

Latvijas Universitāte
Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultāte
Vides zinātnes nodaļa

4. kursa studenta
Oskara Purmaļa
(VidZ020002)

BAKALAURA DARBS

Humusvielas kā virsmas aktīvās vielas

Darba vadītājs:
Profesors, Dr. habil. ķīm., Māris Kļaviņš
Konsultants, M.dab.zin., Jānis Šīre

Rīga, 2006

ANOTĀCIJA

Darbā pētīta humusvielu (HV) spēja ietekmēt to ūdens šķīdumu virsmas spraigumu, kā arī apstākļus, kas to var izmainīt. Pētījuma veikšanai izmantotas no dažādiem avotiem izdalītas, kā arī ķīmiski modificētas un rūpnieciski ražotas humusvielas. Darba gaitā iegūta atziņa, ka HV piemīt spēja samazināt to ūdens šķīdumu virsmas spraigumu. Spēja izmainīt virsmas spraigumu ir atkarīga no šķīduma pH, temperatūras, kā arī metālu jonu un sāļu koncentrācijas. To, ka HV veido micellāru uzbūvi, nosaka to molekulu amfifilā daba - molekulas virsmu veidojot hidrofilām, savukārt, iekšpusi - hidrofobām funkcionālajām grupām.

Darba apjoms: 80 lappuses, 50 attēli, 7 tabulas, kā arī atsauces uz 70 literatūras avotiem.

Atslēgvārdi:

Humusvielas, virsmas spraigums, molekulu agregāti, virsmas aktīvās vielas

ANNOTATION

The aim of the bachelor thesis is to study changes in surface activity depending on the origin and properties of humic substances (HS). Humic substances used in the study were isolated from soil, peat and water in Latvia, representing different environments, as well as modified and industrially produced humic materials. Surface tension measurements defined humic substances as surfactants. Surface activity of humic substances affect their concentration, pH, ionic strength, and the presence of certain metal ions. The amphipilic nature of humic substances has given rise to the micellar model for these compounds. HS tend to form the micelle-like aggregates above the critical micelle concentration, and the aggregates can solubilize hydrophobic organic pollutants.

Bachelor work contains 80 pages, 50 figures, 7 tables, and there are 70 references.

Keywords:

Humic substances, surface tension, micelle-like aggregates, surfactants

SATURS

Anotācija	2
Annotation	3
Saturs	4
Ievads	5
1. Literatūras apskats	6
1.1. Humusvielu veidošanās avoti un to loma vidē noritošajos procesos	6
1.2. Humusvielu izdalīšanas metodes	12
1.3. Humusvielu molekulu iespējamā struktūra	16
1.4. Humusvielu micelārā uzbūve	21
2. Materiāli un metodes	25
2.1. Izmantotie materiāli	25
2.2. Izmantotā aparatūra	26
2.3. Virsmas spraiguma noteikšana	26
2.4. Humusvielu aromātisko struktūru kvantitatīvā daudzuma noteikšana izmantojot – sorbcijas attiecības E_4/E_6	31
2.5. Humusvielu hidrofobuma noteikšana izmantojot polietilēnglikola – ūdens sadalījuma koeficientu $K_{PEG/W}$	32
2.6. Kritiskās micellu koncentrācijas noteikšana	32
2.7. Virsmas spraiguma maiņas gradienta, Gibbsa absorbcijas aprēķināšana	34
2.8. Infrasarkanā un UV spektru analīze	35
2.9. Elementu attiecību noteikšana	35
2.10. Humusvielu spēja ietekmēt hidrofobu organisko vielu šķīdību	36
2.11. Molekulu agregātu mikroskopiskā analīze	37
3. Rezultāti un to apspriešana	38
3.1. Pētījumā izmantotās humusvielas un to spējas ietekmēt virsmas spraigumu	38
3.2. Humusvielu īpašības raksturojošie parametri	63
3.3. Humusvielu molekulu īpašības, kuras nosaka HV spēju ietekmēt virsmas spraigumu	67
3.4. Humusvielu spēja ietekmēt hidrofobu organisko vielu šķīdību	69
3.5. Humusvielu molekulu izpēte izmantojot atomspēku mikroskopiju	71
Secinājumi	75
Izmantotā literatūra	76

IEVADS

Humusvielas (HV) ir heterogēnas uzbūves dabiskas izcelsmes organiskas vielas. Tās ir sastopamas augsnē, kūdrā, ūdeņos, kā arī ūdenstilpju sedimentos, un veido daudzu fosilo oglekli saturošo minerālu (kūdras, sapropeļa, brūnogles) galveno masu uz Zemes. HV ir veidojušās humifikācijas rezultātā, sadaloties dzīvībai organiskajai vielai, kā arī tās degradācijas produktiem un dzīvo organismu metabolītiem reaģējot savā starpā, un mijiedarbojoties ar vidē un dzīvajos organismos esošām neorganiskajām vielām, līdz ar to radot HV struktūras, kas ir vidē noturīgas.

HV ir fizikāli un ķīmiski heterogēni savienojumi ar plašu krāsu spektru (no dzeltenas līdz melnai), relatīvi augstu molekulmasu, alifātisku un aromātisku dabu. Atkarībā no to šķīdības, humusvielas iedala: humīnā – HV frakcija, kas nešķīst ūdenī; humīnskābēs (HS) – HV frakcijā, kas šķīst ūdenī, ja $\text{pH} > 2$ un fulvoskābēs (FS) – HV frakcijā, kas šķīst ūdenī pie jebkura pH.

Saskaņā ar jaunākajiem priekšstatiem par humusvielu uzbūvi, tās tiek uzskatītas par micellu agregātiem, respektīvi, dabas vidē tās veido supramolekulārus agregātus, kas spēj ietekmēt virsmas spraigumu. Humusvielām ir amfifila daba, jo tās struktūrā ir gan hidrofilas, gan hidrofobas funkcionālās grupas. HV amfifilā daba nosaka to, ka to makromolekulās ir gan polārie (karboksilgrupas un fenolu hidroksilgrupas), gan nepolārie reģioni (alifātiskās ķēdes, aromātiskās un poliaromātiskās struktūras). HV saturam ūdens šķīdumā pārsniedzot kritisko micellu koncentrāciju, veidojas agregāti, kuru iekšpusē atrodas hidrofobākas molekulu daļas, bet micellu virsmu veido humusvielu sastāvā esošās polārās grupas. Micellām sasniedzot kritisko micellu koncentrāciju tās migrē uz šķīduma virsmu, kur izkārtojas, veidojot regulāras struktūras un spēj samazināt virsmas spraigumu.

Pētījumi par HV kā virsmas aktīvajām vielām ir aktuāli, jo humusvielu struktūras izpēte un definēšana ir viena no HV izpētes pamatproblēmām. HV amfifilā struktūra nosaka to, ka tās spēj izšķīdināt gan hidrofilas, gan arī tādas hidrofobas organiskās vielas kā poliaromātiskie ogļūdeņraži, pesticīdi u.c. HV daudzveidīgās īpašības un relatīvi zemās iegūšanas izmaksas nosaka to plašās pielietojanas jomas vides rekultivācijā.

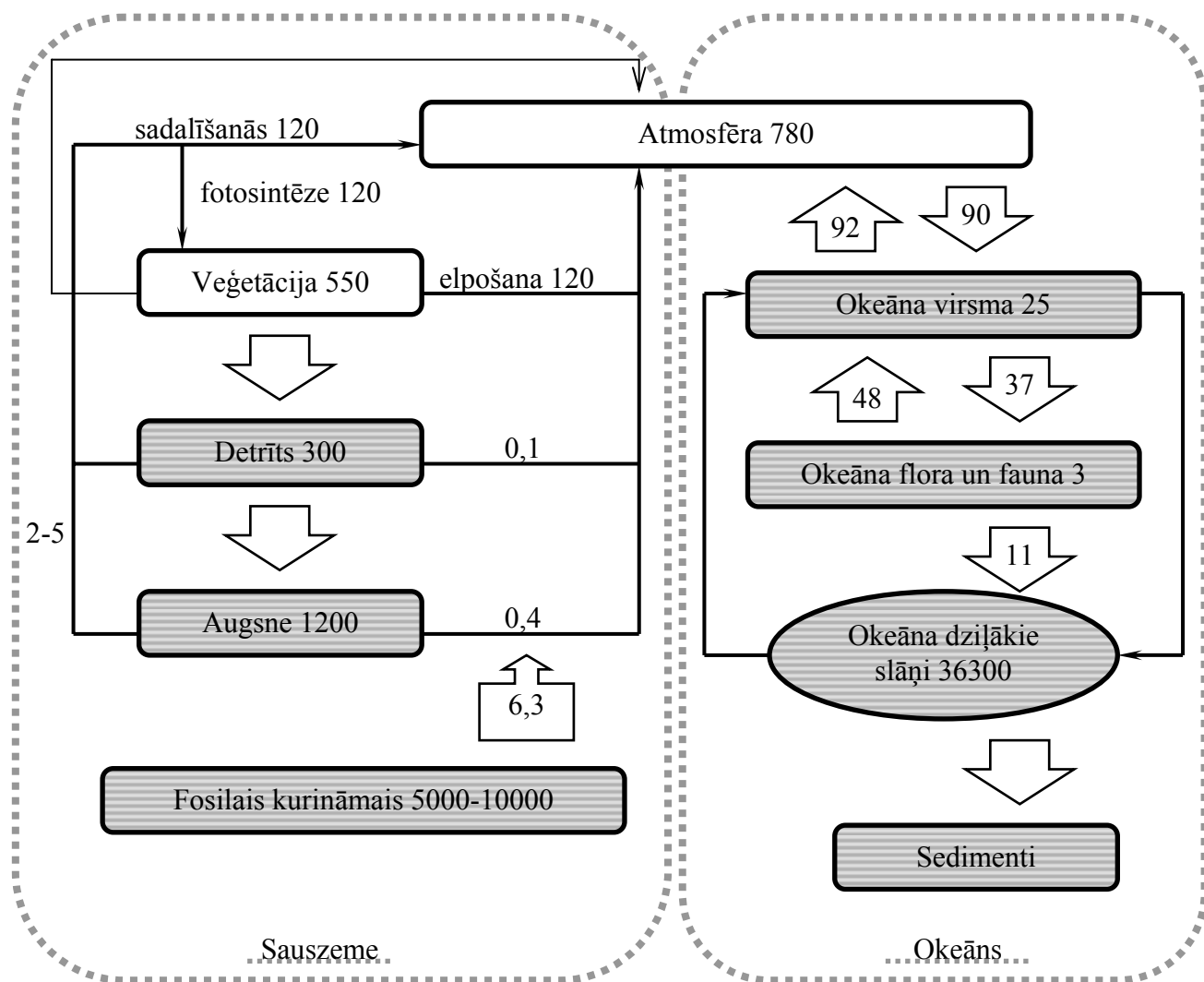
Darba mērķis ir pētīt to, kā humusvielu spēja ietekmēt to šķīdumu virsmas spraigumu ir atkarīga no to izcelsmes, kas to var ietekmēt un kādas HV molekulu īpašības to nosaka.

Darba uzdevumi paredz veikt virsmas spraiguma mērījumus humusvielu šķīdumiem, kritiskās micellu koncentrācijas, hidrofobuma noteikšanu, spektrālo analīzi un HV molekulu īpašību izpēti, un analīzi, kuras no tām nosaka HV spēju samazināt virsmas spraigumu.

LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Humusvielu veidošanās avoti un to loma vidē noritošajos procesos

Humusvielas (HV) ir noturīgi augstmolekulāri heterogēnas uzbūves daudzfunkcionāli polikatjonīti, kuri veido augsnes, ūdeņu un daudzu fosilo oglekli saturošo minerālu (kūdras, sapropeļa, brūnogleis) galveno masu un uz Zemes tā sastāda $2 - 3 \cdot 10^{10}$ t (Jones and Bryan, 1999). Lielākie humusvielu krājumi atrodas izšķīdušā veidā pasaules Okeānā (1.1. att.), kā arī ietilpst augsnes organiskās vielas sastāvā (Ziechman, 1994).



1.1. att. Oglekļa bioģeokīmiskās aprites cikls (tilpes un plūsmas Gt vai Gt/gadā) (Hedges and Oades, 1997).

Pēc ķīmiskajām īpašībām HV apraksta kā fizikāli un ķīmiski heterogēnus savienojumus ar plašu krāsu spektru (no dzeltenas līdz melnai), relatīvi augstu molekulmasu, ar alifātisku un aromātisku dabu. Tās veidojušās sekundārās sintēzes (humifikācijas) rezultātā, satrūdot un transformējoties biomolekulām, kas veidojušās no atmirušiem organismiem un iedarbojoties mikroorganismiem uz organiskajām atliekām (Stevenson, 1982).

Tradicionāli, atkarībā no to šķīdības, humusvielas iedala:

- 1) humīns – HV frakcijas, kas nešķīst ūdenī;
- 2) humīnskābes (HS) – HV frakcija, kas šķīst ūdenī, ja $\text{pH} > 2$;
- 3) fulvoskābes (FS) – HV frakcija, kas šķīst ūdenī pie jebkura pH (Aiken et al., 1985).

Humusvielas veidojas sadaloties dzīvajai organiskajai vielai, kā arī tās degradācijas produktiem un dzīvo organismu metabolītiem reaģējot savā starpā un mijiedarbojoties ar vidē un dzīvajos organismos esošām neorganiskajām vielām (*1.2. att.*). Mikroorganismu fermenti sadala nestabilākos savienojumus, līdz ar to HV veido struktūras, kas ir vidē noturīgas. Humifikācijas procesā notiek humusvielu struktūrelementu sintēze no zemmmolekulāriem savienojumiem, kuru avots visbiežāk ir dzīvo organismu metabolisma produkti. Nozīmīgas vielu grupas, kas būtiskas HV izveidei ir lignīns un tā transformācijas produkti, poliaromātiskas struktūras saturoši savienojumi, polisaharīdi, nepiesātinātās taukskābes, polifenoli (Kļaviņš, 1998).

Humifikācijas procesā mikroorganismi noārda un metabolismam patērē lielāko daļu no organisko atlieku sastāvā esošo ogļhidrātu, lipīdu, nukleīnskābju un olbaltumvielu, un šī mikroorganismu veiktā barības vielu asimilācija ir uzskatāma par pirmo soli humusvielu veidošanās procesā (*1.3. att.*). Dažas no minētajām vielām, piemēram, cukuri un ciete, ir vieglāk sadalāmas, turpretī celuloze un hemiceluloze mikroorganismu darbības ietekmē noārdās grūtāk, bet tauki, vaski un lignīns ir visnoturīgākie pret bioloģisko degradāciju (Ziechmann, 1994).

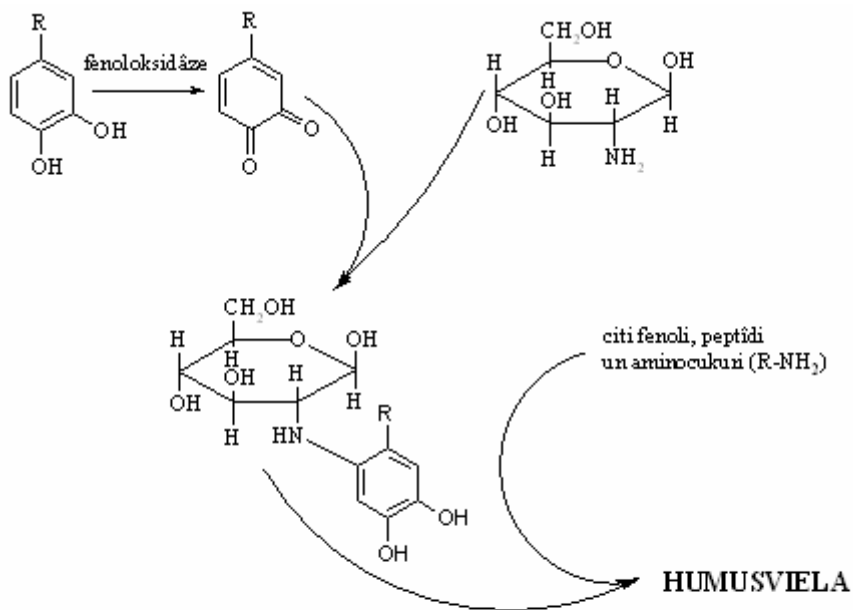
Tiek uzskatīts, ka humusvielas var savstarpēji pārvērsties humifikācijas gaitā. Ja dzīvo organismu atliekām sadaloties veidojas mazākas molekulas (fulvoskābes), tad tālākā humifikācijas procesa gaitā tās var savstarpēji reaģēt un veidot lielākas molekulas (humīnskābes). Savukārt humīnskābes, tām sadaloties, var veidot fulvoskābes, kuras ir ar zemu molekulmasu, bet augstu aromātisko grupu koncentrāciju (Kögel-Knabner, 2002).

Vērā ņemami humusvielu veidošanos ietekmējoši faktori ir arī temperatūra un ūdens daudzums vidē, kā arī oglekļa/skābekļa attiecība organiskajās atliekās, kas tiek sadalītas. Paaugstinoties vides temperatūrai palielinās arī mikroorganismu aktivitāte, kas darbojas humusvielu sadalīšanas procesos, tādēļ, analizējot humusvielu veidošanās apstākļus un izveidoto humusvielu struktūru, ir būtiski ņemt vērā visus humifikācijas reakcijas ietekmējošos faktoros (Kļaviņš, 1998).



