvi pārnesa 50 mL mērkolbā un uzpildīja ar dejonizētu ūdeni līdz atzīmei. Šādi sagatavoja visus analizējamus šķīdumus. Izmērīja šķīdumu gaismas absorbciju 5 cm kivetēs pie viļņu garuma $\lambda = 510 \text{ nm}$. Par salīdzināšanas šķīdumu izmantoja iepriekš sagatavoto salīdzināšanas šķīdumu. No iegūtajiem rezultātiem aprēķināja dzelzs masas koncentrāciju ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) augsnes paraugos. Rezultāti par dzelzs saturu analizētajos augsnes paraugos apkopoti 7.pielikumā 1.tabulā.

REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. Dzelzs, vara un cinka saturs brūkleņu ogās

Pārpelnotajos ogu paraugos dzelzs, vara un cinka saturu ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) noteica, izmantojot divas metodes. Atomabsorciometriski par liesmas gāzēm izmantojot acetilēnu un gaisu, par gaismas avotiem izmantojot attiecīgā elementa lampu pie viļņa garuma $\lambda_{\text{Fe}}=248,33$ nm, $\lambda_{\text{Cu}}=324,75$ nm un $\lambda_{\text{Zn}}=213,86$ nm. Dzelzs, vara, cinka un citu metālisko elementu (K, Mn, Ni, As, Pb) saturu noteica ar induktīvi saistītās plazmas masspektrometriju izmantojot multielementu standartšķīdumu “ICP-MS-68A-A High Purity Standards”, noteikts arī fosfors. Iegūtie rezultāti par dzelzs, vara un cinka saturu brūklenēs ir parādīti 3.1. attēlā.



3.1.att. Fe, Cu, Zn saturs ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) brūklenēs salīdzinot LAAS ar ICP-MS metodi

3.1.attēlā diagrammu veidā ir parādīts Fe, Cu un Zn saturs brūklenēs dažādās teritorijās, salīdzinot 2 dažādas noteikšanas metodes (LAAS un ICP-MS). No rezultātiem, kas tiek iegūti atomabsorciometriski var secināt, ka nav būtisku atšķirību starp dzelzs, vara un cinka saturu analizētajās brūklenēs, kas ievāktas dažādās Latvijas vietās, neskatoties uz atšķirīgiem augšanas apstākļiem (nokrišņu daudzumu, mitrumu) un augsnes tipu. Garkalnes mežos ievāktā augsne bija smilšaina, pelēkā krāsā, un parauglaukumu atrašanās vietas bija 50~200 m attālumā no dzelzceļa un automaģistrāles. Vecumu mežos ievāktā augsne bija kūdraina, brūnā krāsā. Nosakot dzelzs, vara un cinka saturu ogās ar ICP-MS metodi iegūtie vara un cinka rezultāti starp teritorijām ir līdzīgi. Dzelzs saturs brūklenēs ir atšķirīgs salīdzinot divas metodes.

Dzelzs saturs brūklenēs. Vērtējot dzelzs saturu brūklenēs (skatīt 3.1.attēlu) no dažādām vietām (Garkalnes mežs un Vecumu mežs) tas ir līdzīgs, nosakot gan atomabsorbcimetriski,

gan ar ICP-MS metodi. Paaugstināti rezultāti dzelzs noteikšanā iegūti ar ICP-MS metodi. To var izskaidrot ar paraugu sagatavošanas procesu atšķirību veicot sauso mineralizāciju. Sākotnēji sausās mineralizācijas veikšanai tika izmantotas porcelāna bļodiņas un veikti mērījumi ar LAAS, bet mērījumiem ar ICP-MS mineralizācijā tika izmantoti kvarca tīģeļi.

Latvijā ievāktās brūklenes (gan Garkalnes, gan Vecumu mežā) pēc dzelzs satura tajās (nosakot atomabsorciometriski vidēji 10,1 mg·kg⁻¹ un ar ICP-MS metodi vidēji 14,7 mg·kg⁻¹) ir salīdzināmas tikai ar Polijā [13] analizētām brūkleņu ogām, kur noteiktais dzelzs saturs ir 12,40 mg·kg⁻¹ (skatīt 3.1.tabulu).

3.1.tabula

Pētījuma rezultāti par metālisko elementu saturu (mg·kg⁻¹) brūklenēs

Elements	Garkalnes mežs		Vecumu mežs		W±Sn, mg·kg ⁻¹ Latvija	W±Sn, mg·kg ⁻¹ Polija	W±Sn, mg·kg ⁻¹ Krievija	W±Sn, mg·kg ⁻¹ Zviedrija
	W±Sn, mg·kg ⁻¹ LAAS	W±Sn, mg·kg ⁻¹ ICP-MS	W±Sn, mg·kg ⁻¹ LAAS	W±Sn, mg·kg ⁻¹ ICP-MS				
Fe	10,4 ±0,4	15,15 ±0,07	9,8 ±0,2	14,2 ±0,5	3,25 ±0,14	12,41 ±0,05	4,3 ±0,4	29,2 ±0,2
Zn	10,8 ±0,2	11,8 ±0,6	9,0 ±1,5	11,2 ±1,8	2,19 ±0,12	4,4 ±0,2	2,3 ±0,6	22,5 ±0,7
Cu	4,6 ±0,3	5,89 ±0,12	3,8 ±0,4	5,1 ±0,6	0,92 ±0,12	0,31 ±0,02	11,4 ±1,5	3,22 ±0,06

Nelielas dzelzs satura atšķirības starp Latvijā ievāktajām brūklenēm un Polijā pētītajām ogām skaidrojamas ar atšķirīgiem augšanas apstākļiem, to varēja ietekmēt atšķirīgs augsnes granulometriskais un ķīmiskais sastāvs, augsnes skābums, auglība, kā arī atšķirīgs citu metālisko elementu daudzums augsnē. Abos gadījumos atšķirīga bija arī ogu paraugu sagatavošana. Sagatavojot ogas mērījumu veikšanai Polijas pētījumā tika veikta ekstrakcija, izmantojot etanolu un ūdeni, tas arī varēja dot nelielas rezultātu atšķirības.

Dzelzs saturs analizētajos brūklenēs ir 3-4,5 reizes lielāks salīdzinot ar veikto pētījumu Latvijā, kas tika publicēts 2014.gadā. Rezultātu atšķirību var izskaidrot ar pētījumu mērķiem, kā arī publikācijā nav minēts ogu ievākšanas laiks, tikai norādīts, ka analizēja mežā savāktās un veikalā nopirktās ogas.

Vara saturs brūklenēs. Salīdzinoši nelielos daudzumos varš augiem ir nepieciešams fermentatīvo procesu un fotosintēzes nodrošināšanai. Vara, līdzīgi kā dzelzs, pieejamība augiem ir atkarīga no augsnes pH. Paaugstināts cinka saturs Latvijā ievāktajās ogās ietekmēja arī vara saturu, jo darbojas kā kavējošs faktors vara transportēšanai. Iegūto rezultātu salīdzinājums ar zinātniskās publikācijas datiem ir apkopots 3.1.tabulā

- Brūkleņu ogās, kas ievāktas Latvijā, vara saturs (ar LAAS vidēji 4,2 mg·kg⁻¹), ir salīdzināms ar Zviedrijā ievāktajām un analizētajām ogām(3,22 mg·kg⁻¹);

- Polijā ievāktajās brūklenēs vara saturs ir ~14 reizes mazāks salīdzinot ar Latvijas ogām, kas ievāktas Garkalnes un Vecumu mežā;
- Vara saturs brūklenēs Krievijā ir vairāk kā ~2-2,5 reizes lielāks salīdzinot ar analizētajām brūklenēm. Pētījumā norādīts, ka Sibīrijā (Krievija) ievāktajās brūklenēs uzkrājušies arī citi metāliskie elementi (niķelis, alumīnijs, rubīdijs, bārijs), ogas tiek izmantotas kā vides bioloģiskais indikators.

Cinka saturs brūklenēs. Garkalnes un Vecumu mežā ievāktajās brūklenēs cinka saturs ir 2-5 reizes lielāks salīdzinot ar Polijā un Krievijā (Sibīrija) pētītajām ogām (skatīt 3.1.tabulu). Cinks ir mikroelements, kas darbojas kā katalizators dažādos auga procesos, tas piedalās slāpekļa apritē, augsta nepieciešamība pēc Zn ir veģetācijas sākumposmā, kā arī augu ziedēšanas un augļu ieriešanās laikā. Arī saules gaismas pietiekošs daudzums ir ietekmējošs faktors uz makroelementu saturu [38].

3.2. Noteiktais dzelzs un cinka saturs augsnē

Dzelzs saturu ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) augsnē noteica, izmantojot divas metodes. Fotometriski noteica Fe(II) jonu veidā pie viļņa garuma $\lambda=510$ nm, par reaģentiem izmantojot 1,10-fenatrolīnu un 10% hidroksilamīna sulfāta šķīdumu. Augsnes paraugiem tika noteikts arī augsnes apmaiņas skābums (pH) $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl šķīdumā. Kopējais dzelzs saturs un cinks noteikts ar liesmas atomabsorbimetru līdzīgi kā brūkleņu paraugiem. Iegūtie rezultāti ir apkopoti 3.2.tabulā.