HV - humusvielas
m.r. - Meilarda reakcija
m - melanīns

1.2. att. Principiālā humifikācijas shēma (Ziechman, 1994).



1.3. att. Iespējamā oghidrātu un lignīna atlieku iesaistīšanās shēma humusvielu sastāvā (pēc Hessen and Tranvik, 1998).

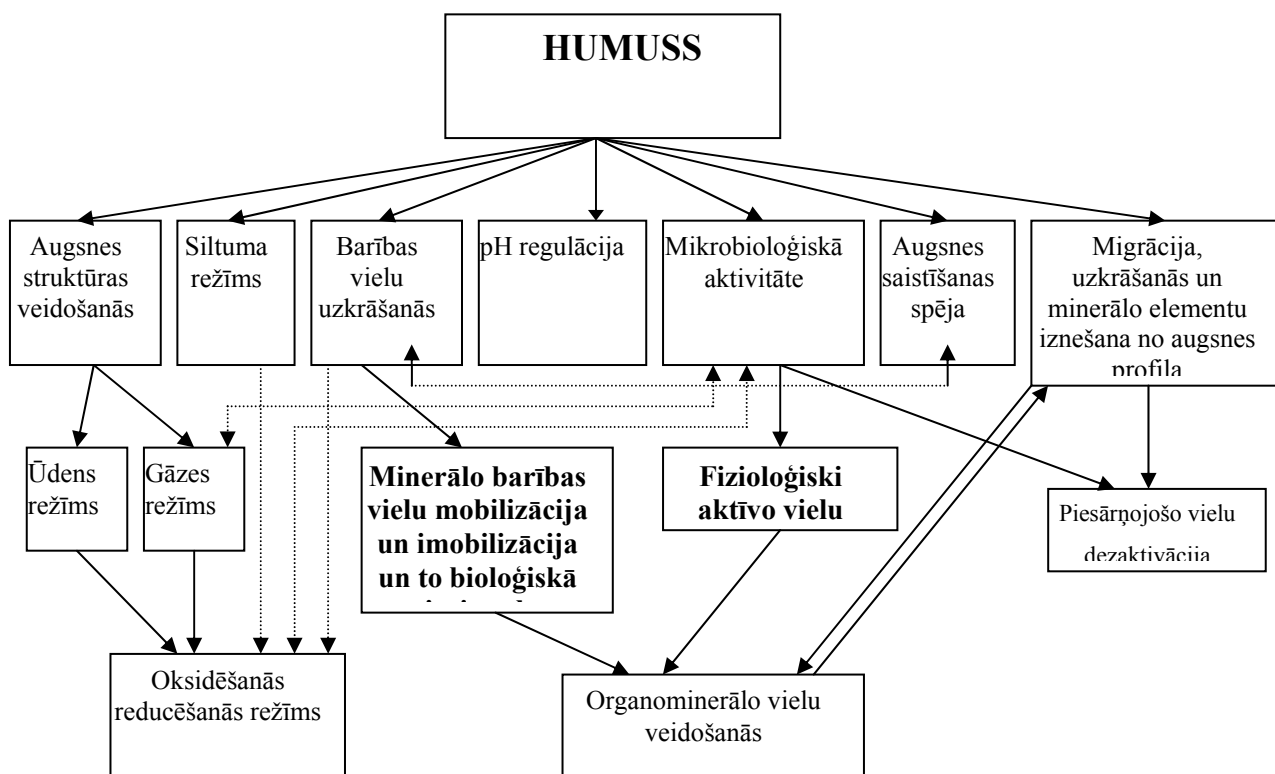
Humifikācijas procesu ātrumu raksturo vairāki parametri:

- materiāla daudzums, kas tiek iesaistīts humifikācijas procesā;
- konsumentu kopienas, kuras atbildīgas par organisko vielu sadalīšanu;
- vides apstākļi (temperatūra, vides reakcija, reducēšanās-oksidēšanās apstākļi u.c.).

Vidē jau izveidojušās humusvielas var kavēt organismu atlieku degradāciju un humifikācijas procesu, to antiseptisko īpašību dēļ (Ziechmann, 1994), taču tieši bioloģisko procesu intensitāte vidē var ietekmēt humusvielu vecumu. Humusvielu vecums, tās izdalot no fosilajiem nogulumiem (lignīta, leonardīta, kūdras utt.) var tikt vērtēts pat vairāki miljoni gadu, taču humusvielas, kas atrodas ūdeņos var būt ar vecas dažus simtus gadu, bet produktīvos ūdeņos vai atkritumos – gadus vai pat mēnešus (Steinberg, 2003). Latvijas apstākļos no kūdras un augsnes HV ar tik ievērojamu vecumu nevar iegūt, jo kūdras masīvi un augsnes veidojušās tikai beidzoties ledus laikmetam.

Humifikācijas procesu raksturs dažādās vidēs nosaka zināmu līdzību dažādas izcelsmes HV sastāvā. Vienlaikus atzīmējams tas, ka atkarībā no humifikācijas apstākļiem vidē, tās fizikāli ģeogrāfiskajiem apstākļiem, bioloģisko procesu intensitātes, HV raksturo visai augsta īpašību dažādība (piemēram, augsnes un ūdeņu HV).

Humusvielu polifunkcionālā molekula ļauj tām mijiedarboties ar dažādu vielu klasēm - ar metālu joniem, veidojot kompleksus savienojumus, kā arī hidrofobām organiskām un neorganiskām vielām. Humusvielām ir nozīmīga loma vidē notiekošajos procesos (*l.4. att.*), bet ņemot vērā to atšķirīgo masu dažādās vidēs (kūdra, augsne), tās spēj būtiski ietekmēt pašas vides īpašības, ieskaitot bioloģisko procesu raksturu tajā (Hensen and Tranvik, 1998).



1.4. att. Humusvielu loma augsnes veidošanā, produktivitātē un tās aizsardzībā (pārveidots pēc Орлов et al., 2002).

Humusvielas spēj ne tikai ietekmēt konkrētajā vidē notiekošos procesus, bet arī migrēt no vienas vides uz otru. Par izplatītākajām tiek uzskatītas augsnes un ūdens humusvielas. Humusvielas, migrējot no vienas vides uz otru, ir nozīmīgs elements vides biogeoķīmiskajā ciklā (1.1. att.). Kā nozīmīgākais HV transportētājs kalpo dažādas ūdens plūsmas vidē.

Humusvielu īpašības ir ļoti daudzveidīgas, tāpēc tās ir ļoti nozīmīgas vidē noritošos procesos, gan kā auglības veicinātājam, gan kā piesārņojuma degradētājam. Humusvielu nozīmīgākās īpašības vidē noritošajos procesos ir:

- 1) noturība pret ķīmisko un bioloģisko degradāciju – HV ir noturīgas pret mikrobiālo degradāciju, tādēļ HV vecums var sasniegt pat 15 000 un vairāk gadus (Stevenson, 1982; Malcolm, 1985). Humusvielas ir arī stabilas attiecībā pret vidē sastopamo skābju un bāzu iedarbību un oksidētāju iedarbību. Intensīva humusvielu degradācija tomēr notiek fotoķīmiski, īpaši katalizatoru klātbūtnē (Brinkman et al., 2003);
- 2) spēja saistīties ar augsnes un ūdens minerālajiem komponentiem un organiskajiem savienojumiem (Stevenson et al., 1985). Ļoti svarīga šī HV īpašība ir pētījumos par augsnes un ūdens piesārņojumu un tā migrāciju;
- 3) spēja saistīties ar metālu joniem – humusvielās ir augsts tādu funkcionālo grupu saturs, kuras ir spējīgas veidot kompleksus savienojumus ar metālu joniem. Tādēļ ar HV bagātos

ūdeņos metāli galvenokārt atrodas humīnskābju, fulvoskābju sāļu un kompleksu savienojumu, nevis brīvu jonu veidā (Buffle, 1988). Līdz ar to HV spēj būtiski ietekmēt metālu transportu un likteni vidē.

Humusvielu spējai veidot stabilus kompleksus ar augsnes vai ūdens neorganiskajiem un organiskajiem komponentiem ir būtiska loma vides piesārņojuma līmeņa veidošanā un migrācijā, kā arī piesārņojošo vielu transformācijas procesā. Galvenokārt atzīmējamas šādas humusvielu funkcijas vidē (Орлов, 1990):

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

Tātad, humusvielas, kā viens no nozīmīgiem vides ingredientiem, būtiski ietekmē tajā noritošos procesus.

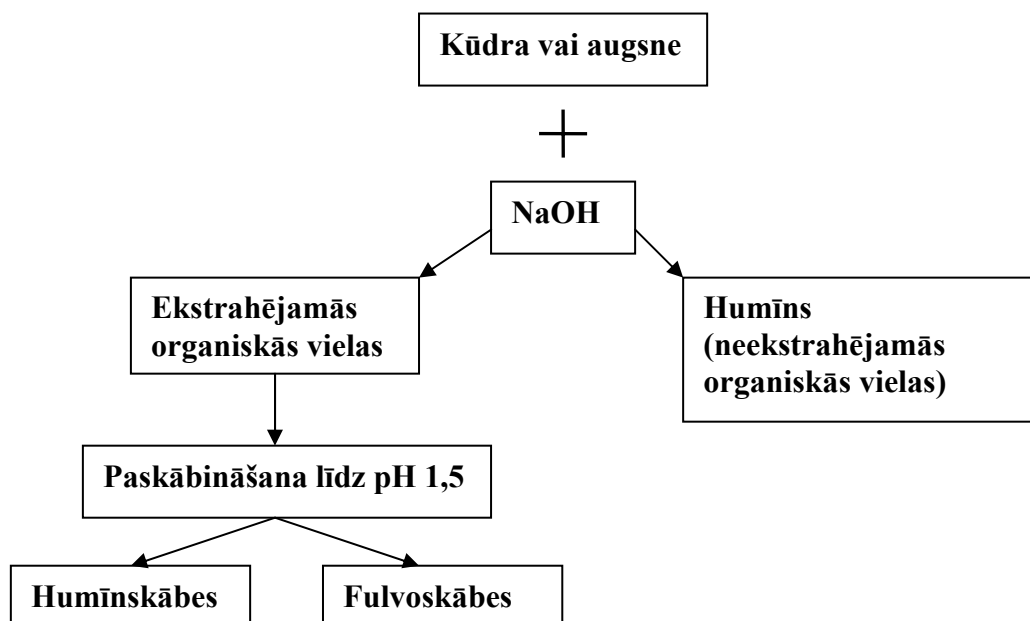
1.2. Humusvielu izdalīšanas metodes

Humusvielu izdalīšanu no vides apgrūtina tas, ka tās atrodas saistītā veidā gan ar detritu un citām organiskām vielām (gan zemmolekulārām, gan augstmolekulārām), gan ar neorganiskām vielām un minerāliem. Šī iemesla dēļ ļoti apgrūtināta ir augsti attīrītu HV paraugu iegūšana, nedegradējot to sākotnējo lielmolekulāro struktūru. Tāpēc vēl aizvien ir aktuāli pētījumi saistībā ar HV ekstrakcijas metodēm. Šobrīd ir izstrādātas daudz ekstrakcijas metodes, bet lai nodrošinātu HV paraugu salīdzināmību, tiek rekomendēts pielietot standartmetodes (Stevenson, 1982), kuru izmantošana nodrošina minimālas HV īpašību izmaiņas un makromolekulu degradāciju. Ideālai ekstrahēšanas metodei no kūdras un augsnes (līdzīgas prasības tiek izvirzītas arī HV izdalīšanai no citām dabas vidēm) jāatbilst četriem kritērijiem:

1. metode nedrīkst izmainīt izdalītā materiāla dabiskās īpašības;
2. ekstrahētajām HV jābūt brīvām no neorganiskajiem piemaisījumiem, tādiem kā māla daļiņas un daudzvērtīgajiem katjoniem;
3. ekstrahēšana ir ideāla, ja iegūtās HV frakcijas pārstāv visu molekulmasu rindu;
4. metode pielietojama HV izdalīšanai no dažādām vidēm.

Humusvielu izdalīšanas metodes visai ievērojami atšķiras atkarībā no vides, no kuras tās tiek izdalītas. Humusvielu izdalīšanai no cietas fāzes vides materiāliem (augšnes, kūdras, nogulumiem, lignīta) galvenā problēma ir tā, ka tikai neliela humusa daļa atrodas brīvā veidā. Vairums atrodas dažādās formās saistībā ar augsnes minerāliem, tādēļ, lai iegūtu HV šķīduma veidā, nepieciešams atdalīt kalcija un citu divvērtīgo jonu pamatmasu, kas var veidot nešķīstošus sāļus ar humusvielām (Stevenson, 1982). Šiem mērķiem tradicionāli izmanto paraugu apstrādi ar skābēm, vai kompleksveidojošajiem reaģentiem. Humusvielu ekstrakcijai no cietas fāzes paraugiem izmantojami sārmu metālu hidroksīdi, karbonāti, hidroģēnkarbonāti, pirofosfāti, kā arī citi savienojumi (Aiken et al., 1985). Visplašāk kūdras HV ekstrahēšanai izmanto nātrija hidroksīda šķīdumus (*1.5. att.*) (Kononova 1966; Schnitzer 1978), jo tie, salīdzinājumā ar citiem ekstrahentiem, ļauj izdalīt 30 – 60 % augsnes vai kūdras humusvielu. Tomēr Stīvensons (Stevenson, 1982) uzskata, ka daudz pētnieku NaOH šķīduma izmantošanu neatzīst, jo tā iedarbības rezultātā hidrolīzes un oksidēšanās reakcijās tiek izmainītas HV īpašības un struktūra, tāpēc tiek rekomendēts HV ekstrahēšanu ar NaOH šķīdumu veikt slāpekļa atmosfērā, kas samazina izdalīšanas procesā radušās izmaiņas to struktūrā. Ekstrakcijas procesā, izmantojot nātrija hidroksīda šķīdumus, bez organiskās vielas izdalīšanas, norisinās sekojošas reakcijas:

- 1) pasārmināšanas rezultātā no augsnes minerālās daļas tiek izšķīdināts silīcijs, kas iesaistās reakcijā ar organisko materiālu;
- 2) nātrija hidroksīds izšķīdina protoplazmu un lielmolekulāros komponentus, un reakcijas produkti reaģē ar humificēto organisko materiālu;
- 3) pasārmināšana var izsaukt tādas ķīmiskās pārvērtības kā kondensācija starp aminoskābēm un aldehīdiem.



1.5. att. Kūdras un augsnes humusvielu ekstrahēšanas un frakcionēšanas shēma.

Humusvielu ekstrakcijai tiek izmantoti arī minerālskābju sāļi (NaF , $\text{Na}_2\text{P}_4\text{O}_7$, Na_3PO_4), zemmolekulāras skābes, neorganiskie un organiskie šķīdinātāji u.c. Ievērojams priekšrocības piemīt minerālskābju sāļu, īpaši nātrija pirofosfāta ($\text{Na}_2\text{P}_4\text{O}_7$) izmantošanai. Šo šķīdumu pielietošanas efektivitāti nosaka veidoto humusvielu sāļu labā šķīdība, lai gan pastāv uzskats, ka HV cieši saistītas ar augsnes, nogulumu un kūdras minerālo daļu un, pielietojot $\text{Na}_2\text{P}_4\text{O}_7$ vai citus šķīdumus, ekstrahēšanas efektivitāte ir zemāka nekā HV ekstrahējot ar sāriem. Tomēr atsevišķos gadījumos, piemēram, ekstrahējot HV no karbonātiskām augsnēm (Choudri and Stevenson, 1957; Anderson et al., 1974) un kūdras (Manskaya, 1968), nātrija pirofosfāta pielietojums nodrošina augstāku HV iznākumu. Nātrija pirofosfāta, amonija oksalāta u.c. sāļu efektivitāti karbonātu augsnēs nosaka to spēja kavēt Ca un citu daudzvērtīgo katjonu pāriešanu nešķīstošās nogulsnēs, kā arī kompleksu veidošana, kas veicina organiskās vielas šķīšanu.

Humusvielu nešķīstošo frakciju – humīnu, galvenokārt veido organiskās vielas, kuras raksturo liels daudzums hidrofobu struktūru. Humusvielu nešķīstošās frakcijas – humīna

izdalīšanai, kā arī attīrīšanai rekomendē augsni, kūdru vai nogulumus apstrādāt ar HCl, HF un HCl – HF šķīdumiem. Tomēr šāda veida apstrāde izmaina organisko vielu ķīmisko struktūru, tādēļ tika piedāvāta metilizobutilketona (MIBK) metode (Rice and MacCarthy, 1989). Saskaņā ar šo metodi pēc ekstrakcijas ar metilizobutilketonu HV tiek izolētas suspensijas veidā. Tādējādi tiek samazināta ekstrakcijas procesa ietekme uz izdalītā materiāla īpašībām.

Saskaņā ar standartmetodēm (Thurman and Malcolm, 1981), HV no augsnes un kūdras tiek ekstrahētas ar 0.1 N NaOH, 0.5 N NaOH vai 0.1 N NaOH - 0.1 N Na₂P₄O₇. HV izdalīšana un frakcionēšana no ūdenstilpņu nogulumiem praktiski tiek veikta pēc augšņu ekstrahēšanai izmantojamām metodēm, jo abos gadījumos humusvielas tiek izdalītas no cieta pamatmateriāla.

Kūdru, augsni vai nogulumus ekstrahējot ar NaOH šķīdumu iegūst:

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

Humīnskābes iegūst, ekstrahējamo paraugu paskābinot ar HCl šķīdumu līdz pH 1,5. Humīnskābe izkrīt kā tumši brūnas vai melnas krāsas nogulsnes, bet paraugā paliek fulvoskābes (FS), kas parasti ir no dzeltenas līdz brūnai krāsai.

Pēc humusvielu izdalīšanas no cietās fāzes sastāva, tās nepieciešams papildus attīrīt, lai pazeminātu neorganisko jonu un individuālo organisko vielu saturu tajās. Tipiski humusvielu attīrīšanai izmanto sorbcijas metodi (uz jonu apmaiņas polimēriem, vai hidrofobiem sorbentiem), reverso osmozi, atkārtotu izgulsnēšanu vai ultrafiltrāciju. Humīnskābes izdala vidi paskābinot līdz pH 2, bet fulvoskābes iesaka izdalīt izmantojot to sorbciju uz hidrofobiem sorbentiem vai vājiem anjonītiem un sekojošu liofilizāciju (Thurman and Malcolm, 1981).

Salīdzinot ar augsni un kūdru, humusvielu izdalīšana no ūdens ir sarežģītāka procedūra. HV koncentrācijas ūdenī ir nesalīdzināmi zemākas (pat 1-10 mg/l). Tomēr, izmantojot sekojošas ūdens HV īpašības, ir iespējams izdalīt HV pat pie zemām organiskā oglekļa koncentrācijām (Kļaviņš 1998) :

- HV raksturo augsta molekulmasa;
- HV spēj veidot nešķīstošus kompleksus ar smagajiem metāliem;
- katjonu grupu klātbūtne molekulā un spēja mijiedarboties ar anjoniem;
- hidrofobais uzbūves bloks humusa molekulā un spēja mijiedarboties ar hidrofobām molekulām.

Humusvielu augstā molekulmasa ir galvenais princips to izdalīšanai izmantojot HV ultrafiltrāciju. Šo metodi galvenokārt lieto humusa frakcionēšanai (Wershaw and Aiken, 1985; Hui-Feng, 2001).

Pateicoties HV spējai veidot stabilus kompleksus ar metālu joniem, humusvielas no ūdens var izolēt sāļu veidā, īpaši, ja sāļu šķīdība ir zema (dzelzs, svina, vara fulvāti un humāti) (Berzelius, 1839; Aiken, 1985). Šo metodi modificēja, kas ļāva apstrādāt lielus ūdens daudzumus un labāk izolēt humīnskābes, kā arī iegūt fulvoskābes (Kļaviņš, 1998).

Nozīmīgs pavērsiens ūdenī esošo humusvielu izpētei notika, kad sāka izmantot sorbentus XAD. Šie sorbenti ir makroporaini, nejonogēni polimēri materiāli, kurus iegūst stiroļa (XAD-1, XAD-2, XAD-3) vai akrilskābes ēteru (XAD-7, XAD-8) kopolimerizācijas procesā ar divinilbenzolu. Metodes, kurās izmanto XAD sorbentus, ieteica lietot vairāku iemeslu dēļ:

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

Humusvielu izdalīšanai var izmantot to sorbciju uz anjonītiem (DEAE celuloze, DEAE Sephadex), vai arī stipri skābā vidē uz hidrofobiem sorbentiem (XAD 2, XAD 8). Ja sākotnēji izmantotie stipri bāziskie anjonīti nodrošināja visai zemu humusvielu iznākumus, tad mūsdienās rekomendē izmantot vāji bāziskus sorbentus uz hidrofilu matricu pamatnes (dekstrāns, celuloze, polialkilmetakrilāta gēli) ar makroporainu uzbūvi un zemu funkcionālo grupu saturu. Humusvielu izolēšanai no ūdens rekomendē lietot polimērus: Dowex A-7, Lewatit MP-500, dažādus Sephadex jonītus (DEAE-Sephadex) un DEAE celulozi. XAD un DEAE sorbenti tiek izmantoti HV izolēšanā, apstrādājot lielus ūdens daudzumus, pat ja humusvielu koncentrācijas ir niecīgas (Aiken, 1985; Kļaviņš, 1998). Jāatzīmē, ka, izmantojot DEAE sorbentus, mazāk tiek pārveidots ūdeņu HV dabiskais sastāvs (Hejzlar et al., 1994).

HV izolēšanas procedūrai pašlaik visbiežāk tiek lietots XAD-8 sorbents. IHSS (International Humic Substances Society) šo metodi rekomendēja kā standarta metodi ūdens humusvielu paraugu iegūšanai, kā arī apstrādājot lielus ūdens daudzumus. Metodes būtība ir tāda, ka ūdens paraugs pirms apstrādes tiek filtrēts caur 0.45 μm filtru, tad paskābināts ar HCl līdz pH 2 un filtrēts caur kolonnu ar XAD-8 sveķiem. Adsorbētās HV tiek skalotas, lai atdalītu neorganiskās un zem molekulārās skābes un eluētas no kolonnas ar NaOH. Tālāk, izmantojot tradicionālo atdalīšanas metodi pie pH 2, ūdens humusvielas tiek izolētas, sadalot humusvielas humīnskābju un fulvoskābju frakcijās (HS izkrīt nogulsnēs, bet FS paliek šķīdumā) (Kļaviņš, 1998).

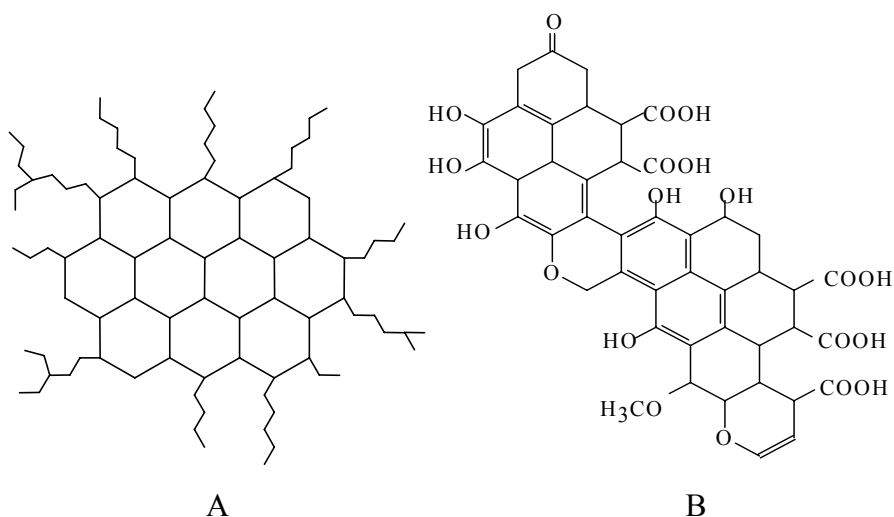
HV ekstrakcija ar ultraskaņu ir samērā jauna metode un ļoti maz pētīta. Pētījumi šobrīd galvenokārt ir par HV ekstrakciju no jūras sedimentiem, kuriem nepieciešama parauga priekšapstrāde ar HCl, lai turpinātu ekstrakciju ar NaOH, dēļ lielā metālu jonu daudzuma, kas atrodams jūrās un okeānos. Ultraskaņa palielina HV izdalīšanas efektivitāti izmantojot metālu hidroksīdus u.c. ekstrahētus, taču, apstrādājot ekstrahējamo paraugu, temperatūra nedrīkst pārsniegt 65⁰ C, lai nenotiktu intensīva humusvielu struktūru degradācija. Vislielākā efektivitāte tiek panākta iedarbojoties uz paraugu ar ultraskaņas jaudu – 17 kHz (Modera-Piñeiro, 2004).

1.3. Humusvielu molekulu iespējamā struktūra

Pilnveidojoties zināšanām par humusvielu veidošanos un attīstoties jaunām pētniecības metodēm, mainās arī priekšstati par HV molekulas uzbūvi. HV struktūru modeļu izstrādē neizdala atsevišķi augsnes, kūdras un ūdeņu humusvielas. Pastāv vairākas pieejas humusvielu struktūras noteikšanai un tās var iedalīt sekojošās grupās:

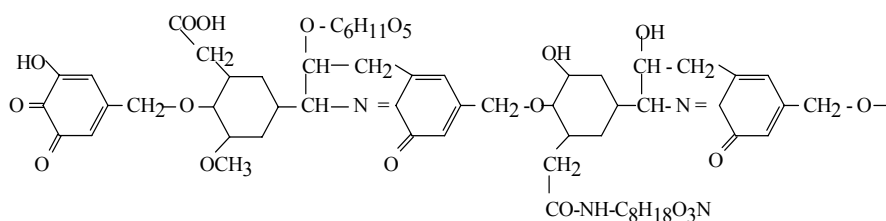
- 1) teorētiska - izmanto atsevišķus HV raksturlielumus : elementsastāvu, spektrālās īpašības, skābes-bāzes īpašības, esošos HV molekulu uzbūves modeļus;
- 2) degradācijas - pamatojas uz zemmolēkulāro savienojumu analīzi, kurus iegūst sadalot humusvielas. Iegūtos datus izmanto HV struktūru modeļu izveidošanai;
- 3) nedegradācijas - pamatojas uz analīzes metodēm, kuras minimāli iespaido humusvielu oriģinālo struktūru;
- 4) attīsta humusvielu struktūru modeļus pamatojoties uz pētījumiem par HV lomu apkārtējā vidē.

Ņemot vērā to, ka ilgu laiku nebija vienotas koncepcijas par standartizētām HV paraugu iegūšanas metodēm, aprakstītie HV struktūras modeļi bija principiāli atšķirīgi. Pirmos HV struktūru modeļus izstrādāja pamatojoties uz tā laika priekšstatiem par augsnes humusa struktūru un izmantojot samērā trūcīgo informāciju par pētāmo materiālu. Humusvielu uzbūves modeļi, kurus piedāvāja Fukss (Fuchs, 1930) un Kasatočkins (Kasatochkin, 1951) (*I.6. att.*) tika attēloti kā telpiskas struktūras, kuras veidoja kondensēti aromātiskie gredzeni ar alifātiskām sānu virknēm – karboksilgrupām un hidroksilgrupām. Šie modeļi parādīja HV nozīmi organiskā materiāla transformēšanā un to iespējamo lomu ogļu, naftas un citu fosilo nogulumu veidošanā.



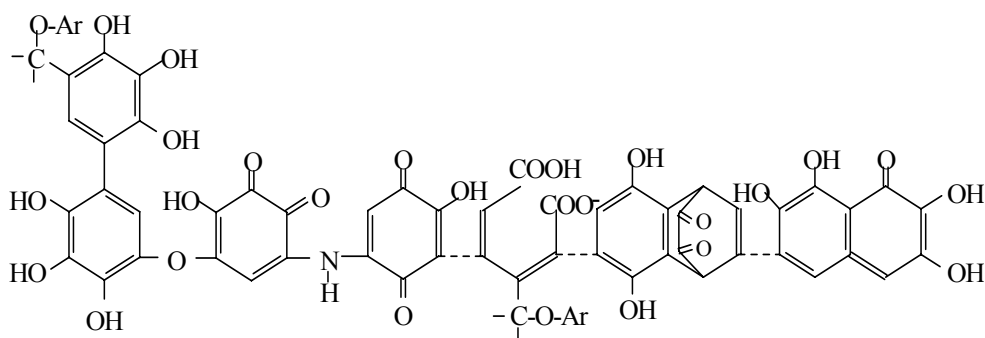
1.6. att. Humīnskābes hipotētiskā struktūra : (A) Kasatockhin, 1951, (B) Fuchs, 1930.

Otra pieeja balstījās uz dažādu struktūrelementu (kondensētu hinoidālu struktūru, lignīna atlikumu) grupēšanu iegūstot hipotētiskas struktūras, kas izmantojamas, lai izskaidrotu dažādas HV īpašības (Dragunov, 1948). Kaut gan piedāvātais modelis balstījās uz 1940-to gadu zināšanām par HV īpašībām un struktūru, tajā parādījās galvenās HV īpašības, ko eksperimentāli izdevās pierādīt tikai 1990-ajos gados. Šis modelis (1.7. att.) apvieno pieejamos datus par HV un zem molekulāro savienojumu pamatīpašībām, kā arī atspoguļo humusvielu pamatīpašības, kas ļauj paredzēt HV lomu un īpašības apkārtējā vidē.



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

Kļūdaina datu interpretācija un būtiskas informācijas trūkums par humusvielu struktūru noteica tīri teorētisku HV modeļu izveidošanu, kas galvenokārt izpaudās kā zināmu ideju brīva kombinācija, piemēram, Kleinhempela (Kleinhempel, 1970). Flaiga (Flaig, 1960) (1.8. att.) piedāvātā HV molekulas struktūra tika balstīta uz zināšanām par lignīna struktūru 60-tajos gados.



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

Pavērsienu humusvielu īpašību izpētē izraisīja HV makromolekulu degradēšanas metodes izmantošana, ko ieteica Šnizers (Schnitzer). Šo metodoloģiju plaši izmanto arī šodien. Humusvielu sadalīšanai izmanto tādus procesus kā oksidēšanu, reducēšanu, hidrolīzi un termisko degradēšanu (pirolīzi). Galvenie etapi HV degradācijas analīzē ir :

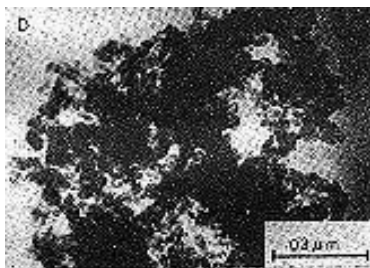
- no dabas vides izdalītā humusvielu parauga attīrīšana;
- priekšapstrāde, lai aizsargātu pret oksidēšanu labilās HV struktūras;
- humusvielu degradācija;
- degradācijas produktu izdalīšana;
- degradācijas produktu frakcionēšana, identificēšana un kvantitatīvā analīze.

HV heterogēnās dabas ietekmē ir iespējams noteikt tikai daļu humusvielu struktūrvienību degradācijas produktu maisījumā, un šī metode nedod tik labus rezultātus kā analizējot citas biomolekulas (proteīnus, nukleīnskābes, ogļhidrātus, lignīnus), jo humusvielu molekulas ir noturīgas dažādu fizikālo, ķīmisko un bioloģisko reaģentu iedarbībā. Biežāk izmantotie HV degradācijas reaģenti ir kālija permanganāts, kā arī slāpekļskābe, selēna dioksīds un hlors.

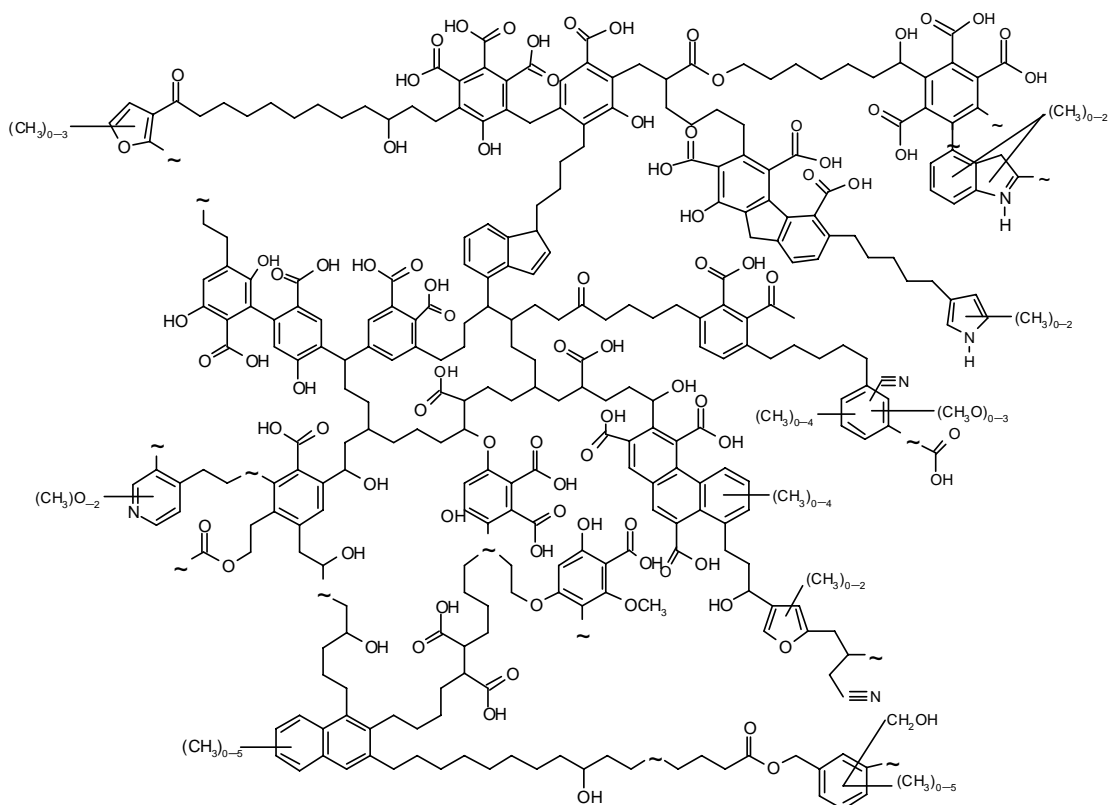
Humusvielu struktūras analīzei izmanto arī nedegradējošās metodes : UV-Vis, IR spektrofotometriju, elektronu spina rezonansi (ESR), kodolmagnētisko rezonansi, rentgenstaru analīzi, elektronmikroskopiju, elektrondifrakciju, viskozitātes un virsmas spraiguma noteikšanu, dažādas metodes molekulmasas noteikšanai (piemēram, gēlfiltrāciju), titrimetrijas metodi u.c. Pēdējā laikā šīm metodēm ir bijusi noteicošā loma humusvielu struktūras noteikšanā. Piemēram, izmantojot IR spektrometriju, var noteikt saišu tipus humusvielas molekulā un ar ESR spektrometriju – atšķirt grupas, kuras satur brīvos radikāļus.