3.2.tabula

Metālisko elementu saturs ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) augsnē

Teritorija	PL*	pH	$W_{\text{Fe}\pm\text{Sn}}$, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ fotometriski	$W_{\text{Fe}\pm\text{Sn}}$, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ LAAS	$W_{\text{Zn}\pm\text{Sn}}$, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ LAAS**
Garkalnes mežs	A	3,59	297±5	297±32	3,48±0,04
	B	3,50	151±7	150±8	1,93±0,09
Vecumu mežs	C	4,05	1247±11	1323±69	3,1±0,5
	D	3,39	28±5	24±2	0,19±0,12
	E	3,95	656±15	634±30	0,7±0,3

*Parauglaukums

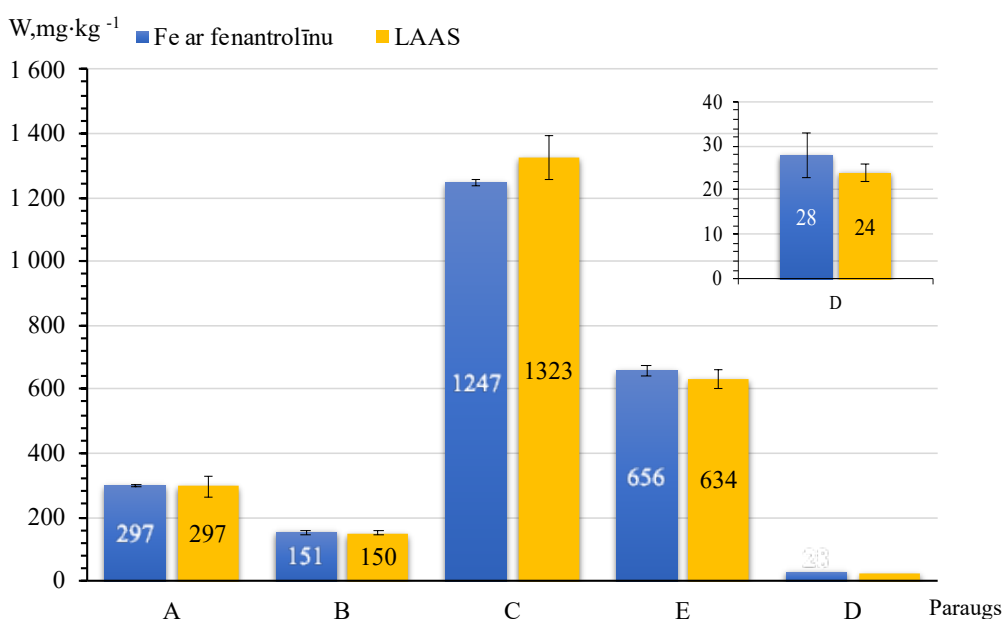
**Izmantots Zn kalibrēšanas grafiks $y = (0,572\pm 0,008)x + (0,024\pm 0,005)$; skatīt 4.pielikumā

Dzelzs augsnē. Iegūtie dzelzs satura augsnē rezultāti attēloti 3.2.attēlā, tie variē plašā diapazonā no $24\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ līdz pat $1323\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Iegūtie dzelzs noteikšanas rezultāti ar divām noteikšanas metodēm ir sakrītoši kļūdu robežās. Izvērtējot rezultātus:

- bagātāks ar dzelzi ir Vecumu meža C parauglaukums ($1323\pm 69\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), kas atrodas tuvu ceļam. Vizuāli augsne bija kūdraina, brūnā krāsā. Dzelzs saturs augsnē

ir atkarīgs no tās granulometriskā un ķīmiskā sastāva, relatīvi liels dzelzs saturs ir tieši mālainā vai kūdrainā augsnē;

- ļoti mazs dzelzs saturs ir D vietas (Vecumu mežs) augsnē ($24 \pm 2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), tā bija visskābākā augsne ar $\text{pH}=3,39$.
- C parauglaukums bija izvēlēts kalnainā teritorijā, līdz 1993.gadam teritorijā, ~300m attālumā no C vietas bija dzelzceļš, kuru aktīvi izmantoja kara laikā.
- Garkalnes mežā (salīdzinot A un B parauglaukumus, 3.2.tabula) lielāks dzelzs saturs augsnē ir A parauglaukumā ($297 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), kas ir 2 reizes lielāks par B parauglaukumu. Parauglaukuma A tuvumā (~50 m) atrodas dzelzsceļš, kur kursē pasažieru un kravas vilcieni, un ~1 km attālumā atrodas automaģistrāle Rīga-Sigulda, kas varētu atstāt ietekmi uz paaugstināto dzelzs saturu augsnē A parauglaukumā. Paraugu A un B augsne bija smilšaina, kas ir ietekmējošs faktors uz atšķirīgu dzelzs saturu starp teritorijām. No smilšainas augsnes dzelzs ar lietus ūdeņiem un nokrišņiem var ieskaloties dziļākos slāņos, jo analizēta tika tikai augsnes virskārta, kurā sniedzas brūklenāju saknes.



3.2.att. Dzelzs saturs augsnē salīdzinot LAAS ar fotometrijas metodi

Veicot iegūto rezultātu salīdzināšanu (skatīt 3.3.tabulu) ar literatūras datiem [13][15] dzelzs satura noteikšanai augsnē no Garkalnes un Vecumu meža bija izmantota liesmas atomabsorbcimetrija. Metālisko elementu noteikšanai augsnē, kas bija skatīts Polijas un Somijas pētījumos, bija izmantota ICP AES metode.

Noteiktais metālisko elementu saturs ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) augsnē un salīdzinājums ar literatūru

Teritorija	pH	$W_{\text{Fe}} \pm \text{Sn}, \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$W_{\text{Zn}} \pm \text{Sn}, \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
Garkalnes mežs	3,59	297±32	3,48±0,04
	3,50	150±8	1,93±0,09
Vecumu mežs	4,05	1323±69	3,1±0,5
	3,39	24±2	0,19±0,12
	3,95	634±30	0,7±0,3
Polija	4,50	1160±101	1362±55
Somija	3,90	2100±107	58±3

Noteiktais dzelzs saturs augsnē Vecumu mežā (C parauglaukums) $1323 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ir ~1,5 reizes mazāks par dzelzs saturu Somijas pētījumā minētajā augsnē $2100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Somijas pētījumā tiek minēts par koksnes pelnu izmantošanu mēslošanā un pētīta to ietekme uz paaugstinātu metālisko elementu saturu augsnē.

Salīdzinot ar Polijā veikto pētījumu, kur dzelzs saturs augsnē ir $1160 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ iegūtais rezultāts C parauglaukumā $1323 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ir tuvs publikācijā dotajiem datiem.

Cinks un varš augsnē. Cinka saturs augsnē Garkalnes un Vecumu mežos (skatīt 3.3.tabulu) ir niecīgs (no $0,19\text{-}3,48 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), kas ir saistīts ar aktīvo cinka jonu kustīgumu skābās augsnēs. Rezultāti salīdzināti ar Ministru kabineta noteikumiem Nr.804 par augsnes un grunts kvalitātes normatīviem (skatīt 3.4.tabulu). Varam un cinkam minētajā tabulā norādīti mērķlielumi, respektīvi, maksimālais līmenis, kuru pārsniedzot nevar nodrošināt ilgtspējīgu augsnes un grunts kvalitāti.

Metālisko elementu satura ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) normatīvi augsnē pēc MK noteikumiem Nr.804

Elements	Smilts	Mālsmilts	Smilšmāls	Māls
Cu	4	7	12	19
Zn	16	24	46	70

Iegūtie rezultāti par cinka saturu (no $0,19\text{-}3,48 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) augsnē Garkalnes un Vecumu mežā ir daudz mazāki, tā koncentrācija augsnes virskārtā nevar ietekmēt augsnes kvalitāti. Jāatzīmē, ka MK noteikumos norādīts metālisko elementu ekstrakciju no augsnes veikt karaļūdenī, bet analizējot Vecumu un Garkalnes meža augsnes izvilkums tika gatavots 1 M slāpekļskābē, tāpēc arī iegūtās koncentrācijas varētu būt mazākas.

Analizēto augsnes paraugu granulometriskais sastāvs netika noteikts, tas novērtēts vizuāli. Garkalnes meža augsne bija izteikti smilšaina, bet Vecumu mežā augsne trūdvielu horizontā, kurā stiepjas brūklenāju saknes, bija kūdraina. Brūkleņu audzēšanai dārzos nav piemērota

smaga un blīva māla augsne, tāpēc agronomi iesaka dārza augsnei, kur paredzēts stādīt brūklenes, pievienot dabīgu meža augsni, kā arī kūdru un smalku priežu mizu mulču.

3.3. Metālisko elementu saturs brūkleņu ogās, lapās un sīksaknēs

Metālisko elementu (Fe, Cu, Zn, K, Mn, Ni, As, Pb un Cd) un fosfora saturs ogās, lapās un sīksaknēs tika noteikts izmantojot induktīvi saistītās plazmas masspektrometrijas metodi, par reaģentu izmantojot multielementu standartšķīdumu “ICP-MS-68A-A High Purity Standards”. Iegūtie rezultāti par brūkleņu paraugu analīzi apkopoti 3.5.tabulā.

3.5.tabula

Noteikto elementu saturs ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) brūklenēs

Elements	$W\pm Sn, \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$								
	Cu	Fe	Zn	Mn	P	K	Ni	As	Pb
Garkalnes mežs									
ogas	5,89 $\pm 0,12$	15,15 $\pm 0,07$	11,8 $\pm 0,6$	46 ± 4	1048 ± 6	6481 ± 610	0,43 $\pm 0,06$	0,004 $\pm 0,002$	- *
lapas	5,5 $\pm 0,3$	48,7 $\pm 0,5$	33,0 $\pm 1,4$	797 ± 124	1380 ± 306	7523 ± 602	0,42 $\pm 0,11$	0,022 $\pm 0,005$	0,043 $\pm 0,002$
sīksaknes	11,5 $\pm 0,7$	126 ± 28	175 ± 23	351 ± 180	542 ± 13	3915 ± 662	0,95 $\pm 0,07$	0,11 $\pm 0,03$	2,4 $\pm 0,8$
Vecumu mežs									
ogas	5,1 $\pm 0,6$	14,2 $\pm 0,5$	12,2 $\pm 0,6$	84 ± 8	1054 ± 122	6735 ± 253	0,63 $\pm 0,06$	0,003 $\pm 0,002$	- *
lapas	4,9 $\pm 0,3$	67 ± 4	31 ± 5	2031 ± 569	1061 ± 124	5548 ± 1081	0,7 $\pm 0,2$	0,018 $\pm 0,005$	0,06 $\pm 0,03$
sīksaknes	11 ± 4	130 ± 25	28,1 $\pm 0,3$	584 ± 129	649 ± 53	2802 ± 489	0,68 $\pm 0,02$	0,048 $\pm 0,014$	0,9 $\pm 0,3$

*Mazāk par $0,1-1 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$

Izvērtējot iegūtos rezultātus, kas apkopoti 3.5.tabulā, novērojamas sekojošas sakarības:

- metālisko elementu saturs ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) brūkleņu ogās samazinās sekojošā secībā:
 $K > P > Mn > Fe > Zn > Cu > Ni > Pb > As$;
- novērojams dzelzs un cinka koncentrācijas ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) samazinājums virzienā no brūkleņu sīksaknēm uz ogām: sīksaknes > lapas > ogas;
- kālija un mangāna saturs palielinās virzienā no saknēm uz lapām, salīdzinot koncentrācijas (sīksaknes < lapas) atšķirība vairāk kā 2 reizes. Kālijs ir viens no makroelementiem, kas nepieciešams augu augšanai. Ar auga sakņu sistēmu tiek uzņemts no augsnes un transportēts tālāk uz lapām, ziediem, ogām;
- arī mangāns kā mikroelements piedalās auga fotosintēzes procesos, tāpēc tā koncentrācija lapās ir lielāka nekā sīksaknēs (lapas > sīksaknes);

- fosfora saturs ogās un lapās ir sakrītoši kļūdu robežās, nepieciešamība pēc fosfora augiem ir gan veģetācijas sākumā un arī vēlākā periodā, kad notiek ziedēšana un ogu veidošanās;
- niķeļa saturs brūkleņu auga sastāvdaļās ir salīdzinoši līdzīgs, nav novērojamas palielināšanās vai samazināšanās tendences starp ogām, lapām un sīksaknēm;
- Nosakot toksiskos elementus novērots, ka arsēna saturs samazinās no 10-20 reizēm virzienā sīksaknes > lapas > ogas. Arsēna saturs ogās ir vidēji 0,0038 mg·kg⁻¹.