Tomēr ne degradatīvās, ne nedegradatīvās metodes nedod pilnīgu nepieciešamo informāciju HV struktūras izveidei, tāpēc tās tiek kombinētas. Līdz ar to jaunākās humusvielu struktūras koncepcijas pamatojas uz detalizētāku izpratni par HV lomu vidē un neuzskata tās par viendabīgām ķīmiskām vielām (Stevenson, 1982).

Šulcens un Šnitzeris (1993) izstrādāja humīnskābes modeli (1.10. att.), kas balstījās uz spektrofotometriju, degradatīvo metodi (ķīmiskā, oksidatīvā un reducatīvā degradācija) un elektronmikroskopa izmantošanu (1.9. att.). Izveidotā modeļa makromolekulas vispārinātā formula – $C_{308}H_{328}O_{90}N_5$ (Kļaviņš, 1998).

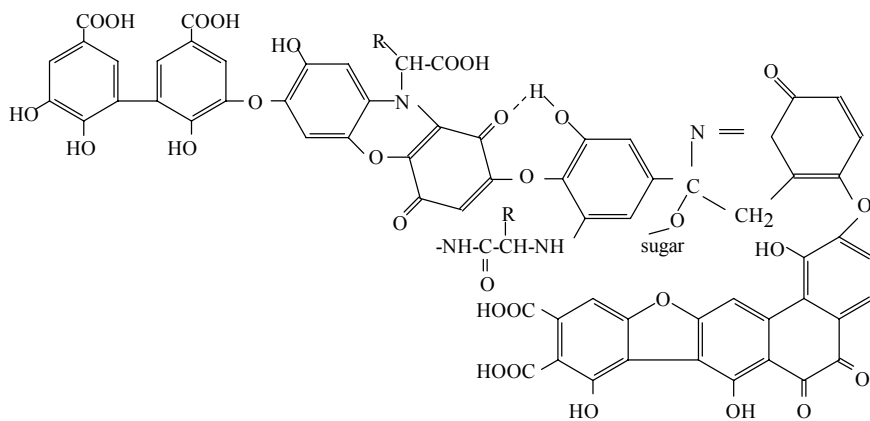


1.9. att. Humīnskābes attēls elektronmikroskopā (Weber 03.12.2004. <http://www.ar.wroc.pl/~weber/humic.htm#start>).



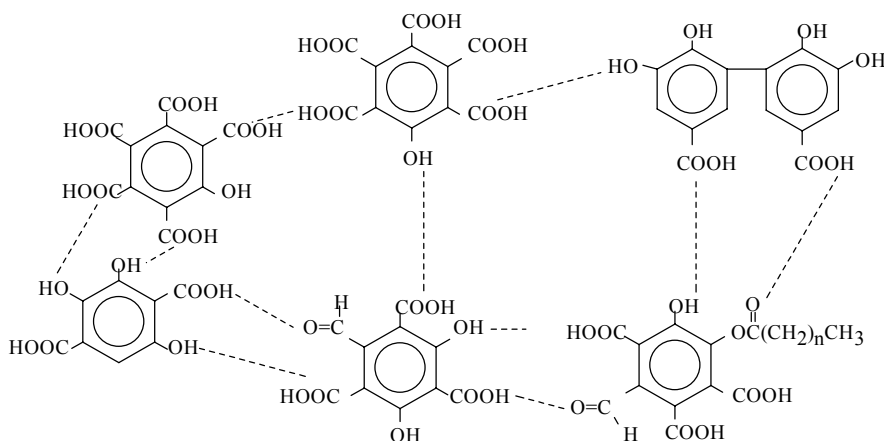
1.10. att. Humīnskābes makromolekula (pēc Schulden and Schnitzer, 1993).

Saskaņā ar mūsdienās dominējošajiem priekšstatiem, humusvielu molekulas veido polimēras dabas struktūrelementi, kuru galvenajā struktūrā ietilpst divas vai trīs hidroksilgrupas saturoši fenolu aromātiskie gredzeni ar $-O-$, $-CH_2-$, $-NH-$, $-N=$, $-S-$ u. c. grupu saitēm, kā arī slāpekļa savienojumi cikliskās formās un peptīdu ķēdēs. Šajā modelī (1.11. att.) N parādās visās struktūrās (Stevenson, 1982).

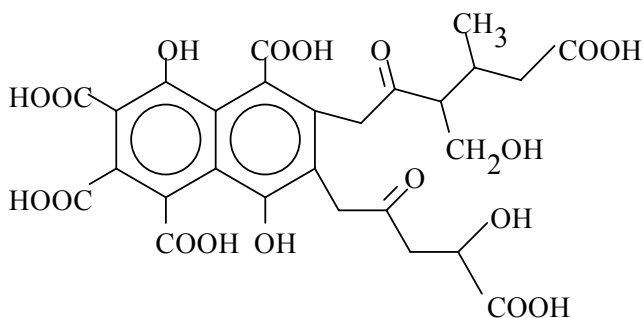


1.11. att. Humīnskābes hipotētiskā struktūra (Stevenson, 1982).

Pastāv uzskats, ka (Schnitzer and Khan, 1972) (1.12. att. A), FS molekulu veido fenol- un benzolkarbonskābes, kuras kopā satur ūdeņraža saites, veidojot stabilas polimēra struktūras. Savukārt J. Buffle (Buffle, 1977) (1.12. att. B) FS molekulas struktūrā saskata aromātiskos un alifātiskos komponentus, kas aizvietoti ar skābekli saturošām funkcionālām grupām.



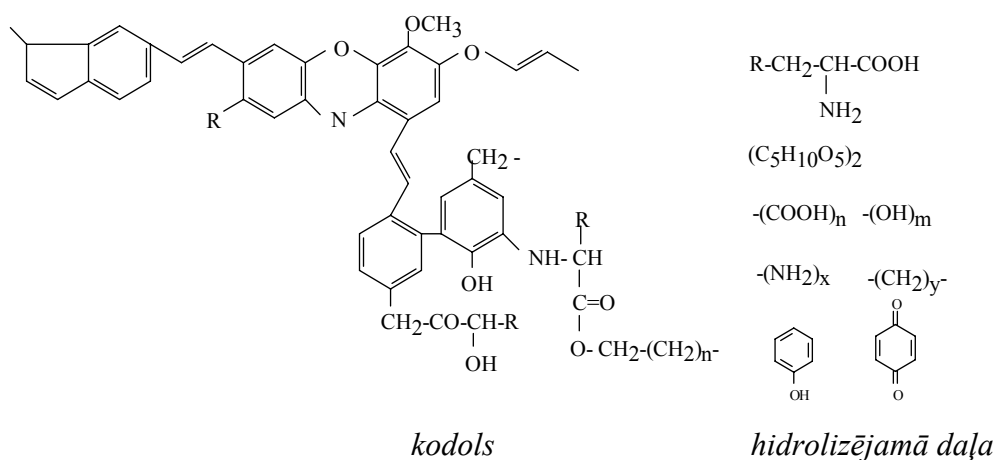
A



B

1.12. att. Fulvoskābes hipotētiskā struktūra : (A) Schnitzer & Kahn, 1972, (B) Buffle, 1977.

Fulvoskābes molekulai ir mazāk izteiktas aromātiskās struktūras nekā humīnskābes molekulai, jo tā satur mazāk C un vairāk H. Tādēļ FS ir vāji izteikts kodols (aromātisko ogļūdeņražu kodols) un tās vairāk satur alifātiskās sānu virknes (Орлов, 1990) (1.13. att.).



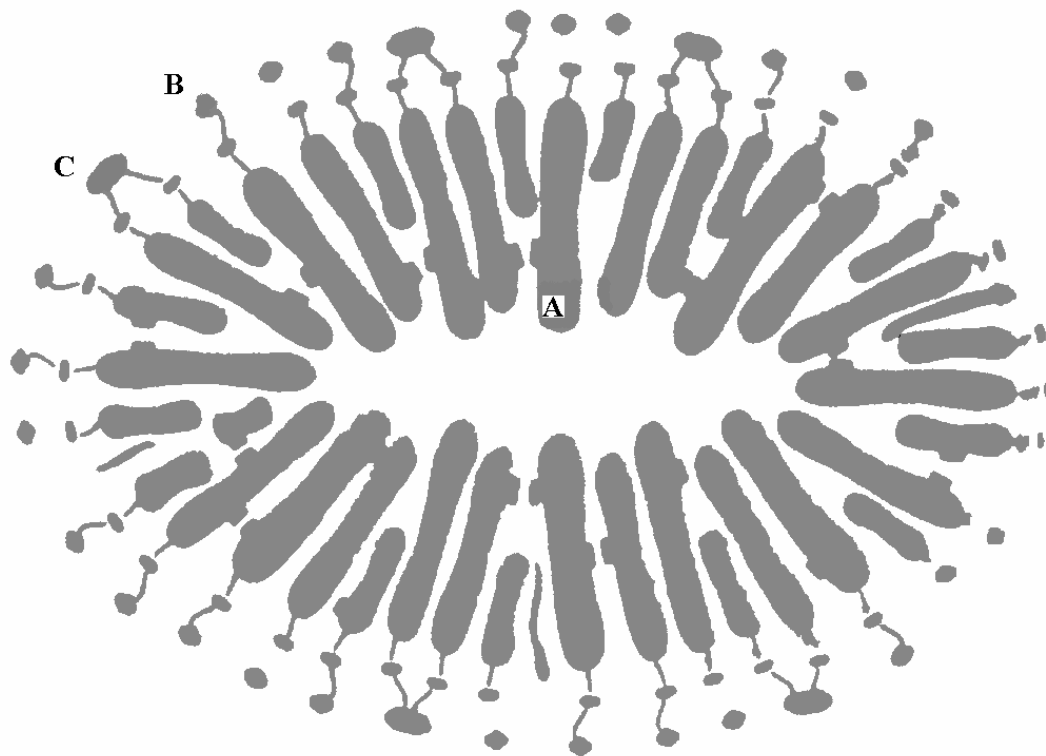
1.13. att. Humīnskābes hipotētiskā struktūra (Орлов, 1990).

Lai gan tiek piedāvāti daudz un atšķirīgi humīnskābju un fulvoskābju uzbūves modeļi, pētījumi par HV struktūru un īpašībām vēl nav izsmelti, jo neviens no esošajiem modeļiem pilnībā neatspoguļo humusvielu īpašības un esošie priekšstati par organiskās vielas humifikācijas gaitu un bioloģiskās degradācijas procesiem nespēj izskaidrot piedāvāto struktūru izveidošanos.

1.4. Humusvielu micelārā uzbūve

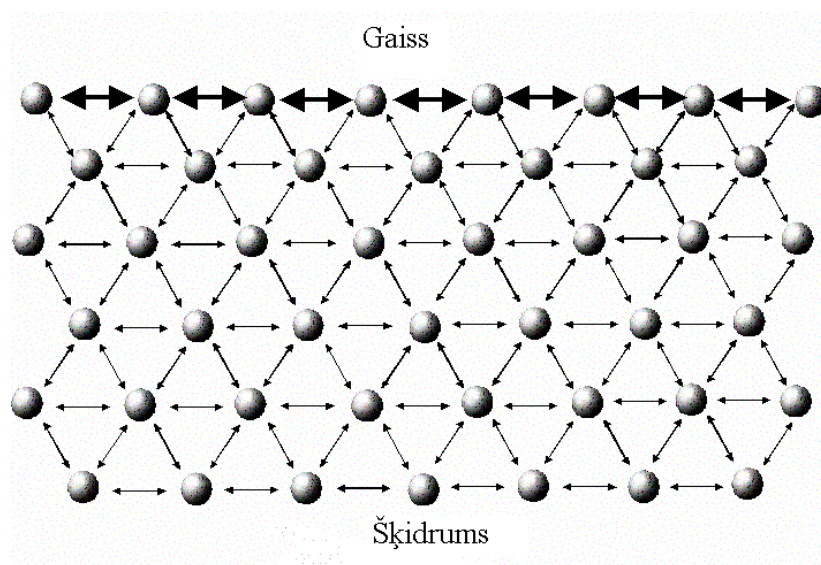
Attīstoties priekšstatiem par humusvielu uzbūvi, tos papildināja koncepcija, saskaņā ar kuru humusvielas tiek uzskatītas par micellu agregātiem (1.14. att.), respektīvi, dabas vidē humusvielas veido supramolekulārus agregātus, kas spēj ietekmēt ūdens virsmas spraigumu. Humusvielu amfifilā daba nosaka to, ka tās makromolekulā ir gan polārie, gan nepolārie reģioni. Humusvielu saturam ūdens šķīdumā pārsniedzot kritisko micellu koncentrāciju, veidojas agregāti, kuru iekšpusē atrodas hidrofobākas molekulu daļas (alifātiskās ķēdes, aromātiskās un poliaromātiskās struktūras), bet micellu virsmu veido humusvielu sastāvā esošās polārās grupas (karboksilgrupas un fenolu hidroksilgrupas) (Wandruszka, 2000).

Tieši kritiskā micellu koncentrācija ir viena no svarīgākajām virsmas aktivitāti raksturojošām īpašībām. Atšķirībā no sintētiskajām virsmas aktīvajām vielām un koncentrētiem HV šķīdumiem, atšķaidītiem HV šķīdumiem ir novērota micellu agregātu veidošanās, kuros nav izteiktas kritiskās micellu koncentrācijas (Engebretson and Wandruszka, 1994).



1.14. att. Humusvielu micellārās uzbūves shematiskais attēlojums: A – amfifīlā humusvielu molekula; B, C – ar humusvielām saistītie joni (Wershaw, 1990).

Tāpēc tiek uzskatīts, ka spontāna agregātu veidošanās var būt intramolekulāra (saistīta ar polimēru intramolekulāru izkārtošanu) vai intermolekulāra (saistīta ar vairāku polimēra molekulu mijiedarbību).



1.15. att. Micellu agregātu izkārtošanās uz ūdens – gaisa fāzes. (http://www.ksvinc.com/surface_tension1.htm).

Tas nozīmē, ka humusvielu molekula saliecas vai sagriežas spirālē, veidojot gredzenveida struktūras (Yates and Wandruszka, 1999). Ņemot vērā šīs atšķirības no sintētiskām virsmas aktīvajām vielām, humusvielu micellas pieņemts saukt arī par pseidomicellām (Wandruszka, 2000).

Pateicoties humusvielu amfifilajai dabai, un to spējai veidot micellas, tās vidē kalpo arī kā virsmas aktīvās vielas. Tieši humīnskābes un fulvoskābes ir nozīmīgas virsmas spraigumu ietekmējošās vielas ūdens vidē, kuru spēju samazināt virsmas spraigumu nosaka vielas hidrofobums. Pateicoties micellu polārajām un nepolārajām daļām, starp tām veidojas elektrostatiskā pievilkšanās, kas nodrošina to, ka molekulu agregāti spēj salipt viens ar otru (Gašparovic and Čosovič, 2003). Vielu hidrofobumu var aprakstīt, izmantojot tās šķīdības (sadalījuma) attiecību ūdenī un hidrofobā organiskā šķīdinātājā. Biežāk lietotie ir n-oktānols un polietilēnglikols (Zavarzina et al., 2002). Virsmas spraigumu samazina HV micellu izkārtosšanās uz ūdens – gaisa fāzes (*att. 1.15.*) tām savā starpā salīpot un sasniedzot kritisko micellu koncentrāciju. Pēc kritiskās micellu koncentrācijas sasniegšanas virsmas spraigums strauji samazinās līdz sasniedz plato un vairs nemainās (Gueltzoff and Rice, 1996).

Lai pierādītu HV micellāro uzbūvi, ir veikti daudzi pētījumi par HV spēju šķīdināt hidrofobas organiskās vielas (Chien, 1997; Wandruszka, 1998; Popov, 2000; Terashima et al., 2004; Sierra, 2005). Pētījumu rezultātā secināts, ka HV veidotie molekulu agregāti spēj izšķīdināt hidrofobas organiskās vielas, tāpat kā mākslīgi veidotās VAV. DDT, hlorēto benzolu šķīdība ūdens vidē ir tieši propocionāla HV koncentrācijai. Kaut gan HV ir heterogēns polielektrolīts, to ietekme uz DDT šķīdību, sasniedzot kritisko micellu koncentrāciju, ir tāda pati kā izmantojot nātrija dodecilsulfātu (Terashima et al., 2004). HV mijiedarbībā ar hidrofobām organiskajām vielām veidojas kompleksi, kas paaugstina to šķīdību ūdens vidē. Savukārt, humīnskābju un dažu slāpekli saturošu pesticīdu (amitrols, dikvats, parakvats) kompleksi ir ievērojami mazāk šķīstoši nekā izejvielas (Kļaviņš, 1993). Tieši spēja šķīdināt hidrofobas organiskās vielas vai padarīt tās mazšķīstošākas, nosaka humusvielu plašās pielietojšanas iespējas vides rekultivācijā.

Virsmas spraiguma mērījumi ir pierādījuši, ka humusvielas var izmantot kā virsmas aktīvās vielas, taču to spēja veidot molekulu agregātus un ietekmēt virsmas spraigumu ir atkarīga no dažādiem faktoriem: citu organisko vielu (gan zemmolekulāro, gan augstmolekulāro) un minerālu daļiņu klātbūtnes, humusvielu izcelsmes, vides pH, metālu jonu koncentrācijas, temperatūras u.c. (Wershaw, 1986; Wershaw, 1990). Ļoti liela ietekme uz humusvielu agregātiem un pseidomicellāro struktūru veidošanos ir metālu joniem, sevišķi daudzvērtīgajiem. Ja metālu jonu koncentrācija ir augsta, tie saistās ar humusvielu polārajos apgabalos esošajām karboksil- un fenolu hidroksilgrupām, paaugstinot HV hidrofobumu.

Tiek izjaukta HV micellārā struktūra, samazinot micellu hidrofilumu. Ja metālu joni ir ļoti nelielos daudzumos, tie tiek iekļauti HV molekulās, bet būtiskas izmaiņas nerada. Metālu jonu koncentrāciju intervālā no 0.1 līdz 1 mg/l, saistoties ar HV pseidomicellām metālu joni neizjauc to struktūru, bet samazinot hidrofilumu paaugstina hidrofobumu, kura intensitāte nosaka micellas spēju samazināt virsmas spraigumu (Yates and Wandruszka, 1999). Pievienojot metālu jonus, tie iesaistās kompleksu veidošanā un izmaina arī vides pH, tāpēc, veicot metālu ietekmes pētījumus uz HV micellām, parasti tiek iestādīta nemainīga pH vērtība, jo arī pH izmaiņas spēj ietekmēt virsmas spraigumu.

Šķīduma pH var ļoti būtiski ietekmēt HV micellu veidošanos. Micellārās struktūras ir viegli sagraujamas sārmu klātbūtnē, taču ļoti intensīvi veidojas skābākā vidē. Paaugstinoties pH vērtībām tiek neitralizētas karboksilgrupas, samazinot micellu hidrofilumu. Kad pH ir bāzisks (>7), lielākā daļa karboksilgrupu tiek neitralizētas un tiek izjaukta HV micellārā struktūra (Yates and Wandruszka, 1999).

Liela nozīme ir molekulas izmēram un līdz ar to arī funkcionālo grupu daudzumam. Mazākās molekulas intensīvāk reaģē ar šķīdumā esošajām vielām, līdz ar to samazinot HV spēju saglabāt izteiktu amfifilu dabu (Yates and Wandruszka, 1999). Mazāka molekulmasa ir fulvoskābēm, svārstoties no 500 līdz 5000 daltoniem (Da), savukārt, humīnskābju molekulmasa ir virs 5000 Da, un var sasniegt pat 1 000 000 Da (Kļaviņš, 1998).

Pseidomicellu veidošanās un izkārtošanās uz ūdens virsmas ir kinētisks process. Virsmas spraigums sākumā ir nemainīgs, kamēr notiek micellu veidošanās. Būtiskas virsmas spraiguma izmaiņas notiek pēc 60 minūtēm, kad virsmas spraigums sāk samazināties. Pēc 90 minūtēm tiek sasniegts plato, kad micellas ir izkārtojušās uz šķīduma virsmas (Kawahigashi et al., 1997). Tomēr virsmas spraiguma krišanās turpinās, jo micellas savā starpā salīp un veido supramolekulārus agregātus. Virsmas spraiguma izmaiņas līdzsvaru sasniedz pēc aptuveni 36 stundām (Terashima et al., 2004).

Humusvielu micellāro dabu apliecinājuši daudzi pētījumi (Guetzloff and Rice, 1994; Yates and Wandruszka, 1999; Conte and Piccolo, 1999; Terashima et al., 2004), taču pastāv tikai daži pētījumi par HV īpašībām, kas nosaka to spēju izmainīt virsmas spraigumu.

2. MATERIĀLI UN METODEDES

2.1. Izmantotie materiāli

Darba izstrādē tika izmantotas no Latvijas augsnes, kūdras un ūdeņiem saskaņā ar standartizētām metodēm (Tan, 2005) izdalītas humusvielas, kā arī rūpnieciski ražotu humusvielu paraugi un humusvielas, kuras iegūtas modificējot firmas „Tehum” (Čehija) humīnskābes (Kļaviņš, 2006). Izmantoto humīnskābju (HA) un fulvoskābju (FA) preparāti (2.1. tabula) tika sekojoši apzīmēti.

2.1. tabula

Izmantoto humusvielu nosaukumi, iegūšanas apstākļi un darbā izmantotie apzīmējumi

Humusvielu šifrs	Humusviela
HA – Mod – 1	HA – Rūp – 1 modificēta ar 1,3 propānsultonu pie 80 ⁰ C 4 stundas
HA – Mod – 2	HA – Rūp – 1 modificēta ar 1,3 propānsultonu pie 80 ⁰ C 6 stundas
HA – Mod – 3	HA – Rūp – 1 modificēta ar 1,3 propānsultonu pie 80 ⁰ C 12 stundas
HA – Mod – 4	HA – Rūp – 1 modificēta ar 1,3 propānsultonu pie 20 ⁰ C 4 stundas
HA – Mod – 5	HA – Rūp – 1 modificēta ar 1-hlor-2,3-epoksipropānu un trimetilamīnu
HA – Mod – 6	HA – Rūp – 1 modificēta ar 2,3-epoksipropanolu pie 60 ⁰ C
HA – Mod – 7	HA – Rūp – 1 modificēta ar 2,3-epoksipropanolu pie 20 ⁰ C
HA – Mod – 8	HA – Rūp – 1 modificēta ar 2,3-epoksipropanolu hidrolizējot atlikumu pie 60 ⁰ C
HA – Mod – 9	HA – Rūp – 1 modificēta ar sulfoatlikumiem
HA – Mod – 10	HA – Rūp – 1 modificēta ar nitrogrupām
HA – Rūp - 1	HA – Tehum (Čehijas Republika)
HA – Rūp - 2	HA – Aldrich (ASV)
HA – Rūp – 3	Lignohumāts (RET, Krievijas Federācija)
FA – Rūp – 4	Fulvoskābe (Meksika)
HA – Sint – 1	Sintētiskā HA iegūta no tanīna
HA – Sint - 2	Sintētiskā HA iegūta no rezorcīna
HA – Dab – 1	HA - Augsnes (Tipiskais podzols (mežs) O, Ah, E horizonts)
HA – Dab – 2	HA - Augsnes (Trūdainā glejotā augsne (pļava) Ap horizonts)
HA – Dab – 3	HA - Augsnes (Velēnu podzolaugsne (pļava) Ap horizonts)
HA – Dab – 4	HA – Ūdens (Daugava)
HA – Dab – 5	HA – Kūdras (Olaines purvs)
HA – Dab – 6	HA – Nogulumu (Spīgu purva sapropelis)
HA – Dab – 7	HA – Kūdras (Līvānu purvs)
HA – Dab – 8	HA – Kūdras (Ķemeru purvs)
HA – Dab – 9	HA – Komposta (komposta augsne)
HA – Dab – 10	HA – Notekūdeņu dūņu (Daugavgrīvas bioloģiskās attīrīšanas iekārtas)

Lai raksturotu tikko veidojušās HV, bakalaura darba izstrādes gaitā humīnskābes tika izdalītas no Rīgas attīrīšanas iekārtu dūņām un dārza komposta. Izdalīšana tika veikta substrātu (1 kg) aplejot ar 0,01 N NaOH un izturot 7 dienas. Sārma šķīdumu, kurā bija

izšķīdušas HV, dekantēja un ar koncentrētu HCl paskābināja, lai izgulsnētu humīnskābes. Paskābināto šķīdumu filtrēja, un uz filtrpapīra esošās humīnskābes tika skalotas ar demineralizētu ūdeni līdz pH 7. Pēc tam tās tika izžāvētas.

Bakalaura darba izstrādes gaitā tika izmantotas sekojošas vielas:

Sālsskābe	Amonija sulfāts
Antrahinons	Nātrija hlorīds
Nātrija hidroksīds	Magnija nitrāts
Hroma hlorīds	Dihlormetāns
Polietilēnglikols (20000)	Kalcija hlorīds
Nātrija hidroģēnkarbonāts	Heksametilēndiamīns
Skābeņskābe	Silikagēls
Glutāraldehīds	Etiķskābe
N-etil-N'(3-dimetilaminopropil) karbodiimīda hidrohlorīds	

2.2. Izmantotā aparatūra

Tensiometer Krüss K6 virsmas spraiguma mērītājs

Wifug Labor-M centrifūga

Labasco VF2 vibromaisītājs

Gallenkamp Plus II Oven žāvskapis

Hach DR/2000 spektrofotometrs

Hanna pH 213 pH metrs

Hanna conductivity meter HI9932 konduktometrs

Ohaus (AS200) analītiskie sviri

Thermospectronic Helios γ UV spektrometrs

Infrasarkanā starojuma spektrofotometrs Nicolet AVATAR 330 FT-IR

Elementu analizators Carlo Erba Elemental Analyser EA-1108

Biosan PSU-20 krafītājs

Biosan Magnetic stirrer MSH 300 plītiņa (maisītājs)

Asylum research MFP-3D-BIO™ atomspēku mikroskops

2.3. Virsmas spraiguma noteikšana

1. Virsmas spraiguma noteikšana atkarībā no humusvielu koncentrācijas.

Izmantotie materiāli:

NaOH, humīnskābes un fulvoskābe (2.1. tabula).

Izmantotās iekārtas:

laboratorijas stikla trauki, analītiskie svāri (Ohaus (AS200)), virsmas spraiguma mēritājs – Krüss K6.

Pielietošanas metode:

- darbā tika izmantoti humusvielu paraugi, kurus izšķīdināja 0,025 N NaOH šķīdumā, kuru pagatavoja izšķīdinot 1,0 g NaOH 1 l demineralizēta ūdens;
- darba gaitā tika pagatavoti dažādu koncentrāciju HV šķīdumi (50, 100, 150, 250, 300, 350, 400, 500, 650, 750, 1000 mg/l);
- pagatavotie humusvielu šķīdumi tika ielieti stikla glāzītēs un izturēti 90 min;
- šķīdumiem tika mērīts virsmas spraigums (mērījumus katram paraugam atkārtot 3 reizes), iemērcot tajos platīna gredzenu (19 mm diametrā) (pirms tam to noskalojot spirtā un nodedzinot ar gāzes degli), un velkot ārā tika nomērīts atrašanās spēks (mN/m).

2. Virsmas spraiguma noteikšana HV šķīdumiem izmantojot atšķirīgas pH vērtības.

Izmantotie materiāli:

NaOH, HCl, NaCl, humīnskābes: HA–Mod–6; HA–Mod–9; HA–Dab–3; HA–Dab–7.

Izmantotās iekārtas:

laboratorijas stikla trauki, analītiskie svāri (Ohaus (AS200)), virsmas spraiguma mēritājs – Krüss K6, Hanna pH 213 pH metrs.

Pielietošanas metode:

- darbā tika izmantoti humusvielu paraugi, kurus izšķīdināja 0,05 M NaCl šķīdumā, kuru pagatavoja izšķīdinot 2,9221 g NaCl 1 l demineralizēta ūdens;
- darba gaitā tika pagatavots HV šķīdums ar koncentrāciju 100 mg/l;
- pagatavotajiem humusvielu šķīdumiem tika iestādītas dažādas pH vērtības (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10), tos paskābinot ar 6 M HCl vai pasārminot ar 0,1 N NaOH;
- šķīdumiem tika mērīts virsmas spraigums (mērījumus katram paraugam atkārtot 3 reizes), iemērcot tajos platīna gredzenu (19 mm diametrā) (pirms tam to noskalojot spirtā un nodedzinot ar gāzes degli), un velkot ārā tika nomērīts atrašanās spēks (mN/m).

3. Virsmas spraiguma noteikšana HV šķīdumiem izmantojot dažādas NaCl koncentrācijas.

Izmantotie materiāli:

NaCl, humīnskābes: HA – Mod – 9; HA – Dab – 3.

Izmantotās iekārtas:

laboratorijas stikla trauki, analītiskie svāri (Ohaus (AS200)), virsmas spraiguma mēritājs – Krüss K6, Hanna pH 213 pH metrs.

Pielietošanas metode:

- darbā tika izmantoti humusvielu paraugi, kurus izšķīdināja dažādu koncentrāciju (0,05 M; 0,2 M; 0,5 M) NaCl šķīdumā, kurus pagatavoja izšķīdinot attiecīgi 2,9221 g; 11,6885 g; 29,2213 g NaCl 1 l demineralizēta ūdens;
- darba gaitā tika pagatavoti dažādu koncentrāciju HV šķīdumi (50, 100, 150, 250, 300, 350, 400, 500, 650, 750, 1000 mg/l);
- pagatavotie humusvielu šķīdumi tika ielieti stikla glāzītēs un noturēti 90 min;
- šķīdumiem tika mērīts virsmas spraigums (mērījumus katram paraugam atkārtojot 3 reizes), iemērcot tajos plātna gredzenu (19 mm diametrā) (pirms tam to noskalojot spirtā un nodedzinot ar gāzes degli), un velkot ārā tika nomērīts atrašanās spēks (mN/m).

4. Virsmas spraiguma izmaiņu noteikšana HV šķīdumiem atkarībā no izturēšanas laika.

Izmantotie materiāli:

NaOH, humīnskābes: HA – Mod – 9; HA – Dab – 3; HA – Dab – 7.

Izmantotās iekārtas:

laboratorijas stikla trauki, analītiskie svāri (Ohaus (AS200)), virsmas spraiguma mēritājs – Krüss K6.

Pielietošanas metode:

- darbā tika izmantoti humusvielu paraugi ar koncentrāciju 250 mg/l, kuri tika pagatavoti HV izšķīdinot 0,025 N NaOH šķīdumā;
- pagatavotajiem humusvielu šķīdumiem tika mērīts virsmas spraigums ar noteiktu laika intervālu (10 un 30 min).

5. Virsmas spraiguma izmaiņu noteikšana pievienojot metālu jonus.

Izmantotie materiāli:

CrCl₃ · 6H₂O, Mg(NO₃) · 6H₂O, CaCl₂, NaCl, humīnskābes: HA – Mod – 9; HA – Rūp - 2; HA – Dab – 3.

Izmantotās iekārtas:

laboratorijas stikla trauki, analītiskie svāri (Ohaus (AS200)), Hanna pH 213 pH metrs, virsmas spraiguma mēritājs –Tensiometer Krüss K6.

Pielietošanas metode:

- darbā tika izmantoti humusvielu paraugi, kurus izšķīdināja dažādu koncentrāciju (0,01; 0,005; 0,001; 0,0005; 0,0001; 0,00005; 0,00001M) metālu sāļu šķīdumos, kurus

pagatavoja izšķīdinot $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 demineralizētā ūdenī līdz dotajai koncentrācijai;

- darba gaitā tika pagatavoti HV šķīdumi ar koncentrāciju 100 mg/l, kurus paskābināja ar 6 M HCl līdz pH 6;
- metālu sāļu un HV šķīdumi tika sajaukti attiecībās 50:50;
- pagatavotie šķīdumi tika ielieti stikla glāzītēs un noturēti 90 min;
- šķīdumiem tika mērīts virsmas spraigums (mērījumus katram paraugam atkārtojot 3 reizes), iemērcot tajos platīna gredzenu (19 mm diametrā) (pirms tam to noskalojot spirtā un nodedzinot ar gāzes degli), un velkot ārā tika nomērīts atrašanās spēks (mN/m).

6. Virsmas spraiguma izmaiņu noteikšana pievienojot heksametilēndiamīnu.

Izmantotie materiāli:

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$, humīnskābe: HA – Dab – 3.

Izmantotās iekārtas:

laboratorijas stikla trauki, analītiskie svāri (Ohaus (AS200)), virsmas spraiguma mērītājs – Krüss K6.

Pielietošanas metode:

- darbā tika izmantots 0,001 M $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$, kuru ieguva izšķīdinot 0,1162 g $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$ 1 l demineralizēta ūdens;
- darba gaitā tika pagatavoti dažādu koncentrāciju HA – Dab – 3 šķīdumi (50, 100, 150, 250, 300, 350, 400, 500, 650, 750, 850 mg/l), kurus pagatavoja izmantojot 0,001 M $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$;
- pagatavotie humusvielu šķīdumi tika ielieti stikla glāzītēs un noturēti 90 min;
- šķīdumiem tika mērīts virsmas spraigums (mērījumus katram paraugam atkārtojot 3 reizes), iemērcot tajos platīna gredzenu (19 mm diametrā) (pirms tam to noskalojot spirtā un nodedzinot ar gāzes degli), un velkot ārā tika nomērīts atrašanās spēks (mN/m).

7. Virsmas spraiguma izmaiņu noteikšana HV šķīdumam pievienojot heksametilēndiamīnu un N-etil-N'(3-dimetilaminopropil) karbodiimīda hidrohlorīdu.

Izmantotie materiāli:

Heksametilēndiamīns, N-etil-N'(3-dimetilaminopropil) karbodiimīda hidrohlorīds, humīnskābe: HA – Rūp – 2

Izmantotās iekārtas:

laboratorijas stikla trauki, analītiskie svāri (Ohaus (AS200)), virsmas spraiguma mērītājs – Krüss K6, Biosan Magnetic stirrer MSH 300 plītiņa (maisītājs).