Brūkleņu ogās metālisko elementu saturu ietekmē apkārtējās vides apstākļi, augsnes skābums un auga fizioloģija. Brūklenes ir bagātas ar kāliju, Garkalnes un Vecumu mežā ievāktajās ogās tas ir līdzīgs (vidēji 6608±180 mg·kg⁻¹). Salīdzinot iegūtos rezultātus ar literatūras datiem (skatīt 3.6.tabulu) kālija saturs analizētajās ogās ir 2-7 reizes lielāks nekā norādīts citos pētījumos.

3.6.tabula

Noteikto elementu koncentrāciju salīdzinājums analizētajās brūklenēs ar citiem pētījumiem

Elements	W±Sn, mg·kg ⁻¹		W±Sn, mg·kg ⁻¹ Latvija	W±Sn, mg·kg ⁻¹ Zviedrija
	Garkalnes mežs	Vecumu mežs		
K	6481±609	6735±253	1005±48	3870±210
P	1048±6	1054±122	166±7	1260±90
Mn	46±4	84±8	20,3±0,2	24±16
Ni	0,43±0,06	0,62±0,06	0,039±0,006	0,085 ±0,006
Pb	-	-	-	0,014±0,003
Cd	-	-	<0,01	0,006±0,02
As	0,004±0,002	0,003±0,002	-	0,0031±0,0002

Zviedrijā, analizējot ogas un izvērtējot tajās toksisko elementu koncentrācijas, veikts pētījums par cilvēka darbības ietekmi uz apkārtējo vidi. Zviedrijā analizētajās ogās noteikts svins, kadmijijs un arsēns un pētījumā secināts, ka paaugstināts toksisko elementu saturs ogās ir saistīts ar apkārtējās vides ietekmi un rūpniecisko darbību (dzelzs un cinka pārstrāde). Ogas tika ievāktas teritorijas tuvumā. Pētījumā secināts, ka brūkleņu ogas spēj absorbēt toksiskos metālus ne tikai no augsnes, bet arī no gaisa, kas dot iespēju izmantot brūklenes kā bioindikatoru vides stāvokļa izvērtējumam.

Brūkleņu lapas. Kālijs un mangāns ir tie elementi, kuru saturs auga lapās ir vislielākais. Mangāns pārsvarā uzkrājas lapās divvērtīgo jonu veidā, kas piedalās hlorofila veidošanā. Paaugstināts mangāna saturs sastopams skābās augsnēs, kas arī novērots analizētajos paraugos, kur augsnes pH svārstījās no 3,39 – 4,05. Arī Rumānijā veiktajā pētījumā norādīts, ka augsnes skābums būtiski ietekmē metālisko elementu kustīgumu.

Salīdzinot ar citu valstu pētījumiem, kas veikti Rumānijā un Polijā (skatīt 3.7.tabulu), tad iegūtie rezultāti par mangāna saturu brūkleņu lapās no Garkalnes meža ir salīdzināmi ar

Polijas datiem. Savukārt mangāna koncentrācijas Vecumu meža brūkleņu lapās korelē ar Rumānijā iegūtajiem datiem. Pētījumā tiek norādīts par augsnes skābuma ietekmi uz metālu transportēšanu augā un teritorijas atrašanos ražošanas rūpniecības tuvumā.

Analizētajās brūkleņu lapās no Garkalnes un Vecumu meža nav noteikts kadmījs, un ir noteicēti arsēna un svina saturs, kas liecina par labvēlīgiem brūkleņu augšanas apstākļiem. Dzelzceļa maģistrāle un automaģistrāle, kas atrodas Garkalnes meža teritorijā, nav ietekmējošs faktors uz metālisko elementu saturu brūkleņu lapās, kā arī ogās.

3.7.tabula

Metālisko elementu saturs ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) brūkleņu lapās

Elements	$W\pm Sn, \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		$W\pm Sn, \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Polija	$W\pm Sn, \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Rumānija
	Garkalnes mežs	Vecumu mežs		
Fe	48,6±0,5	67±4	159±6	363,2±0,2
Cu	5,5±0,3	4,8±0,3	-	12,71±0,07
Zn	33,0±1,4	31±5	62±2	51,04±0,02
Mn	797±124	2031±569	507,31±0,08	2484±9
Ni	0,42±0,11	0,73±0,15	-	4,86±0,05
As	0,022±0,005	0,018±0,005	-	0,96±0,02
Pb	0,043±0,002	0,06±0,03	27±13	3,7±0,3
Cd	-	-	0,19±0,03	0,05±0,02





Sīksaknes. Sīksaknes ir viena no svarīgākajām auga daļām, kas spēj uzsūkt no augsnes un koncentrēt mikro- un makroelementus, kurus augs izmanto savai attīstībai, augšanai un dažādos svarīgos procesos, kuros veidojas jaunas auga daļas, piemēram, lapas, ziedi vai ogas. Mazāks metālisko elementu saturs sīksaknēs liecina par makro- un mikroelementus aktīvu transportēšanu uz citām auga daļām (skatīt 3.8.tabulu). Pētījumā, kas veikts Polijā, norādīts, ka tika analizētas brūklenes, kas aug cinka un dzelzs ražošanas kompleksa tuvumā. Lielāks cinka saturs ($175\pm 23 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) Garkalnes meža brūklenāju sīksaknēs norāda uz cinka kustīgumu skābās augsnēs, to varēja ietekmēt arī augsnes granulometriskais sastāvs. Augsne Garkalnes mežā ir nedaudz skābāka salīdzinot ar Vecumu mežu.

3.8.tabula

Dažu metālisko elementu saturs sīksaknēs salīdzinājumā ar literatūras datiem

Elements	$W\pm Sn, \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		$W\pm Sn, \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Polija
	Garkalnes mežs	Vecumu mežs	
Mn	351±180	584±129	450±16
Fe	126±29	130±25	214±12
Zn	175±23	28,1±0,3	139±8
Pb	2,4±0,8	0,9±0,3	33±4
Cd	-	-	1,71±0,04





Informācija par dzelzs satura ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) rezultātiem brūkleņu auga sastāvdaļās un augsnē ir shematiski parādīta 3.3.attēlā.

Paraugs	Fe saturs, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$					Secinājums
 ogas	A 15,2	B 15,1	C 14,2	D 13,7	E 14,6	Līdzīgas koncentrācijas
 lapas	A 48,3	B 49	C 69	D 62	E 70	Atšķirīgas koncentrācijas
 sīksaknes	A 146	B 106	C 132	D 104	E 153	Atšķirīgas koncentrācijas
 augzne	A 297	B 150	C 1323	D 24	E 634	Atšķirīgas koncentrācijas

3.3.att. Izsekojamība par dzelzs satura maiņu no augsnes līdz brūkleņu ogām

Izvērtējot izsekojamību par dzelzs saturu (3.3.attēlā) novērojama tendence dzelzs satura samazinājumam sekojošā rindā: augsne > saknes > lapas > brūkleņu ogas. Augsnes skābums sekmē dzelzs jonu uzkrāšanos sīksaknēs. Analizētājās ogās dzelzs saturam nav būtisku atšķirību starp parauglaukumiem.

Cinka satura ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) rezultāti brūklenēs un augsnē shematiski parādīti 3.4.attēlā.

Paraugs	Zn saturs, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$					Secinājums
 ogas	A 11,4	B 12,2	C 9,2	D 12,6	E 11,81	Nedaudz atšķirīgas koncentrācijas
 lapas	A 34	B 32	C 33	D 35	E 26	Līdzīgas koncentrācijas
 sīksaknes	A 159	B 191	C 70	D 28	E 28	Atšķirīgas koncentrācijas
 augzne	A 3,48	B 1,93	C 3,1	D 0,19	E 0,7	Atšķirīgas koncentrācijas

3.4.att. Izsekojamība par cinka satura maiņu no augsnes līdz brūkleņu ogām

Augsnes skābums sekmē cinka jonu uzkrāšanos pārsvarā sīksaknēs. 3.4.attēlā novērojams cinka satura palielinājums sekojošā rindā: augsnē < ogās < lapās < sīksaknēs.

Nepieciešamība pēc cinka ogu veidošanās procesā samazinās, tāpēc arī cinka saturs ogās ir mazāks salīdzinot ar lapām.

Pārneses faktors. Ķīmisko elementu kustību no auga saknēm vai sīksaknēm uz virszemes daļām (stublājiem, lapām, augļiem) novērtē rēķinot pārneses faktoru (PF). Tas dod iespēju izvērtēt, cik daudz noteiktā ķīmiskā elementa nokļūst dažādās augu daļās, redzēt tā uzkrāšanās tendences un vizualizēt elementu kustīgumu. To aprēķina kā attiecību starp ķīmisko elementu masas daļu auga dzinumos (piem., lapās, ogās) pret šī paša elementa masas daļu saknēs [40].

$$PF = \frac{W_{dzinums}}{W_{saknes}}, \text{ kur}$$

PF - pārneses faktors;

$W_{dzinums}$ – ķīmiskā elementa masas daļa augu dzinumos ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$);

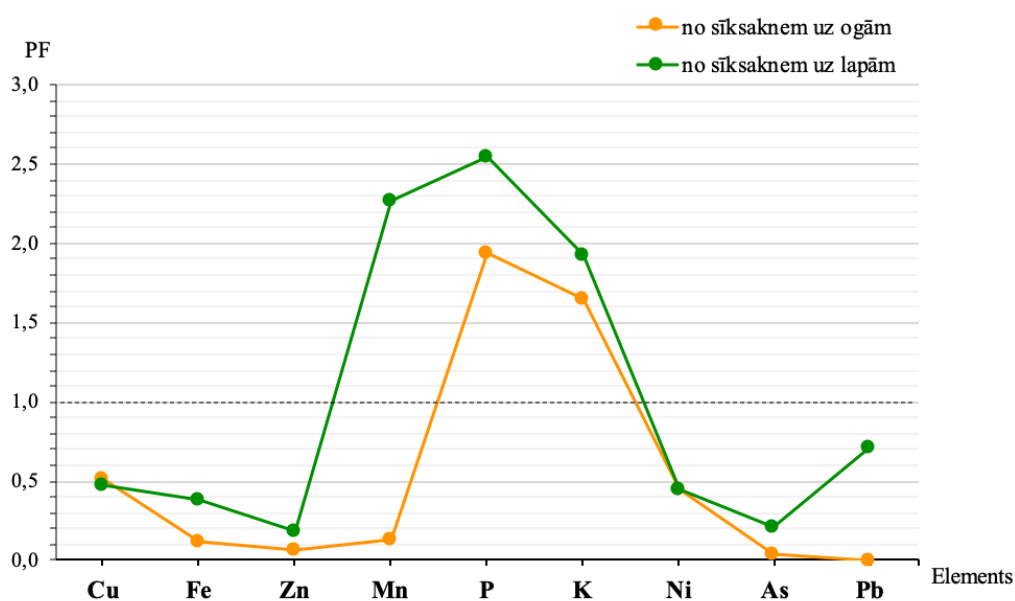
$W_{sīksaknes}$ – ķīmiskā elementa masas daļa sīksaknēs ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Veicot paraugu ņemšanu Garkalnes un Vecumu mežā tika ievāktas ne tikai brūkleņu ogas, bet arī citas brūklenāju sastāvdaļas (saknes, lapas). Pārneses faktors tiek rēķināts kā noteikto koncentrāciju attiecība starp sīksaknēm uz ogām un no sīksaknēm uz lapām.