Pielietošanas metode:

- darbā tika pagatavots šķīdums 1 g HA – Rūp – 2 izšķīdinot 100 ml 0,001 N NaOH šķīdumā;
- humusvielu šķīdumam tika pievienoti 1,16 g (0,1 mol) heksametilēndiamīna un 2,8934 g (0,01 mol) N-etil-n(3-dimetil-aminopropil)-karbodiimīda hydrochloride;
- pagatavoto šķīdumu istabas temperatūrā maisīja 6 stundas;
- darba gaitā tika pagatavoti dažādu koncentrāciju HA – Rūp – 2 šķīdumi (50, 100, 150, 250, 300, 350, 400, 500, 650, 750, 1000 mg/l), kurus pagatavoja izmantojot 0,001 N NaOH;
- pagatavotie humusvielu šķīdumi tika ielieti stikla glāzītēs un noturēti 90 min;
- šķīdumiem tika mērīts virsmas spraigums (mērījumus katram paraugam atkārtotot 3 reizes), iemērcot tajos platīna gredzenu (19 mm diametrā) (pirms tam to noskalojot spirtā un nodedzinot ar gāzes degli), un velkot ārā tika nomērīts atrašanās spēks (mN/m).

8. Virsmas spraiguma izmaiņu noteikšana HV šķīdumam pievienojot glutāraldehīdu.

Izmantotie materiāli:

Glutāraldehīds, humīnskābe: HA – Rūp – 2

Izmantotās iekārtas:

laboratorijas stikla trauki, analītiskie svāri (Ohaus (AS200)), virsmas spraiguma mērītājs – Krüss K6, Biosan Magnetic stirrer MSH 300 plītiņa (maisītājs).

Pielietošanas metode:

- darbā tika pagatavots šķīdums 1 g HA – Rūp – 2 izšķīdinot 100 ml 0,001 N NaOH šķīdumā;
- humusvielu šķīdumam tika pievienoti 3,92 ml (0,01 mol) glutāraldehīda;
- pagatavoto šķīdumu istabas temperatūrā maisīja 3 stundas;
- darba gaitā tika pagatavoti dažādu koncentrāciju HA – Rūp – 2 šķīdumi (50, 100, 150, 250, 300, 350, 400, 500, 650, 750, 1000 mg/l), kurus pagatavoja izmantojot 0,001 N NaOH;
- pagatavotie humusvielu šķīdumi tika ielieti stikla glāzītēs un noturēti 90 min;
- šķīdumiem tika mērīts virsmas spraigums (mērījumus katram paraugam atkārtotot 3 reizes), iemērcot tajos platīna gredzenu (19 mm diametrā) (pirms tam to noskalojot spirtā un nodedzinot ar gāzes degli), un velkot ārā tika nomērīts atrašanās spēks (mN/m).

9. Virsmas spraiguma izmaiņu noteikšana HV šķīdumam pievienojot skābeņskābi un etiķskābi.

Izmantotie materiāli:

Skābeņskābe, etiķskābe, NaOH, humīnskābes HA – Dab – 3, HA – Dab – 7.

Izmantotās iekārtas:

laboratorijas stikla trauki, analītiskie svāri (Ohaus (AS200)), virsmas spraiguma mēritājs – Tensiometer Krüss K6.

Pielietošanas metode:

- darba gaitā tika pagatavots humusvielu šķīdums ar koncentrāciju 500 mg/l;
- tika pagatavoti 0,02 M etiķskābes un skābeņskābes šķīdumi;
- etiķskābes, skābeņskābes un humusvielu šķīdumi tika sajaukti attiecības 50:50;
- pagatavotie šķīdumi tika pasārmināti ar 5 M NaOH šķīdumu līdz pH 6;
- šķīdumi tika ielieti stikla glāzītēs un noturēti 90 min;
- šķīdumiem tika mērīts virsmas spraigums (mērījumus katram paraugam atkārtojot 3 reizes), iemērcot tajos plātna gredzenu (19 mm diametrā) (pirms tam to noskalojot spirtā un nodedzinot ar gāzes degli), un velkot ārā tika nomērīts atraušanās spēks (mN/m).

2.4. Humusvielu aromātisko struktūru kvantitatīvā daudzuma noteikšana izmantojot – sorbcijas attiecības E_4/E_6

Izmantotie materiāli:

NaOH, humīnskābes un fulvoskābe (2.1. tabula).

Izmantotās iekārtas:

laboratorijas stikla trauki, analītiskie svāri (Ohaus (AS200)), Hach DR/2000 spektrofotometrs.

Pielietošanas metode:

- darbā tika izmantoti humusvielu paraugi, kurus izšķīdināja 0,025 N NaOH šķīdumā, kuru pagatavoja izšķīdinot 1,0 g NaOH 1 l demineralizēta ūdens;
- humusvielu paraugiem tika mērīta sorbcija ar spektrofotometru pie viļņu garuma 465 nm un 665 nm;
- sorbciju attiecība E_4/E_6 tika iegūta dalot sorbciju pie 465 nm ar sorbciju pie 665 nm.

2.5. Humusvielu hidrofobuma noteikšana izmantojot polietilēnglikola – ūdens sadalījuma koeficientu $K_{PEG/W}$

Izmantotie materiāli:

Polietilēnglikols (20000), amonija sulfāts, nātrija hidroģēnkarbonāts, humīnskābes un fulvoskābe (2.1. tab.).

Izmantotās iekārtas:

laboratorijas stikla trauki, analītiskie svāri (Ohaus (AS200)), Labasco VF2 vibromaisītājs, Wifug Labor-M centrifūga, Hach DR/2000 spektrofotometrs.

Pielietošanas metode:

- darbā tika izmantoti humusvielu paraugi, kurus izšķīdināja 0,05 N NaOH šķīdumā, kuru pagatavoja izšķīdinot 2,0 g NaOH 1 l demineralizēta ūdens. Tika pagatavots 30% $(NH_4)_2SO_4$, un 30% Polietilēnglikols (20000), izšķīdinot 30 g vielas 100 ml demineralizēta ūdens;
- mēģenē sajauc 2 ml humusvielu šķīdumu ar 2 ml 30% $(NH_4)_2SO_4$ un 2 ml 30% Polietilēnglikolu (20000);
- mēģenes ar paraugiem tika 1 min kratītas ar vibromaisītāju un 10 min apstrādātas ar centrifūgu, lai atdalītu fāzes;
- no katras fāzes (augšējās un apakšējās) ar pipeti tika noņemts 1 ml, kuru atšķaidīja ar 9 ml 0,01 N $NaHCO_3$;
- atšķaidītajiem paraugiem tika mērīta sorbcija ar spektrofotometru pie viļņu garuma 465 nm;
- $K_{PEG/W}$ sadalījuma koeficients tika iegūts dalot augšējās fāzes sorbciju (Polietilēnglikols (20000)) pie 465 nm ar apakšējās fāzes sorbciju pie 465 nm - $K_{PEG/W} = \text{augšas fāze/apakšas fāze}$.

2.6. Kritiskās micellu koncentrācijas noteikšana

Izmantotie materiāli:

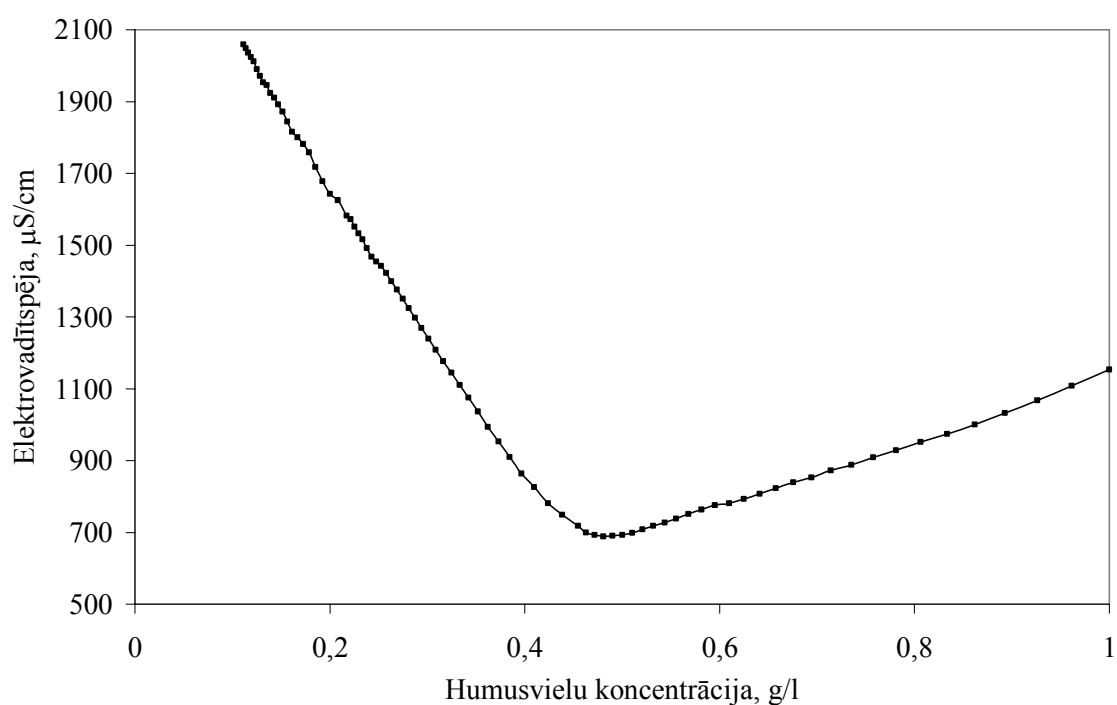
$NaHCO_3$, HCl, humīnskābes un fulvoskābe (2.1. tabula).

Izmantotās iekārtas:

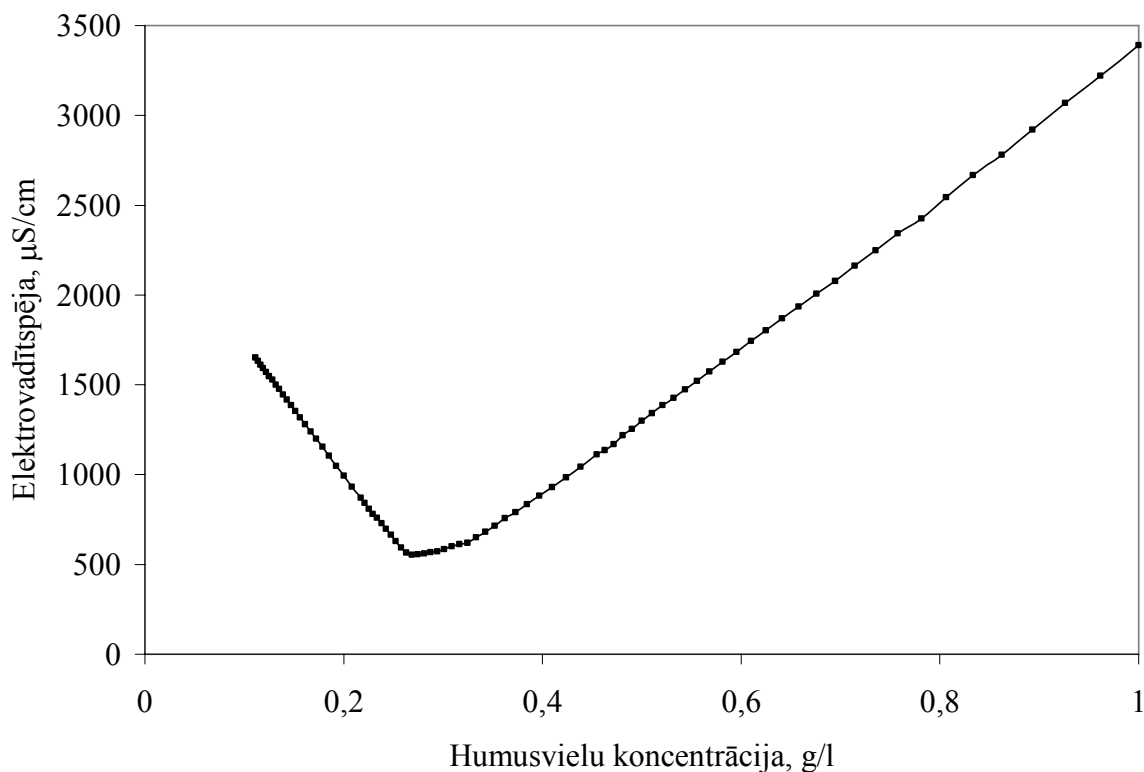
laboratorijas stikla trauki, analītiskie svāri (Ohaus (AS200)), Hanna pH 213 pH metrs, Hanna conductivity meter HI9932 konduktometrs.

Pielietošanas metode:

- darbā tika izmantoti humusvielu paraugi (1 g/l), kurus izšķīdināja 0,1 N NaHCO₃ šķīdumā, kuru pagatavoja izšķīdinot 8,4 g vielas 1 l demineralizēta ūdens un HCl (0,006 mol/l, pH 2,30);
- humusvielu paraugi tika titrēti ar HCl, pievienojot to nelielās porcijās (10 ml) līdz HV koncentrācijai 0,004 g/l;
- pēc titranta pievienošanas tika noteikta šķīduma elektrovadītspēja;
- kritiskā micellu koncentrācija tika noteikta grafiski kā līknes lūzumpunkts (2.1., 2.2. att.), uz abscisu ass atliekot humusvielu koncentrāciju (g/l), bet uz oordinātu ass – elektrovadītspēju (μS/cm).



2.1. att. Nitrētās humīnskābes (HA – Mod – 10) līkne kritiskās micellu koncentrācijas noteikšanai.



2.2. att. Notekūdeņu dūņu humīnskābes (HA – Dab – 10) līkne kritiskās micellu koncentrācijas noteikšanai.

2.7. Virsmas spraiguma maiņas gradienta, Gibsa absorbcijas aprēķināšana

Virsmas spraiguma maiņas gradients - $\Delta\gamma/\Delta C$ ir humusvielu virsmas spraiguma izmaiņas (mN/m) attiecībā pret izšķīdušā oglekļa daudzumu (mg HV/l).

Pielietošanas metode:

- darbā tika izmantoti virsmas spraiguma izmaiņu dati (mN/m) humusvielu koncentrāciju intervālā 150 – 250 mg/l;
- virsmas spraiguma izmaiņu vērtība ($\Delta\gamma$) tika izdalīta ar organiskā oglekļa koncentrācijas izmaiņām (ΔC) (Anderson et al., 1995).

Gibsa absorbcija Γ (mol/cm²) ir ūdens – gaisa kontaktvirsmas vērtība, kas apraksta humusvielu molekulu daudzumu uz ūdens – gaisa kontaktvirsmas. Gibsa absorbcija tiek aprēķināta pēc formulas:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \times \frac{d\gamma}{d \ln C}$$

kur, R ir universālā gāzu konstante, T – absolūtā temperatūra, γ - humusvielu šķīduma virsmas spraigums un C – humusvielu koncentrācija (Kawahigashi et al., 1997).

2.8. Infrasarkanā un UV spektru analīze

Infrasarkanā spektru analīzē izmantotie materiāli:

Humīnskābes un fulvoskābe (1. tab.), KBr tabletes

Izmantotās iekārtas:

infrasarkanā starojuma spektrofotometrs Nicolet AVATAR 330 FT-IR

Pielietošanas metode:

- darbā tika izmantoti humusvielu paraugu infaraskanie spektri, no kuriem nolasīja vērtības pie viļņu skaitļa 3400, 2900, 1600, 1000;
- tika noteiktas infrasarkanā spektru caurlaidību attiecības T_{3400}/T_{2900} , T_{3400}/T_{1600} , T_{1600}/T_{1000} .

UV spektru analīzē izmantotie materiāli:

NaHCO_3 , humīnskābes un fulvoskābe (1. tab.)

Izmantotās iekārtas:

Thermospectronic Helios γ UV spektrometrs

Pielietošanas metode:

- darbā tika izmantoti humusvielu paraugi, kurus izšķīdināja 0,1 N NaHCO_3 šķīdumā, kuru pagatavoja izšķīdinot 8,4 g vielas 1 l demineralizēta ūdens;
- tika noteikta UV spektra intensitāte 200 – 800 nm intervālā attiecībā pret demineralizētu ūdeni.

2.9. Elementu attiecību noteikšana

Izmantotie materiāli:

Humīnskābes un fulvoskābe (1. tab.)

Izmantotās iekārtas:

elementu analizators Carlo Erba Elemental Analyser EA-1108

Pielietošanas metode:

- humusvielu paraugiem tika noteikts elementu sastāvs C, H, N;
- darbā tika izteiktas elementu attiecības H/C, kas ļauj raksturot alifātiskās struktūras humusvielās, un O/C – aromātiskās struktūras;

- elementu attiecības tika aprēķinātas: $O/C = (M_C * O \%)/(M_O * C \%)$ un $H/C = (M_C * H \%)/(M_H * C \%)$, kur M ir elementa molmasa.

2.10. Humusvielu spēja ietekmēt hidrofobu organisko vielu šķīdību

Izmantotie materiāli:

Antrahinons, dihlormetāns, silikagēls, NaHCO₃, humīnskābes: HA – Mod – 1, HA – Mod – 4, HA – Mod – 6, HA – Mod – 9, HA – Mod – 10, HA – Dab – 1, HA – Dab – 4, HA – Dab – 5, HA – Dab – 8, HA – Dab – 9, HA – Dab – 10.

Izmantotās iekārtas:

laboratorijas stikla trauki, analītiskie svāri (Ohaus (AS200)), Thermospectronic Helios γ UV spektrometrs, Biosan PSU-20 kratītājs.