Piemēram, vara pārneses faktora aprēķins no sīksaknēm uz ogām Garkalnes mežā:

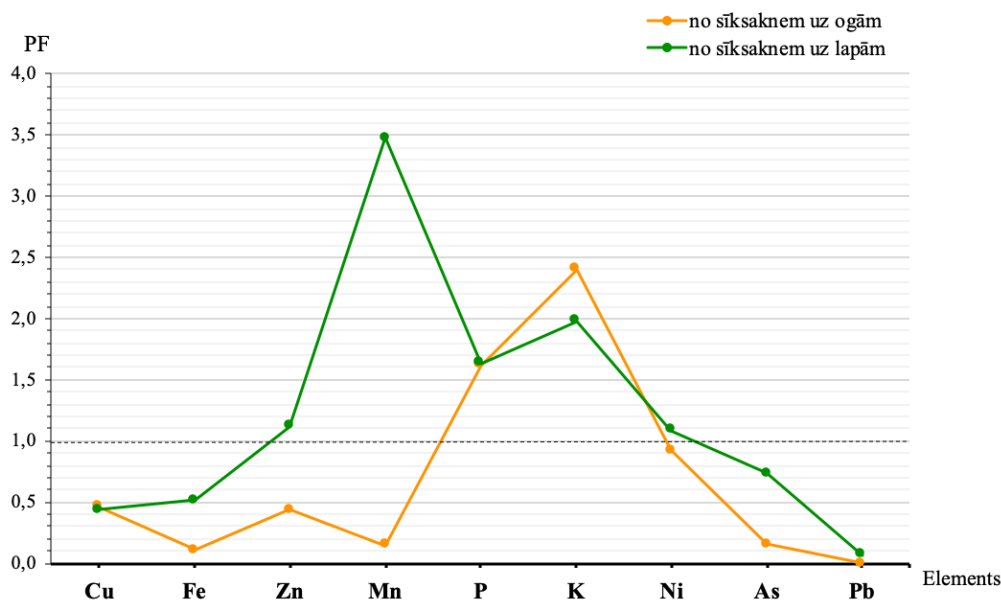
$$PF_{Cu} = \frac{W_{ogas}}{W_{sīksaknes}} = \frac{5,89 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}}{11,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}} = 0,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Vizualizēts pārneses faktora attēlojums Garkalnes mežā dots 3.5.attēlā un Vecumu mežā 3.6.attēlā.



3.5.att. Elementu pārneses faktors brūklenēs Garkalnes mežā

No iegūtiem rezultātiem, kas parādīti 3.5.attēlā novērota liela pārnese faktora vērtība (PF>1) no sīksaknēm uz lapām mangānam, fosforam un kālijam un no sīksaknēm uz ogām fosforam un kālijam.



3.6.att. Elementu pārnese faktors brūklenēs Vecumu mežā

Analizējot 3.6. attēla rezultātus par metālisko elementu pārnese faktoru novērota liela vērtība (PF>1) fosforam, mangānam, kālijam, cinkam un niķelim no sīksaknēm uz lapām. Augsne Garkalnes mežā ir nedaudz skābāka (pH=3,55) salīdzinot ar Vecumu mežu (pH=3,80), tas varēja ietekmēt cinka kustīgumu no augsnes uz saknēm un līdz ar to pārnese faktora atšķirību no sīksaknēm uz lapām starp divām teritorijām.

Izvērtējot elementu kustīgumu pēc 3.5 un 3.6.attēliem novērotas sekojošas tendences:

- gan kālijs, gan fosfors ir aktīvi makroelementi, kas caur sīksaknēm tiek transportēti lielos daudzumos uz lapām un ogām, uz to norāda liela pārnese faktora vērtība;
- mangāna joni aktīvi tiek transportēti tikai no sīksaknēm uz lapām, kas izskaidro lielu mangāna saturu lapās, taču stublājos šis elements neuzkrājas tik lielos daudzumos. Brūklenes aug skābā augsnē, kas sekmē mangāna jonu kustīgumu un uzņemšanu no augsnes. Mangāns pārsvarā piedalās fizioloģiskos procesos auga lapās un stublājos, kur notiek fenolo savienojumu biosintēze [14];
- mazkustīgums ir novērojams varam, dzelzim, niķelim, arsēnam un svinam, uz ko norāda zemas pārnese faktora vērtības (PF<1). Var secināt, ka šie elementi visvairāk uzkrājas brūkleņu saknēs. Saknēm, it sevišķi, sīksaknēm piemīt aizsargmehānisma funkcija, kas ierobežo šo mikroelementu nokļūšanu citās augu daļās.
- augsnes skābums ietekmē dzelzs un cinka jonu kustīgumu brūklenēs un tie pārsvarā uzkrājas un paliek sīksaknēs.

SECINĀJUMI

1. Nav būtisku atšķirību starp dzelzs, vara, cinka, kālija un fosfora saturu analizētajās brūklenēs, kas ievāktas Garkalnes un Vecumu mežā, neskatoties uz atšķirīgiem augšanas apstākļiem un ļoti dažādām šo elementu koncentrācijām augsnē.
2. Dzelzs saturs augsnē Garkalnes un Vecumu meža (Žīguru pagasts) dažādās vietās variē ļoti plašā diapazonā (no $28 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ līdz pat $1247 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Fotometriskajā noteikšanā (ar o-fenantrolīnu) iegūtie rezultāti ir salīdzināmi ar LAAS rezultātiem.
3. Ar ICP-MS metodi noteikto elementu koncentrācijas ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) brūkleņu ogās samazinās sekojošā secībā: $\text{K} > \text{P} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{As}$.
4. Kālija, fosfora un mangāna saturs palielinās virzienā no brūklenāju saknēm uz lapām apmēram 2 reizes. Novērojama tendence dzelzs koncentrācijas samazinājumam sekojošā rindā: saknes > lapas > brūkleņu ogas.
5. Meža augsne brūkleņu augšanas vietās ir izteikti skāba (pH no 3,39-4,50), tas sekmē Zn un Mn jonu migrāciju no augsnes uz augu un uzkrāšanos saknēs: $\gamma_{\text{Mn}} \text{ saknēs} < \gamma_{\text{Mn}} \text{ lapās}$ un $\gamma_{\text{Zn}} \text{ lapās} < \gamma_{\text{Zn}} \text{ saknēs}$.
6. Nosakot toksiskos elementus novērots, ka arsēna un svina saturs ievērojami (no 10-20 reizēm) samazinās virzienā sīksaknes > lapas > ogas.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. pharmeko-group.com [tiešsaitē] <http://pharmeko-group.com/portfolio-item/lingonberry-cowberry-vaccinium-vitis-idaea/?lang=lv> (skatīts 24.03.2020)
2. Skesters, A.; Kleiner, D.; Blazovics, A.; May, Z.; Kurucz, D.; Silova, A.; Szentmihalyi, K. Mineral element content and antioxidant capacity of some latvian berries. *European Chemical Bulletin*. **2014**, 3 (1), 98-101.
3. Pētersone, A. *Ārstniecības augi*; LIESMA, 1973; 152-153 lpp.
4. flora.dempstercountry.org [tiešsaitē] https://www.flora.dempstercountry.org/0.Site.Folder/Species.Program/Species.php?species_id=Vacci.viti (skatīts 7.10.2019)
5. Ripa, A.; Audriņa, R. Rabbiteye bluberry, American cranberry and lingonberry breeding in Latvia. *Latvian Journal of Agronomy*. **2009**, 12, 93-98.
6. omnilexica.com [tiešsaitē] <http://www.omnilexica.com/?q=lingonberry> (skatīts 21.10.2019)
7. Kivimaki, A.S.; Silitari, A.; Ehlers, P.I.; Korpela, R.; Vapaatalo, H. Lingonberry juice lowers blood pressure of spontaneously hypertensive rats(SHR). *Journal of Functional Foods*. **2013**, 5 (3), 1432-1440.
8. Saulite, L.; Jekabsons, K.; Klavins, M.; Muceniece, R.; Riekstina, U. Effects of malvidin, cyanidin and delphinidin on human adipose mesenchymal stem cell differentiation into adipocytes, chondrocytes and osteocytes. *Phytomedicine Journal*. **2019**, 53, 86-95.
9. Inari-cosmetics.com [tiešsaitē] <http://www.inari-cosmetics.com/inari-arctic-beautys-hero-ingredient-3-lingonberry-seed-oil/>. (skatīts 5.11.2019)
10. flowcosmetics.com [tiešsaitē] <https://www.flowcosmetics.com/en/blog/meet-the-super-berry-of-beauty-the-arctic-lingonberry/>. (skatīts 5.11.2019)
11. Taulavuori, K.; Taulavori, E. Experimental studies on *Vaccinium myrtillus* and *Vaccinium vitis-idaea* in relation to air pollution and global change at northern high latitudes: A review. *Environmental and Experimental Botany*. **2013**, 87, 191-196.
12. Kandziora-Ciupa, M.; Nadgorska-Socha, A.; Barczyk, G.; Ciepala, R. Bioaccumulation of heavy metals and ecophysiological responses to heavy metal stress in selected populations of *Vaccinium myrtillus* L. and *Vaccinium vitis-idaea* L. *Ecotoxicology*. **2017**, 26 (7), 966-980.

13. Drozd, P.; Seziene, V.; Wojcik, J.; Pyrzynska, K. Evaluation of Bioactive Compounds, Minerals and Antioxidant Activity of Lingonberry (*Vaccinium vitis-idaea L.*) Fruits. *Molecules*. **2017**, *23* (1), 53.
14. Цыбукова, Т.Н.; Петрова, Е.В.; Рабцевич, Е.С.; Зейле, Л.А.; Тихонова, О.К.; Агашева, Е.А. Элементный состав плодов брусники обыкновенной и клюквы болотной; Сибирский государственный медицинский университет, Томский государственный университет. *Химия растительного сырья*. **2017**, *4*, 229-233.
15. Rodushkin I.; Odman, F.; Holmstrom. Multi-element analysis of wild berries from northern Sweden by ICP techniques. *Science of The Total Environment*. **1999**, *231* (1), 53-65.
16. Saarsalmi, A.; Derome, J.; Levula, T. Effect of wood ash fertilisation on stand growth, soil, water and needle chemistry, and berry yields of lingonberry (*Vaccinium vitis-idaea L.*) in Scots pine stand in Finland. *Metsanduslikud uurimused / Forestry Studies*. **2005**, *42*, 13-33.
17. Sandroni, V.; Smith, C.M.M.; Donovan, A. Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis. *Talanta*. **2003**, *60*, 715-723.
18. Mester, Z.; Sturgeon, R. *Sample Preparation for Trace Element Analysis*; Wilson&Wilson, 2003; p. 235-253.
19. Matusiewicz, H. *Wet digestion methods. Sample Preparation for Trace Element Analysis*. **2003**, 193-233.
20. Shirdama, R.; Modarres-Tehrani, Z.; Dastgoshadeh, F. Microwave assisted digestion of soil, sludge and sediment for determination of heavy metals with ICP-OES and FAAS. *Rasayan Journal of Chemistry*. **2008**, *1* (4), 757-765.
21. Zeiner, M.; Juranovic Cindri, I. Harmful Elements (Al, Cd, Cr, Ni and Pb) in Wild Berries and Fruits Collected in Croatia. *Toxics*. **2018**, *6*, 31.
22. Jorhem, L.; Afthan, G.; Cumont, G.; Dypdahl, H.P.; Gadd, K.; Havre, G.N. Determination of Metals in Food by Atomic Absorption Spectrometry after Dry Ashing. *Journal of AOAC INTERNATIONAL*. **2000**, *83* (5), 1204-1211.
23. Mahmood, T.; Anwar, F.; Iqbal, T.; Bhatti, I.A.; Ashraf, M. Mineral composition of strawberry, mulberry and cherry fruits at different ripening stages as analyzed by inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy. *Journal of Plant Nutrition*. **2012**, *35* (1), 111-122.

24. Poyklo, R.; Maenpaa, A.; Peramaki, P.; Niemela, M.; Valimaki, I. Heavy Metals (Cr, Zn, Ni, V, Pb, Cd) in Lingonberries (*Vaccinium vitis-idaea L.*) and Assessment of Human Exposure in Two Industrial Areas in the Kemi-Tornio Region, Northern Finland. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. **2005**, *48* (3), 338-343.
25. Akhatou, I.; Fernandez Recamales, A. Influence of cultivar and culture system on nutritional and organoleptic quality of strawberry. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. **2014**, *94* (5), 866-875.
26. Huzum, R.; Sirbu-Radasanu, D.S.; Iftode, S.P.; Nastuta, A.V. Assessing potential dietary toxicity of heavy metals in lingonberry from Manaila open-pit area (Suceava, Romania). *E-Health and Bioengineering Conference (EHB)*. **2017**.
27. Osmanovic, S.; Huseinovic, S.; Goletic, S.; Sabanovic, M.; Zavadlav, S. Accumulation of heavy metals in the fruit and leaves of plum (*Prunus domestica L.*) in the Tuzla area. *Hrana U Zdravlju I Bolesti*. **2014**, *3* (1), 44-48.
28. Hargreaves, J.; Adl, M.S.; Warman, P.R.; Rupasinghe, H.P.V. The effects of organic amendments on mineral element uptake and fruit quality of raspberries. *Plant and Soil*. **2008**, *308* (1-2), 213-226.
29. Parzych, A. The heavy metal content of soil and shoots of *Vaccinium myrtillus L.* in the Slowinski National Park. *Forest Research Papers*. **2014**, *75* (3), 217-224.
30. Pastare, S.; Gigele, R.; Vīksna, A. *Dzeramais ūdens*; LU Akadēmiskais apgāds, 2007; 162-166 lpp.
31. Collins, P.F.; Diehl, H.; Smith, G.F. 2,4,6-Tripyridil-s-triazine as Reagent for Iron. Determination of Iron in Limestone, Silicates, and Refractories. *Analytical Chemistry*. **1959**, *31* (11), 1862-1867.
32. Broekaert, J. A. C. *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*; WILEY-VCH, 2002; p. 148-161.
33. Beauchemin, D. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Second Edition)*; ACADEMIC PRESS, 1999; p. 1005-1010.
34. Abood, N.K. *Technical Note. The 30-Minute Guide to ICP-MS*; PerkinElmer, 2020; 1-7.
35. Tyler, G. *ICP-OES, ICP-MS and AAS Techniques Compared*. JY ULTIMA-2 Detection Limit Tables in brochure. [tiešsaite] www.jyhoriba.com (skatīts 15.04.2020)
36. Garkalnes meža teritorija. [tiešsaite] https://www.daba.gov.lv/public/lat/iadt/dabas_liegumi/garkalnes_mezi/ (skatīts 20.02.2019)












37. Reportāžā: *Piemin komunistiskā genocīda upurus*. Ziemeļlatgales laikraksts “Vaduguns” www.vaduguns.lv (skatīts 27.09.2019)
38. Vecumu meža teritorija. [tiešsaite] <https://likumi.lv/ta/id/122148-dabas-parka-vecumu-mezi-individualie-aizsardzibas-un-izmantosanas-noteikumi> (skatīts 20.02.2019)
39. Rutkowska, B.; Szulc W.; Bomze K.; Gozdowski D., Spsychaj-Fabisiak, E. Soil factors affecting solubility and mobility of zinc in contaminated soils. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2015**, *12*, 1687–1694.
40. Noteikumi par augsnes un grunts kvalitātes normatīviem. Ministru kabineta noteikumi Nr.804, 25.10.2005., Ministru kabinets, Rīga. [tiešsaite] <https://likumi.lv> (skatīts 16.04.2020.)
41. Bu-Olayan, A.H.; Bivin, V.T. Translocation and Bioaccumulation of Trace Metals in Desert Plants of Kuwait Governorates. *Research Journal of Environmental Sciences.* **2009**, *3*, 581-587.

PIELIKUMI

I.pielikums. Reaģentu drošības dati

I.pielikuma 1.tabula

Reaģentu saraksts

Vielu saraksts	Bīstamība		Koncentrācija
HNO ₃		H272, H290, H314, H331 P210, P220, P280, P330+P340+P310, P370+P378, P403+P233	65%
Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ · 6H ₂ O		H315, H319, H335 P261, P264, P271, P280, P362 P305+P351+P338, P403+P233	0,1 mg·mL ⁻¹
1,10 - fenantroliņa šķīdums		H301, H410 P264, P270, P273, P301+P310+P330 P391, P501	
NH ₃		H225, H315, H318, H411 P210, P273 P305+P351+P338+P310, P403+P235	6 mol·L ⁻¹
Fe(NO ₃) ₃ standartšķīdums		H290, H315, H318, P234, P264, P280, P390 P305+P351+P338+P310, P332+P313	1000 mg·L ⁻¹
Cu(NO ₃) ₂ standartšķīdums		H290, H315, H319, P234, P264, P280, P332 + P313, P337+P313, P390	1000 mg·L ⁻¹
Zn(NO ₃) ₂ standartšķīdums		H290, H315, H319, P234, P264, P280, P332+P313, P390	1000 mg·L ⁻¹
(H ₂ OH) ₂ ·H ₂ SO ₄		H290, H302, H312, H315, H317, H319, H351, H373, H400 P201, P202, P234, P260, P261, P264, P270, P272, P273, P280, P281, P301+P312, P302+P352, P305+P351+P338, P308+P313, P312, P314, P321, P322, P330, P332+P313, P333+P313, P337+P313, P362, P363, P390, P391, P404, P405, P501	10%
H ₂ O ₂		H302, H318, H412 P264, P270, P273, P280, P305 + P351 + P338 + P310, P501	30-32%
HNO ₃		H272-H290-H314-H331 P210-P220-P280-P303 + P361 + P353-P304 + P340 + P310-P305 + P351 + P338 + P310-P370 + P378- P403 + P233	67-69%
H ₂ SO ₄		H290-H314 P260-P280-P303 + P361 + P353-P304 + P340 + P310-P305 + P351 + P338	95-98%

**EVALUATING OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF LINGONBERRIES
(*VACCINIUM VITIS-IDAEA L.*) BY THEIR GROWTH SITES**

**BRŪKLEŅU (*VACCINIUM VITIS-IDAEA L.*) ĶĪMISKĀ SASTĀVA IZVĒRTĒJUMS
ATKARĪBĀ NO TO AUGŠANAS VIETAS**

Karina Babiča, Zenta Balcerbule, Vitālijs Lazarenko, Māris Bērtiņš

*University of Latvia, Faculty of Chemistry, Jelgavas iela 1, Riga, Latvia
e-mail: babichkarinaa@gmail.com*

The geographic distribution of lingonberries in the world extends from Eurasia (mainly Scandinavia) to North America (USA, Canada). The first lingonberry plantation was created in Sweden in 1962 for cultivation and berry study. The climatic conditions in Latvia are favourable for the growth of these plants. The chemical composition of lingonberries is characterized by a diverse content of macro- and micronutrients.

The use of various berries, both wild and cultivated, in medicine, food production, pharmacology, and cosmetology are becoming increasingly popular. In recent years, the use of lingonberries in the production of medicinal products and nutritional supplements has been actively researched, not only lingonberry berries but also their components (leaves and roots) are being analysed.

The aim of our research was to evaluate the chemical composition on lingonberries (*Vaccinium vitis-idaea L.*) depending on their growth places and soil. The roots of lingonberry have also been collected to study the flow of metallic elements from soil to plants. Lingonberry and soil samples at the depth of the root zone (~10 cm) were collected in September 2019 in two areas:

- 1) Garkalne (pine forest, a favourite spot for many berry and mushroom pickers with busy traffic nearby). Riga-Lugaži railway is crossing the Garkalne forest and it runs passenger trains and cargo transportation;
- 2) Vecumu forest in Žīguri parish. From 1916 to 1993 was located railway line Riga-Pskov. The territory is located ~8 km from the Latvian-Russian border.