Pielietošanas metode dažādu HV spējai palielināt antrahinona šķīdību:

- darbā tika izmantoti humusvielu paraugi (2 g/l), kurus izšķīdināja 0,01 M NaHCO₃ šķīdumā;
- pagatavoto HV šķīdumiem (20 ml) pievienoja 0,01 g antrahinonu;
- šķīdumus ievietoja kratītājā uz 12 stundām un pēc tam nofiltrēja;
- šķīdumus ekstrahēja 2 reizes ar 10 ml dihlormetāna un ekstraktu atdalīja ar dalītājpiļtuvi;
- dihlormetāna šķīdumu ar tajā izšķīdušo antrahinonu filtrēja caur 1 g silikagēla, kas bija ievietots stikla kolonnā;
- nofiltrētajiem šķīdumiem ar Thermospectronic Helios γ UV spektrometru tika mērīta sorbcija pie 280 nm.

Pielietošanas metode HV spējai palielināt antrahinona šķīdību atkarībā no tās koncentrācijas:

- darba gaitā tika pagatavoti dažādu koncentrāciju HV šķīdumi (50, 250, 500, 1000, 2500, 5000, 7500 mg/l);
- pagatavoto HV šķīdumiem (20 ml) pievienoja 0,01 g antrahinonu;
- šķīdumus ievietoja kratītājā uz 12 stundām un pēc tam nofiltrēja;
- šķīdumus ekstrahēja 2 reizes ar 10 ml dihlormetāna un ekstraktu atdalīja ar dalītājpiļtuvi;
- dihlormetāna šķīdumu ar tajā izšķīdušo antrahinonu filtrēja caur 1 g silikagēla, kas bija ievietots stikla kolonnā;

- nofiltrētajiem šķīdumiem ar Thermospectronic Helios γ UV spektrometru tika mērīta sorbcija pie 280 nm.

2.11. Molekulu agregātu attēlu uzņemšana ar atomspēku mikroskopu

Izmantotie materiāli:

HCl, humīnskābes – HA – Dab- 4, HA – Dab - 6 un HA – Mod – 10.

Izmantotās iekārtas:

Asylum research MFP-3D-BIO™ atomspēku mikroskops, stikla priekšmetstikliņi.

Pielietošanas metode:

- darbā tika izmantoti humusvielu paraugi, kurus ar 6 N HCl izgulsnēja uz stikla priekšmetstikliņa un izžāvēja;
- priekšmetstikliņu ievietoja mikroskopa platformā - Olympus FV1000;
- parauga virsmai ar konsoles palīdzību tika pievirzīta adatiņa, kuras virsmas ir pārklāta ar Si_3N_4 , ar kuru tika skenēta parauga virsma;
- skenējot tika iegūti humusvielu molekulu divdimensiju un trīsdimensiju attēli.

3. REZULTĀTI UN TO APSPRIEŠANA

3.1. Pētījumā izmantotās humusvielas un to spējas ietekmēt virsmas spraigumu

Lai pierādītu iespējamo humusvielu micelāro uzbūvi un to spēju ietekmēt virsmas spraigumu tāpat kā sintētiskajām virsmas aktīvajām vielām, nepieciešams pētīt humusvielu spēju izmainīt to šķīdumu virsmas spraigumu. Humusvielu spēju ietekmēt virsmas spraigumu nosaka to amfifilā daba, kā arī tieksme akumulēties uz ūdens - gaisa robežvirsmas (Wershaw, 1993; Engebretson and Wandruszka, 1994; Engebretson and Wandruszka, 1996; Yates and Wandruszka, 1999). Lai noteiktu humusvielu spēju izmainīt virsmas spraigumu atkarībā no to izcelsmes, tika izmantotas humusvielas, kuras ir izdalītas no augsnes, kūdras un ūdeņiem, kā arī rūpnieciski ražotas, sintētiskas un modificētas humusvielas.

Humusvielas (2.1. tabula) raksturotas, pētot to spektrālās īpašības (3.3., 3.4., 3.5., 3.6. att.), elementsastāvu (3.1. tabula), funkcionālo grupu sastāvu, sorbcijas attiecību 465/665 nm (E_4/E_6), kā arī to īpašības tika padziļināti pētītas nosakot to hidrofobumu.

3.1. tabula

Humusvielu elementsastāvs

Humusviela	C, %	H, %	N, %	O, %
HA – Mod – 5	46,1	4,4	5,6	43,8
HA – Mod – 10	29,1	2,1	6,2	62,5
HA – Rūp - 1	60,7	3,7	1,5	34,1
HA – Rūp - 2	49,9	4,7	2,3	43,1
HA – Rūp – 3	32,3	2,8	0,5	64,3
FA – Rūp – 4	38,7	4,5	4,7	52,1
HA – Sint – 1	42,0	3,3	0,4	54,2
HA – Sint - 2	71,1	7	0	21,9
HA – Dab – 1	53,8	5,5	3,0	37,7
HA – Dab – 2	45,4	4,3	3,3	46,9
HA – Dab – 3	39,1	4,3	3,4	53,2
HA – Dab – 4	23,2	2,2	0,6	73,9
HA – Dab – 5	49,1	4,7	2,8	43,3
HA – Dab – 6	42,1	4,6	3,5	49,7
HA – Dab – 7	50,9	4,8	3,3	40,8
HA – Dab – 8	52,3	4,7	1,9	41,0
HA – Dab – 9	46,3	4,2	3,4	46,1
HA – Dab – 10	52,7	6,8	6,5	33,9

Humusvielu hidrofobumu var aprakstīt, izmantojot to šķīdības (sadalījuma) attiecību ūdenī un hidrofoabā organiskā šķīdinātājā – polietilēnglikolā.

Hidrofobums tiek izteikts kā HV šķīdības attiecība hidrofoabā šķīdinātājā - polietilēnglikolā, un hidrofilā šķīdumā - amonija sulfātā. Nosakot HV šķīduma sorbciju

attiecības starp hidrofilo un hidrofobo fāzi (3.1. att.) tiek iegūts polietilēnglikola – ūdens sadalījuma koeficients ($K_{PEG/W}$) (Zavarzina, 2002).



3.1. att. HV šķīduma sadalīšanās hidrofobajā (augšējā) un hidrofilajā (apakšējā) fāzē.

Kā jau tika minēts, HV spēja samazināt ūdens šķīduma virsmas spraigumu ir atkarīga tieši no tās hidrofobuma, taču, lai spētu samazināt virsmas spraigumu (bez citiem ietekmējošiem faktoriem), nozīmīga ir karboksil- un fenolu hidroksilgrupu koncentrācija, kas kopā ar aromātiskajām, poliaromātiskajām un alifātiskajām struktūrām nosaka HV molekulu amfifilo raksturu.

Humusvielu raksturošanai plaši izmanto sorbcijas attiecību pie 465 un 665 nm (E_4/E_6). Šī attiecība nav atkarīga no humusvielu koncentrācijas šķīdumā, bet tā samazinās pieaugot humusvielu molekulas izmēram (Chen et al., 1977).

Pētījumā izmantotās humusvielas izdalītas no tipiskiem vides objektiem un līdz ar to (atšķirībā no literatūrā minētajiem pētījumiem) tika segts viss vides apstākļu dažādības

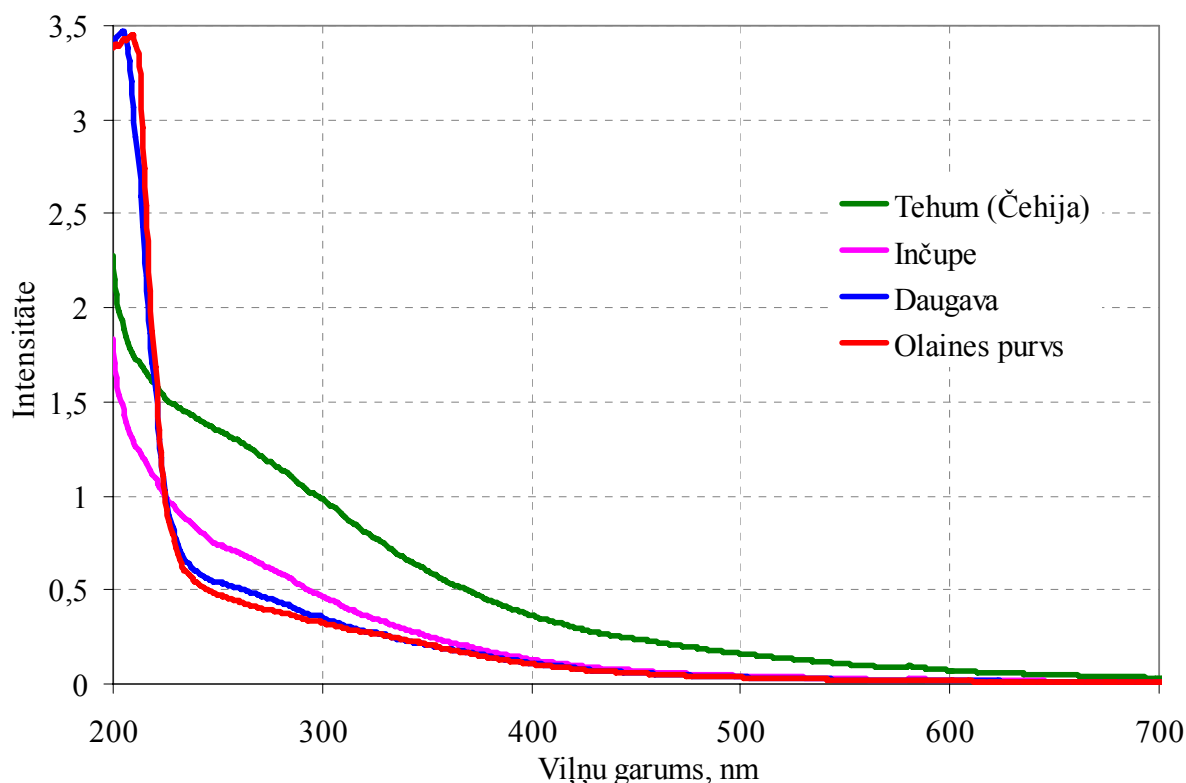


spektrs, kas var ietekmēt humusvielu īpašības. Var pieņemt, ka humusvielu spēju ietekmēt to šķīdumu virsmas spraigumu (virsmas aktivitāti) var ietekmēt to „vecums“, respektīvi, laiks, kad tās ir izveidojušās un notikusi bioloģiski labilāko struktūru atšķelšana.

3.2. att. HV šķīduma spēja veidot putas.

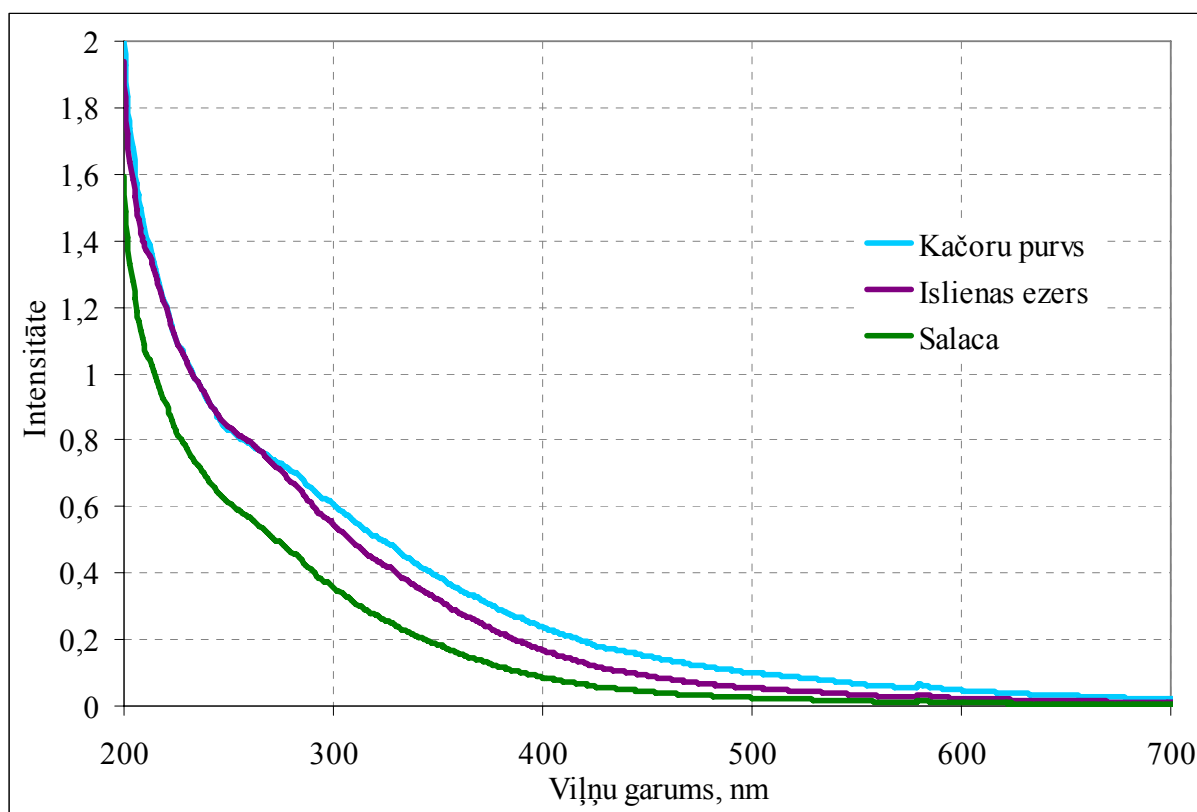
No otras puses, ņemot vērā, ka dabas vidē, putu veidošanos (arī humusvielu šķīdumi intensīvi putu 3.2. att.) nosaka bioloģiski labilo dzīvo organisko vielu degradācijas produkti (putu veidošanos attīrīšanas iekārtās, upju ūdeņos pavasarī un rudenī, nosaka augstmolekulāri ogļūdeņraži), tad salīdzināšanai tika izdalītas humusvielas no svaiga dārza komposta un Rīgas pilsētas attīrīšanas iekārtu dūņām.

UV (ultravioletās sorbcijas) (3.3., 3.4. att.) spektri ļauj novērtēt HV struktūru relatīvo daudzumu.



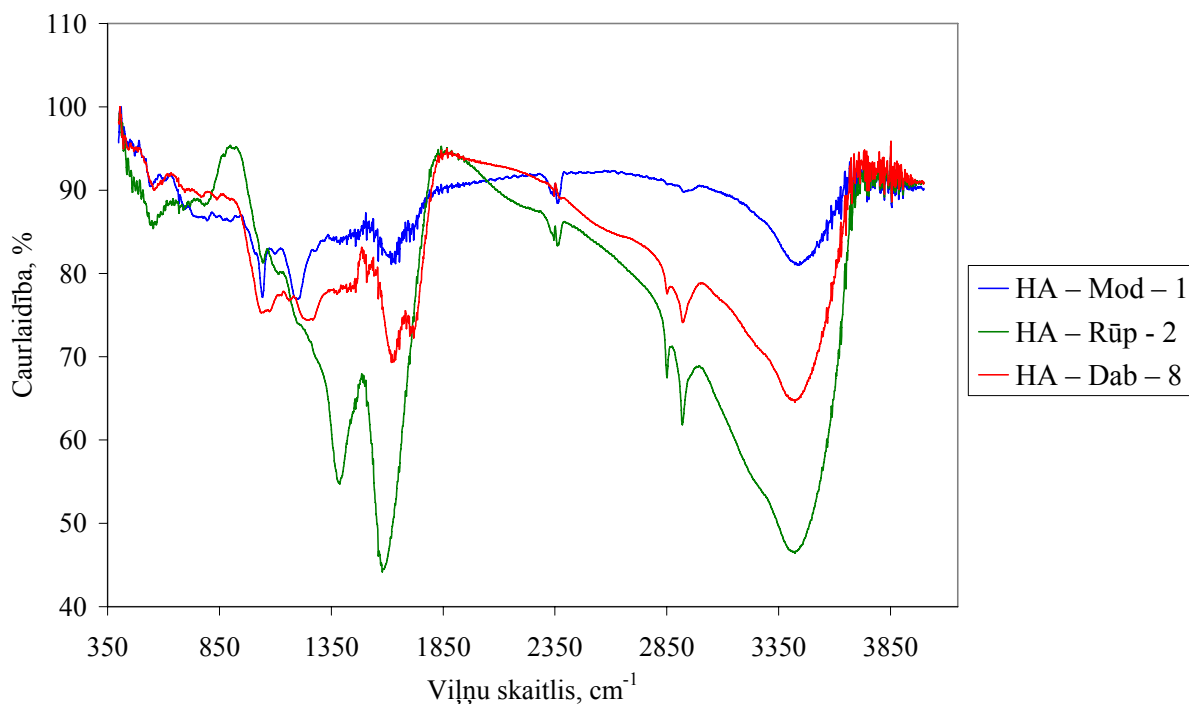
3.3. att. UV spektri no upju ūdeņu (Inčupe, Daugava), kūdras (Olaine) izdalītajām un komerciālajai (Tehum) humīnskābēm.