The unwashed lingonberry samples were dried at 50 °C for 7 days and ashed in the muffle at 550 °C. The soil samples were extracted with 1 M HNO₃.

The forest soil is very acidic (pH 3.4-4.0) at the lingonberry growth sites. The low content of Zn and Cu in the soil indicates the mobility and leaching of these elements to the deeper layers of the soil.

The iron content in the soil and lingonberry samples was determined both photometrically and by FAAS. The content of Fe in the soil samples in the Garkalne and Vecumu forests varies substantially (from 8 mg·kg⁻¹ to 1247 mg·kg⁻¹), but Fe content in lingonberries are similar 10,3 mg·kg⁻¹.

Zinc and copper contents were determined by FAAS. The content of Cu and Zn in lingonberries are independent of their growth site. Lingonberry samples from the Garkalne and Vecumu forests contain – Cu content 4,2 mg·kg⁻¹ and Zn – 9,9 mg·kg⁻¹. For the determination of other trace elements, the ICP-MS method was used.

The content of Fe in the soil samples in the Garkalne and Vecumu forests varies substantially (from 8 mg mg·kg⁻¹ to 1247 mg·kg⁻¹), but Fe content in lingoberreries are similar (10,3 mg·kg⁻¹). The content of Cu and Zn in lingonberries are independent of their growth site. Lingonberry samples from the Garkalne and Vecumu forests contains 4,2 mg·kg⁻¹ and 9,9 mg·kg⁻¹ of Cu and Zn respectively.

VARIATIONS IN THE OCCURENCE OF SOME METALLIC ELEMENTS IN LINGOBERRY (*VACCINIUM VITIS-IDAEA L.*) AND SOIL

Karina Babiča¹, Zenta Balcerbule¹, Vitālijs Lazarenko¹, Māris Bērtiņš¹

¹University of Latvia, Faculty of Chemistry, Jelgavas iela 1, Rīga, Latvia
babichkarinaa@gmail.com

The geographic distribution of lingonberries (*Vaccinium vitis-idaea L.*) in the world extends from Scandinavia to North America. In 1962, the first lingonberry plantations were created in Sweden for research studies. The climatic conditions in Latvia are favourable for the growth of these plants. The chemical composition of lingonberries is characterized by a diverse content of macro and micro elements.

The use of various berries, both wild and cultivated, in medicine, food production, pharmacology, and cosmetology are becoming increasingly popular. In recent years, the use of lingonberries in the production of medicinal products and nutritional supplements has been actively researched, not only lingonberry berries but also their components (leaves and roots) are being analysed.

The aim of our research was to evaluate the variation of some metallic elements in lingonberries (*Vaccinium vitis-idaea L.*) depending on their growing place and soil. The roots of lingonberry have also been collected to study the transfer of metallic elements from soil to plants. Lingonberry (berries and roots) and soil samples were collected in September 2019 in two different areas:

- 1) Garkanē pines forest. In this area are located Rīga-Lugaži railway line, where passengers and freight trains pass through);
- 2) Vecumu forest in Žiguri parish. The territory is located ~8 km from the Latvian-Russian border.

The lingonberry berries were dried at 50 °C, ashed in a muffle at 550 °C and also digested using closed microwave energy system.

The forest soil is very acidic (pH 3.4 – 4.0) at the places of lingonberry growth sites. The low content of Zn and Cu in the soil indicates the mobility of these elements and the leaching into the deeper layers of the soil.

Iron content of digested lingonberry samples and soil was determined both photometrically and by flame atomic absorption method (FAAS). Iron content in soil varies in wide range in the Garkalne and Vecumu forest (8 mg·kg⁻¹ to 1247 mg·kg⁻¹), but in lingonberries iron content is similar 10.3 mg·kg⁻¹.

Zinc and copper were determined by atomic absorption spectrometry. The content of copper and zinc in lingonberries is independent of their growth site and the different concentrations of these elements in the soil. Copper and zinc content in lingonberries are as follows: copper 4.2 mg·kg⁻¹ and zinc 9.9 mg·kg⁻¹. For determination of other microelements, the ICP-MS analysis method was used.

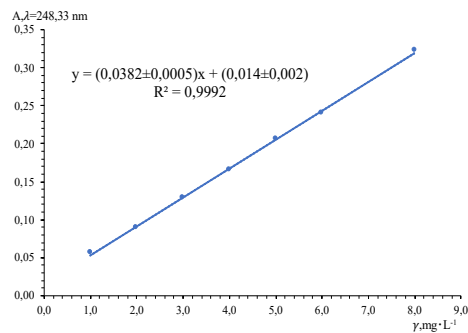
4.pielikums. Kalibrēšanas grafiki atomabsorbciometriskai Fe, Cu un Zn noteikšanai

4.pielikuma 1.tabula

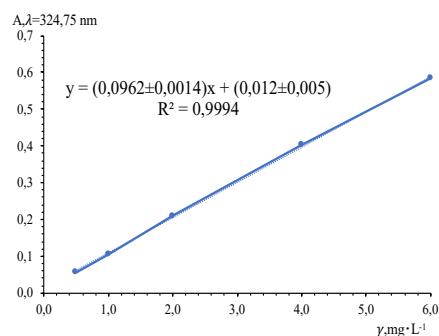
Mērījumi ar LAAS dzelzs, vara un cinka kalibrēšanas grafiku konstruēšanai

Nr. p.k.	Fe noteikšana			Cu noteikšana			Zn noteikšana			
	V, mL ($\gamma_{Fe}=100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	γ , $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	A ($\lambda=248,33$)	V, mL ($\gamma_{Cu}=100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	γ , $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	A ($\lambda=324,75$)	V, mL ($\gamma_{Zn}=100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	γ , $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	A ($\lambda=213,86 \text{ nm}$)	
									ogās	augsnē
1.	0,5	1,0	0,056	0,25	0,5	0,056	0,1	0,2	0,117	0,135
2.	1,0	2,0	0,089	0,5	1,0	0,106	0,2	0,4	0,223	0,260
3.	1,5	3,0	0,128	1,0	2,0	0,210	0,3	0,6	0,326	0,364
4.	2,0	4,0	0,165	2,0	4,0	0,403	0,4	0,8	0,429	0,482
5.	2,5	5,0	0,206	3,0	6,0	0,584	0,5	1,0	0,518	0,596
6.	3,0	6,0	0,240	-	-	-	1,0	2,0	1,006	-
7.	4,0	8,0	0,323	-	-	-	-	-	-	-

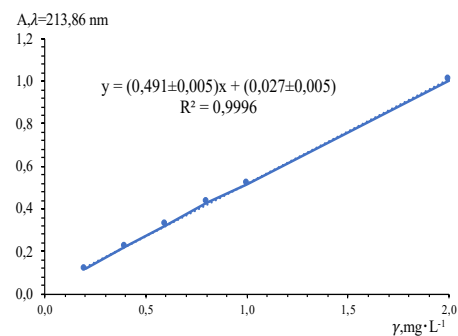
No iegūtajiem datiem konstruēja kalibrēšanas taisnes, uz ordinātu ass atliekot izmērīto absorbciju, bet uz abscisu ass jonu masas koncentrāciju $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.



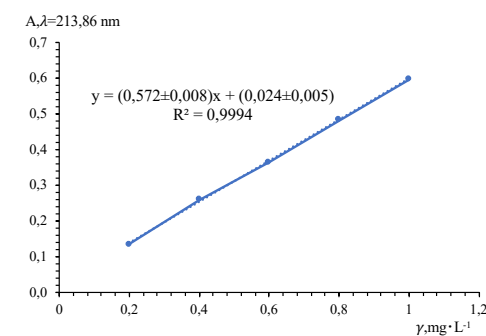
a



b



c



d

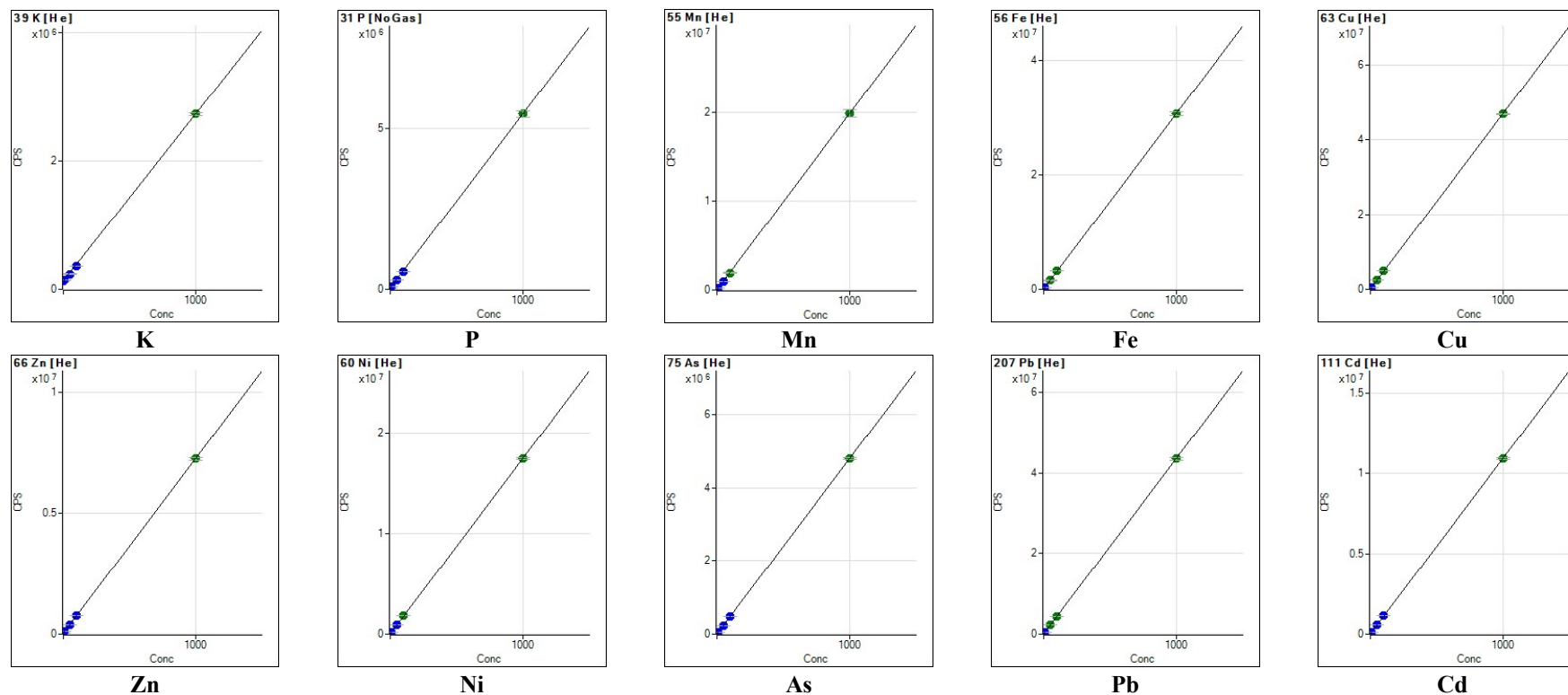
4.1.att. Kalibrēšanas grafiki ar LAAS: *a* – Fe noteikšanai, *b* – Cu noteikšanai, *c* – Zn noteikšanai ogās, *d* – Zn noteikšanai augsnē

5.pielikums. Kalibrēšanas grafiki metālisko elementu noteikšanai ar ICP-MS metodi

5.pielikuma 1.tabula

Kalibrēšanas grafiku dati

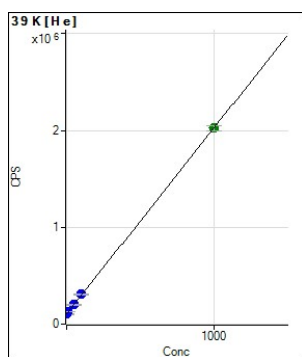
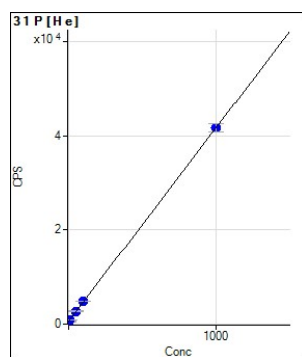
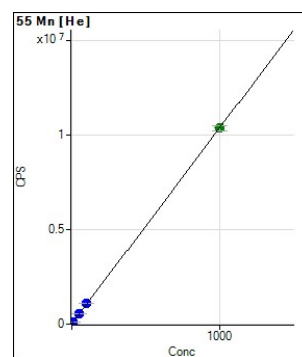
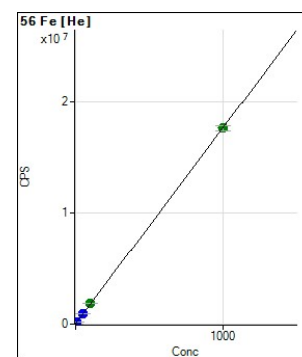
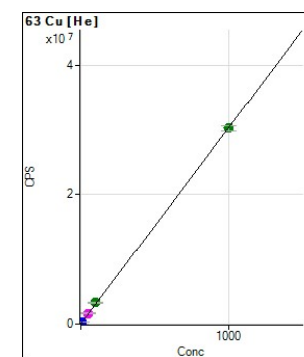
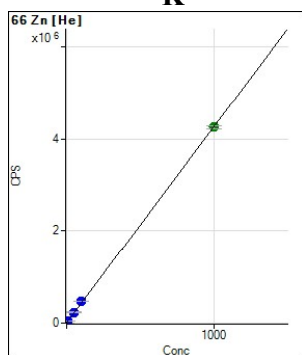
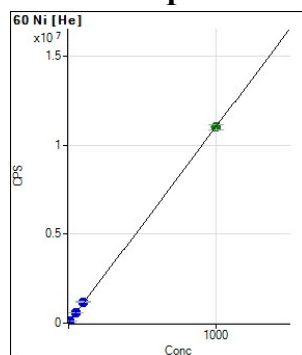
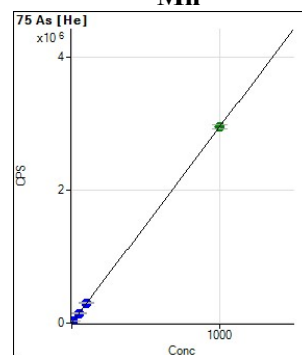
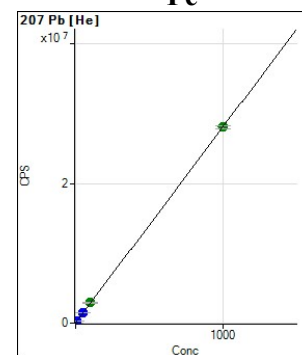
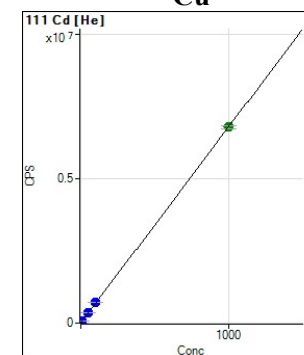
Elements	Vienādojums	R ²	Elements	Vienādojums	R ²
K	$y = (2618 \pm 12)x + (117469 \pm 4742)$	0,99989	Zn	$y = (7228 \pm 13)x + (37243 \pm 4934)$	0,99998
P	$y = (5430 \pm 13)x + (30079 \pm 5022)$	0,99997	Ni	$y = (17433 \pm 37)x + (22021 \pm 13902)$	0,99998
Mn	$y = (19870 \pm 21)x + (9683 \pm 8072)$	0,999994	As	$y = (4801,1 \pm 0,8)x + (146 \pm 32)$	0,9999998
Fe	$y = (31679 \pm 318)x + (23150 \pm 14586)$	0,9996	Pb	$y = (43599 \pm 41)x + (27648 \pm 15725)$	0,999996
Cu	$y = (46855 \pm 114)x + (88870 \pm 43523)$	0,99997	Cd	$y = (10902 \pm 40)x + (23016 \pm 15376)$	0,99993



5.1.att. Kalibrēšanas grafiki dažu metālisko elementu noteikšanai ogās un lapās

Kalibrēšanas grafiku dati metālisko elementu noteikšanai sīksaknēs

Elements	Vienādojums	R ²	Elements	Vienādojums	R ²
K	$y = (1938 \pm 43)x + (88796 \pm 16339)$	0,9998	Zn	$y = (4284 \pm 179)x + (4230 \pm 8132)$	0,99991
P	$y = (41,08 \pm 0,13)x + (546 \pm 51)$	0,99995	Ni	$y = (11000 \pm 38)x + (21592 \pm 14473)$	0,99994
Mn	$y = (10343 \pm 23)x + (11689 \pm 8634)$	0,99998	As	$y = (2950 \pm 4)x + (20 \pm 14)$	0,999992
Fe	$y = (17578 \pm 41)x + (48700 \pm 15747)$	0,99997	Pb	$y = (28059 \pm 52)x + (34955 \pm 19625)$	0,99998
Cu	$y = (30221 \pm 112)x + (79326 \pm 42652)$	0,99993	Cd	$y = (6778 \pm 19)x + (9782 \pm 7120)$	0,99996

**K****P****Mn****Fe****Cu****Zn****Ni****As****Pb****Cd**

5.2.att. Metālisko elementu noteikšanas kalibrēšanas grafiki

6.pielikums. Mērījumu rezultāti brūkleņu paraugos ar ICP-MS metodi

6.pielikuma 1.tabula

Metālisko elementu saturs (mg·kg⁻¹) brūkleņu ogās

Paraugs	Iesvars, g	Fosfors (P)			Kālijs (K)			Mangāns (Mn)			Dzelzs (Fe)		
		γ, μg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹	γ, μg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹	γ, μg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹	γ, μg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹
A	2,5645	13179,84	1028	1052±34	76959,72	6002	6050±68	626,91	49	43±8	196,8883	15,3	15,2±0,2
	2,5932	13959,53	1077		79065,85	6098		489,50	38		195,8642	15,1	
B	2,5464	12921,69	1015	1044±41	87601,5	6880	6912±44	572,82	45	49±6	179,4157	14,1	15,1±1,4
	2,5640	13752,95	1073		89005,8	6943		691,04	54		206,2299	16,1	
C	2,5784	11816,51	917	945±40	85950,13	6667	6735±96	1089,49	85	87±3	179,0303	13,9	14,2±0,4
	2,5019	12169,94	973		85106,53	6803		1107,49	89		181,3128	14,5	
D	2,5361	14891,59	1174	1185±14	82942,55	6541	6483±82	1093,52	86	89±3	167,2891	13,2	13,7±0,8
	2,5780	15399,77	1195		82818,34	6425		1172,88	91		184,0517	14,3	
E	2,5080	12897,02	1028	1031±3	87905,43	7010	6988±32	863,13	69	75±9	185,8182	14,9	14,6±0,4
	2,5060	12942,52	1033		87275,92	6965		1027,88	82		179,0652	14,3	
Paraugs	Iesvars, g	Niķelis (Ni)			Varš (Cu)			Cinks (Zn)			Arsēns (As)		
		γ, μg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹	γ, μg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹	γ, μg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹	γ, μg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹
A	2,5645	4,6570	0,36	0,38±0,03	76,1064	5,94	5,97±0,05	145,1180	11,3	11,4±0,2	0,05527	0,0043	0,0049 ±0,0008
	2,5932	5,2254	0,40		77,9636	6,01		149,7941	11,5		0,07089	0,0054	
B	2,5464	6,5785	0,52	0,47±0,06	69,1626	5,4	5,8±0,6	144,5195	11,3	12,2±1,2	0,03361	0,0026	0,0027 ±0,0002
	2,5640	5,4506	0,43		80,2692	6,3		166,6698	13,0		0,03590	0,0028	
C	2,5784	4,122	0,32	0,29±0,04	56,4039	4,4	4,5±0,2	117,7270	9,14	9,21±0,11	0,07840	0,006	0,004 ±0,003
	2,5019	3,253	0,26		58,7800	4,7		115,9434	9,27		0,02930	0,002	
D	2,5361	9,7506	0,77	0,67±0,14	74,0397	5,8	5,7±0,2	163,5904	12,9	12,6±0,4	0,03326	0,0026	0,0025 ±0,0002
	2,5780	7,3972	0,57		71,3363	5,5		159,0589	12,3		0,03055	0,0024	
E	2,5080	7,9742	0,64	0,58±0,07	63,6070	5,07	5,06±0,02	147,4460	11,76	11,81±0,07	0,05524	0,0044	0,0046 ±0,0003
	2,5060	6,6659	0,53		63,2599	5,05		148,5802	11,86		0,05971	0,0048	

Piemērs, fosfora masas daļas (mg·kg⁻¹) aprēķins A paraugam: $W = \frac{\gamma \cdot V \cdot \frac{V_k}{V_p}}{m_{iesv.}} = \frac{13179,84 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,02 \text{ L} \cdot \frac{10}{1}}{2,5645 \text{ g}} = 1028 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

Metālisko elementu saturs (mg·kg⁻¹) brūkleņu lapās

Paraugs	Iesvars, g	Fosfors (P)			Kālijs (K)			Mangāns (Mn)			Dzelzs(Fe)			Nīkēlis (Ni)		
		γ, μg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹	γ, μg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹	γ, μg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹	γ, μg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹	γ, μg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹
A	0,2519	15936,48	1582	1596±20	71900,06	7136	7097±55	8735,91	867	885±25	497,20	49,3	48,3±1,4	3,1677	0,31	0,34±0,03
	0,3147	20264,75	1610		88847,33	7058		11358,14	902		595,76	47,3		5,5748	0,36	
B	0,3478	16315,19	1173	1164±12	111033,3	7981	7949±45	10557,04	759	709±71	654,7	47	49±3	5,5748	0,4	0,5±0,2
	0,3955	18280,44	1155		125246,6	7917		10418,97	659		812,55	51		10,4473	0,7	
C	0,3216	12154,64	945	926±27	84123,93	6539	6519±29	33451,12	2600	2654±75	924,31	72	69±5	9,9428	0,8	0,6±0,2
	0,2730	9902,20	907		70958,93	6498		29558,85	2707		715,05	65		5,6425	0,5	
D	0,1945	8991,99	1156	1170±20	44990,74	5783	5741±59	8508,64	1094	1900±52	491,83	63	62±2	5,4056	0,7	0,9±0,3
	0,2236	10587,56	1184		50979,03	5700		8582,02	960		534,78	60		9,7556	1,09	
E	0,2225	9769,35	1098	1086±17	39191,8	4404	4384±28	13955,34	1568	1538±43	601,57	68	70±3	5,0885	0,57	0,66±0,12
	0,3920	16830,82	1073		68436,3	4365		23630,53	1507		1124,02	72		11,6754	0,74	
Paraugs	Iesvars, g	Varš (Cu)			Cinks (Zn)			Arsēns (As)			Svins (Pb)					
		γ, μg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹	γ, μg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹	γ, μg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹	γ, μg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹			
A	0,2519	59,9701	6,0	5,7±0,3	327,5475	33	34±3	0,1644	0,016	0,018	0,6035	0,060	0,057			
	0,3147	69,3924	5,5		458,9217	36		0,2589	0,021	±0,003	0,6912	0,055	±0,004			
B	0,3478	75,6861	5,4	5,3±0,2	414,9824	30	32±3	0,3309	0,024	0,025	0,6319	0,05	0,08			
	0,3955	82,426	5,2		542,6142	34		0,4100	0,026	±0,002	1,7365	0,11	±0,05			
C	0,3216	66,3127	5,15	5,06±0,13	401,5742	31	33±2	0,2593	0,020	0,022	1,2602	0,098	0,089			
	0,2730	54,2102	4,96		377,8447	35		0,2530	0,023	±0,002	0,8753	0,080	±0,013			
D	0,1945	36,5115	4,7	5,0±0,5	265,1845	34	35±2	0,1197	0,015	0,018	0,2835	0,036	0,035			
	0,2236	48,2957	5,4		325,6253	36		0,1867	0,022	±0,004	0,2982	0,033	±0,002			
E	0,2225	41,7037	4,7	4,5±0,3	260,6094	29	26±5	0,1509	0,017	0,019	0,4274	0,048	0,056			
	0,3920	66,6316	4,2		357,4287	23		0,3363	0,021	±0,003	1,0120	0,065	±0,012			

Piemērs, fosfora masas daļas (mg·kg⁻¹) aprēķins A paraugam:

$$W = \frac{\gamma \cdot V}{m_{iesv.}} = \frac{15936,48 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,025 \text{ L}}{0,2519 \text{ g}} = 1582 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Metālisko elementu saturs (mg·kg⁻¹) brūkleņu sīksaknēs

Paraugs	Iesvars, g	Fosfors (P)			Kālijs (K)			Mangāns (Mn)			Dzelzs (Fe)			Niķelis (Ni)		
		γ, μg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹	γ, μg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹	γ, μg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹	γ, μg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹	γ, μg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹
A	0,1135	2730,492	481	551±99	19793,46	3488	3447±58	1261,593	222	224±2	861,5086	152	146±9	4,2294	0,7	0,9±0,2
	0,1434	4457,827	622		24422,06	3406		1616,269	225		998,3498	139		7,8289	1,09	
B	0,1228	2913,535	475	532±81	26267,12	4278	4383±149	2640,674	430	478±68	568,5293	93	106±20	4,844	0,79	1,07±0,4
	0,1222	3599,603	589		27423,59	4488		3211,039	526		735,4868	120		8,2956	1,36	
C	0,1089	3432,413	630	641±15	15593,92	2864	2614±353	3497,337	642	717±106	728,013	134	132±2	2,9546	0,5	0,7±0,3
	0,1054	3435,354	652		12460,59	2364		4171,468	792		687,659	130		4,8442	0,9	
D	0,1068	3731,272	699	706±10	11754,51	2201	2435±331	2682,98	502	576±103	611,2948	114	104±14	3,3282	0,62	0,66±0,05
	0,1099	3916,349	713		14668,06	2669		3564,95	649		516,9383	94		3,8355	0,70	
E	0,1178	3320,362	564	601±53	19851,77	3370	3358±17	2246,584	381	460±112	940,6217	160	153±9	3,7099	0,63	0,67±0,06
	0,1114	3555,466	638		18638,45	3346		3005,327	540		815,7467	146		3,9986	0,72	
Paraugs	Iesvars, g	Varš (Cu)			Cinks (Zn)			Arsēns (As)			Svins (Pb)					
		γ, μg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹	γ, μg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹	γ, μg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹	γ, μg·L ⁻¹	W, mg·kg ⁻¹	W _{vid.±Sn} , mg·kg ⁻¹			
A	0,1135	57,4553	10	11±2	997,7044	176	159±24	0,6917	0,1219	0,1220 ±0,0002	17,5987	3,1	2,9±0,3			
	0,1434	89,9167	13		1012,4555	141		0,8759	0,1222		19,3959	2,7				
B	0,1228	60,9111	10	12±3	1256,1198	205	191±20	0,3888	0,06	0,08 ±0,02	11,8842	1,9	1,8±0,2			
	0,1222	83,9945	14		1079,9632	177		0,5515	0,09		9,8700	1,6				
C	0,1089	80,4569	14,8	15,3±0,7	372,1198	68	70±3	0,0612	0,011	0,014 ±0,004	6,7282	1,24	1,19±0,07			
	0,1054	83,0923	15,8		381,1525	72		0,0914	0,017		6,0065	1,14				
D	0,1068	44,1309	8,3	8,1±0,2	173,0503	32	28±6	0,0544	0,0102	0,0104 ±0,0003	4,2524	0,80	0,71±0,13			
	0,1099	43,9622	8,0		131,5336	24		0,0586	0,0107		3,3902	0,62				
E	0,1178	62,2465	10,6	10,0±0,8	156,6053	27	28±2	0,2272	0,039	0,048 ±0,014	3,7326	0,6	0,8±0,2			
	0,1114	52,8958	9,5		165,9529	30		0,3244	0,058		4,9886	0,9				

7.pielikums. Fotometriski noteiktais dzelzs saturs ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) augsnē

7.pielikuma 1.tabula

Iegūtie rezultāti par dzelzs saturu ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) augsnes paraugos

Teritorija	PL*	$m_{\text{iesv.}}$ g	A ($\lambda=510\text{ nm}$)	γ , $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	m, mg	W, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$W_{\text{vid.}\pm\text{Sn}}$ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
Garkalnes mežs	A	5,4010	0,312	0,322	1,608	298	297±5
		5,3392	0,313	0,323	1,613	302	
		5,3546	0,303	0,312	1,562	292	
	B	5,3488	0,165	0,170	0,851	159	151±7
		5,3317	0,150	0,155	0,773	145	
		5,2583	0,152	0,157	0,784	149	
Vecumu mežs	C	5,2318	1,254	1,293	6,464	1236	1247±11
		5,3200	1,289	1,329	6,644	1249	
		5,2790	1,287	1,327	6,634	1257	
	D	5,4415	0,036	0,037	0,186	34	28±5
		5,3091	0,026	0,027	0,134	25	
		5,3357	0,027	0,028	0,139	26	
	E	5,3534	0,694	0,715	3,577	668	656±15
		5,2136	0,667	0,688	3,438	659	
		5,2694	0,654	0,674	3,371	640	

*Parauglaukums

Piemērs: dzelzs jonu masas koncentrācijas aprēķins, izmantojot taisnes vienādojumu no 2.3

attēla $y = (0,970\pm 0,015)x$ A paraugam:

$$\gamma = \frac{A}{0,970} = \frac{0,312}{0,970} = 0,322 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$$

Dzelzs masa augsnes izvilkumā:

$$m_{\text{Fe}} = \gamma \cdot V \cdot \frac{V_{k1}}{V_{p1}} \cdot \frac{V_{k2}}{V_{p2}} = 0,322 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \cdot 0,050 \text{ L} \cdot \frac{50 \text{ mL}}{5 \text{ mL}} \cdot \frac{50 \text{ mL}}{5 \text{ mL}} = 1,608 \text{ mg}$$

Dzelzs masas daļa ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) augsnē:

$$W_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{Fe}} \cdot 1000}{m_{\text{iesv.}}} = \frac{1,608 \text{ mg} \cdot 1000}{5,4010 \text{ g}} = 298 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$$

PATEICĪBA

Izsaku pateicību Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātes Analītiskās ķīmijas katedras pētniekam **Mārim Bertiņam** par mērījumu veikšanu un konsultācijām darbā ar ICP-MS.

Pateicos arī zinātniskajam asistentam **Vitālijam Lazarenko** par apmācību darbam ar mikroviļņu sistēmu paraugu mineralizācijas veikšanai.

Bakalaura darbs „**Dažu metālisko elementu sastopamības variācijas brūklenēs (*Vaccinium vitis-idaea L.*) un augsnē**” izstrādāts LU Ķīmijas fakultātes Analītiskās ķīmijas katedrā.

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

Autors: _____

(personiskais paraksts)

Karina Babiča

(paraksta atšifrējums)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītāja: lektore, Ķīm.mag.. Zenta Balcerbule: _____

(personiskais paraksts)

(datums)

Darba konsultants: Zinātniskais asistents Vitālijs Lazarenko _____

(personiskais paraksts) (datums)

Recenzents: lektora p.i. Ruta Gigele: _____

(personiskais paraksts)

(datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: _____ *(datums)*

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: _____

(personiskais paraksts)

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

_____ protokols Nr. _____ *(ieraksta sekretārs)*

(datums)

(protokola Nr.)

Komisijas sekretāre, lektore: _____

(personiskais paraksts)

(paraksta atšifrējums)