Atšķirīgas humusvielu funkcionālās grupas absorbē dažāda garuma starojumu. Šīs atšķirības ir vērojamas analizējot savienojumu sorbciju gan tuvējā UV gaismas reģionā (200 – 380 nm), gan arī spektra daļā, kas atbilst sorbcijas redzamās gaismas viļņa garumā (380 – 800 nm). Analizējot UV spektra redzamās gaismas intervālu var novērot, ka atšķirības starp dažādām humusvielām ir maznozīmīgas. To pašu nevar attiecināt uz UV sorbciju viļņu garuma intervālā no 200 līdz 380 nm, kur starp humusvielām ir novērojamas atšķirības. No ūdeņiem izdalīto HV spektri ir ļoti līdzīgi, taču no Daugavas ūdens filtrāta un kūdras (Olaine) izdalītās humusvielas (3.3. att.) raksturojas ar daudz augstāku gaismas sorbcijas intensitāti īso viļņu apgabalā no 200 -215 nm, bet tā strauji samazinās līdz 230 nm.

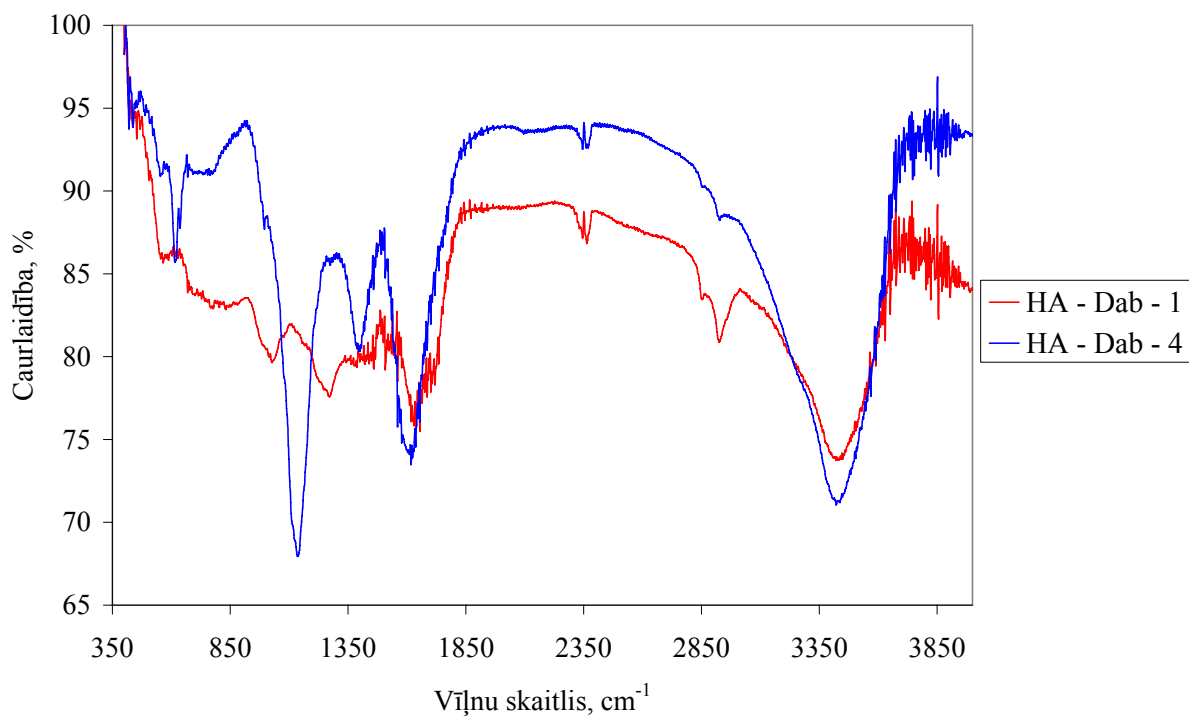


3.4. att. UV spektri no Latvijas upju un ezeru ūdeņiem un kūdras izdalītajām humīnskābēm.

Spektra daļā 240 – 300 nm novērojams plecs, kas iespējams liecina par hinoīdu struktūru klātbūtni. No ūdens izdalītajām humusvielām ir augstāka gaismas sorbcijas intensitāte pie viļņu garuma 280 nm, kas atbilst aromātisko gredzenu sobcijai. Daudz lielāku spektra viendabību uzrāda rūpnieciski ražotās HV – (Tehum), kuru sorbcija ir daudz augstāka kā citām humusvielām tieši UV sorbcijas intervālā (200 – 380 nm).



3.5. att. Infrasarkanie spektri modificētajai (HA – Mod – 1), Aldrich (HA – Rūp – 2) un Ķemeru purva humīnskābei (HA – Dab – 8).

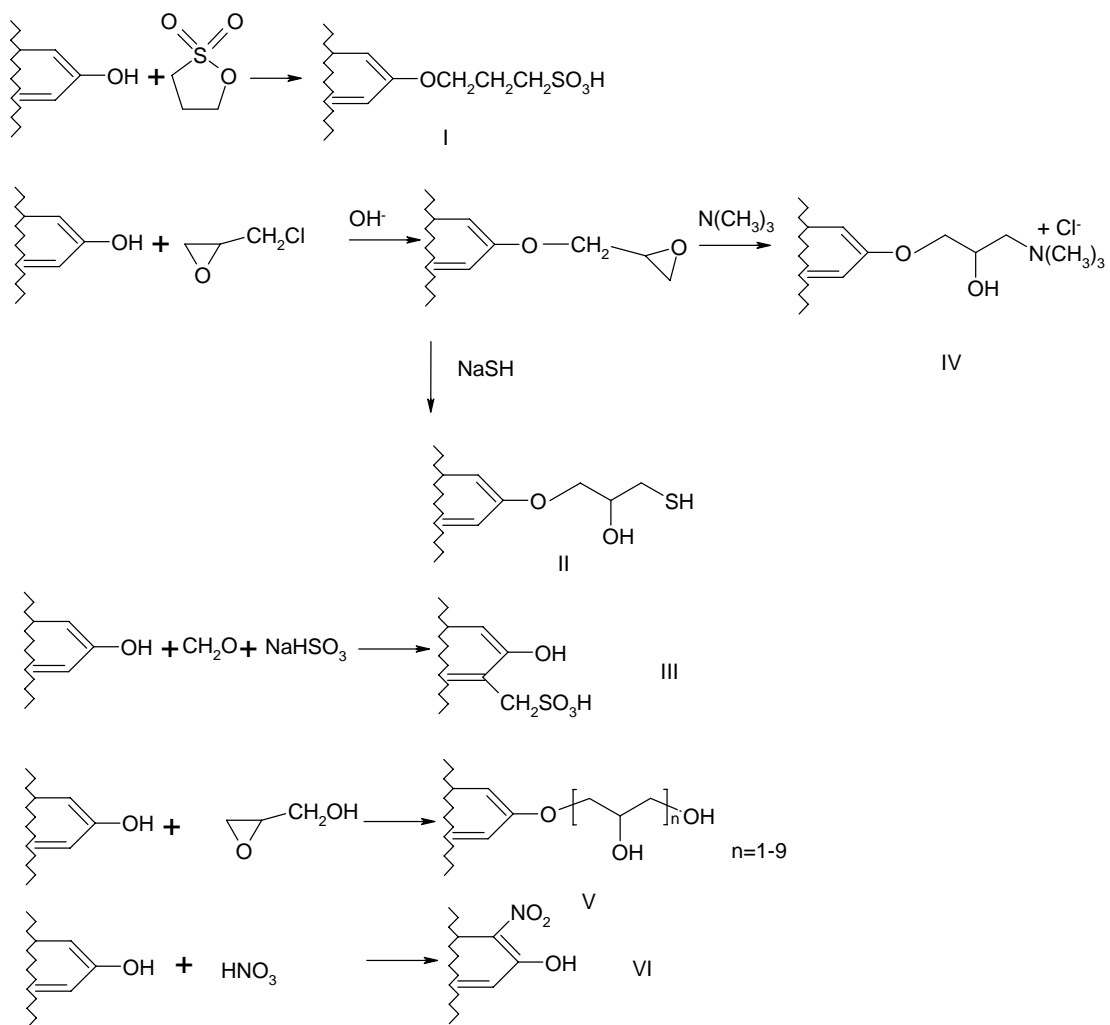


3.6. att. Infrasarkanie spektri tipiskā podzola augsnes (HA – Dab – 1) un Daugavas ūdens (HA – Dab – 4) humīnskābei.

Pētīto humīnskābju, kuras izdalītas no atšķirīgām vidēm - ūdens, kūdras un augsnes, IS spektri (3.5., 3.6. att.) ir savstarpēji līdzīgi, jo humusvielu sastāvu veidojošie

struktūrelementi un funkcionālās grupas ir vienādas. Visu humīnskābju IS spektros nozīmīgākie maksimumi ir spektra daļā no 3400 – 3300 cm^{-1} , kas raksturīgi hidroksilgrupām, kuras atrodas brīvā veidā vai saistītas ar ūdeņraža saitēm. Atšķirības starp dabiskas izcelsmes humīnskābēm nav novērojamas, taču rūpnieciski ražotajai humīnskābei – HA – Rūp - 2 hidroksilgrupu koncentrācija to struktūrā ir krietni lielāka, savukārt modificētajai humīnskābei to koncentrācija ir mazāka. Absorbciju pie 2940 – 2900 cm^{-1} rada alifātiskās metil- un metilēngrupu C-H valences svārstības un šī josla vairāk izteikta ir humīnskābēm, kuras izdalītas no kūdras un augsnes, kā arī rūpnieciski ražotajai humīnskābei. Augsts absorbcijas maksimums tiek sasniegts spektra daļā pie 1620 – 1600 cm^{-1} , kurā tiek absorbētas ketonu un aldehīdu C=O dubultsaites, kā arī hinonu C=C dubultsaites. Šo funkcionālo grupu daudzumu atšķirības starp humīnskābēs ir līdzīgas ar hidroksilgrupu daudzumu attiecībām. No dabiskas vides izdalītajās humīnskābēs tās ir līdzīgos daudzumos, modificētās humīnskābes struktūrā zemākās koncentrācijās, bet firmas „Aldrich” rūpnieciski ražotās humīnskābes (HA – Rūp – 2) struktūrā sasniedzot augstāku koncentrāciju. Vēl viens nozīmīgs absorbcijas maksimums tiek uzrādīts spektra daļā pie 1170 – 950 cm^{-1} , kurā tiek absorbētas C-O valences svārstības, kuras ir raksturīgas spirtiem, ogļhidrātiem un polisaharīdiem. Ogļhidrātiem atbilstošas struktūras, vairāk kā citām, uzrāda no augsnes un ūdens izdalītās humīnskābes. Visām humīnskābēm, izņemot no ūdens izdalītajām, ir novērojams neliels absorbcijas palielinājums pie 1200 cm^{-1} , kas raksturīgs valences svārstībām, kas atbilst COOH grupām. Pēc funkcionālo grupu sastāva attiecībām un daudzuma ievērojamas atšķirības konstatējamas komerciāli ražotajā humīnskābē Aldrich (HA – Rūp – 2), kurai ir izteikta arī fenolu OH grupu klātbūtne struktūrā, kuras absorbcija ir redzama pie 1400 cm^{-1} .

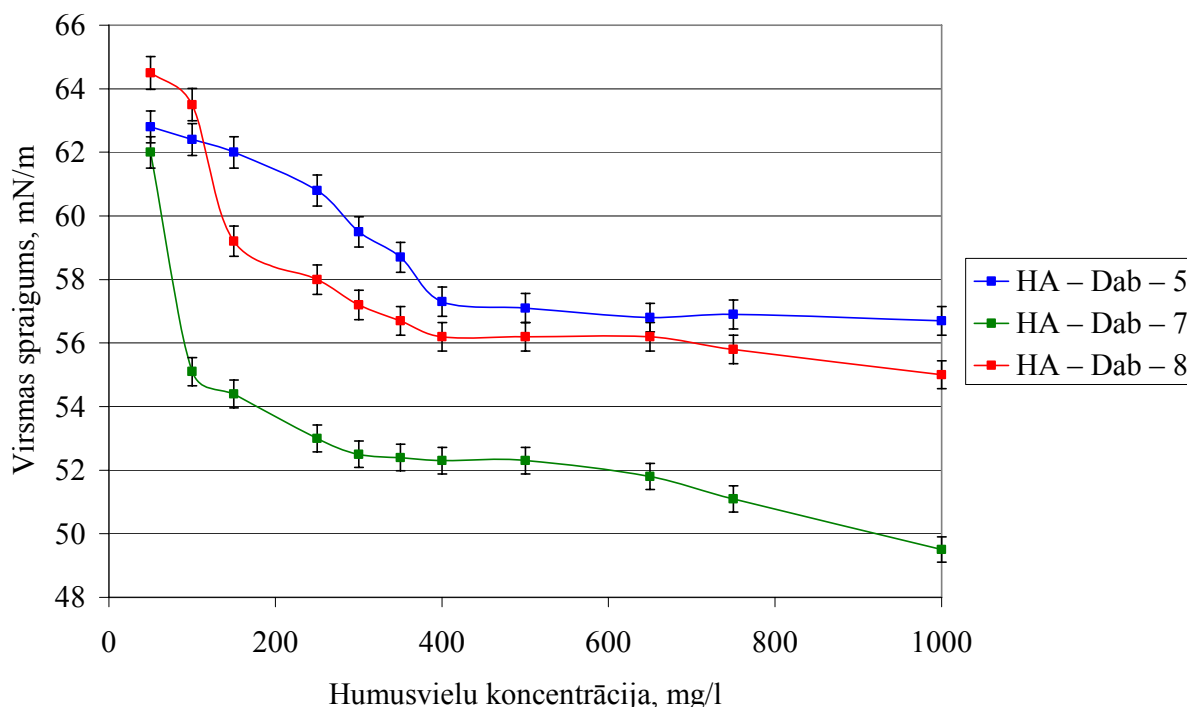
Lai attīstītu izpratni par humusvielu virsmas aktivitāti, tika izmantota to modifikācijas pieeja (3.7. att.). Principi humusvielu modificēšanai tika izvēlēti tādi paši, kādi tiek izmantoti virsmas aktīvo vielu sintēzē uz dabisku vielu (ogļhidrātu) bāzes. Sintēžu un iegūto modificēto humusvielu raksturojums veikts LU ĢZZF vides kvalitātes monitoringa laboratorijā (Kļaviņš, 2006). Lai iegūtu humusvielu atvasinājumus ar paaugstinātu virsmas aktivitāti to struktūra modificēta ar sulfopropil-, sulfo-, tiol-, nitro-, hidroksil- un trimetilaminogrupām.



3.7. att. Humusvielu modificēšanas reakciju vienādojumi: I) ar 1,3 propānsultonu; II) ar tiolgrupām; III) ar sulfogrupām; IV) ar 1-hlor-2,3-epoksipropānu un trimetilamīnu; V) ar 2,3-epoksipropanolu; VI) ar nitrogrupām.

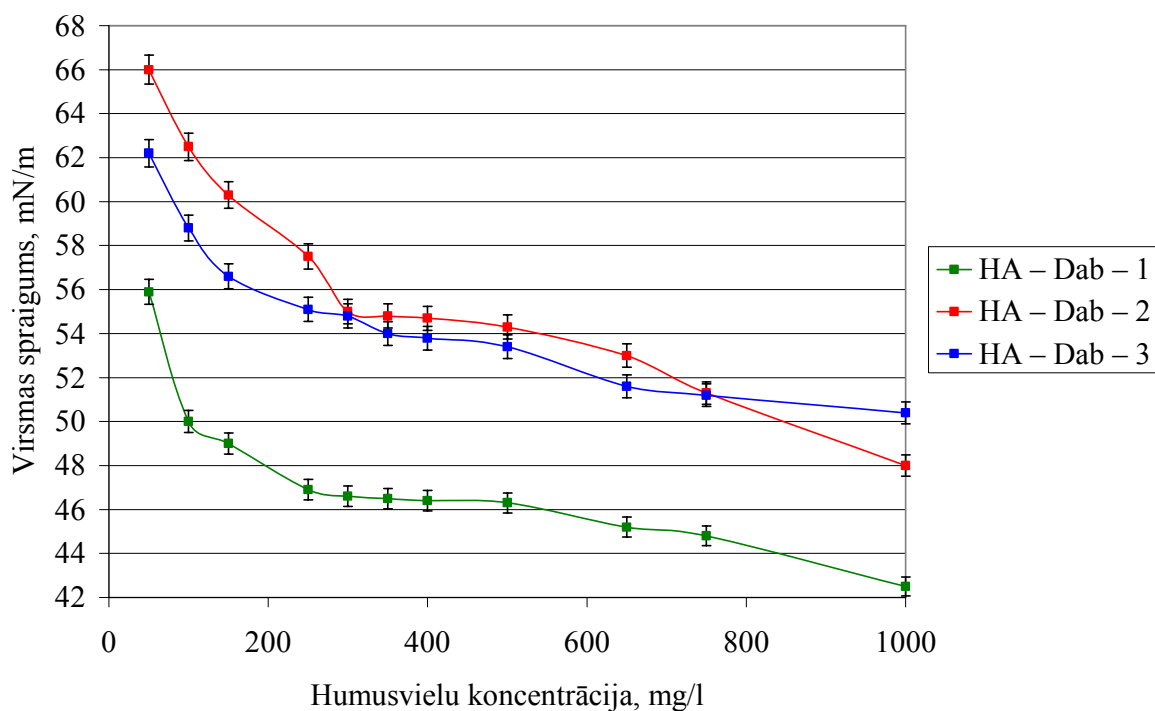
3.1.1. Virsmas spraiguma izmaiņas atkarībā no humusvielu koncentrācijas

Virsmas spraigums tika mērīts 26 humusvielu šķīdumiem, paralēli veicot trīs mēģinājumus un nosakot vidējās vērtības, un novērotās izmaiņas tika attēlotas grafiski.



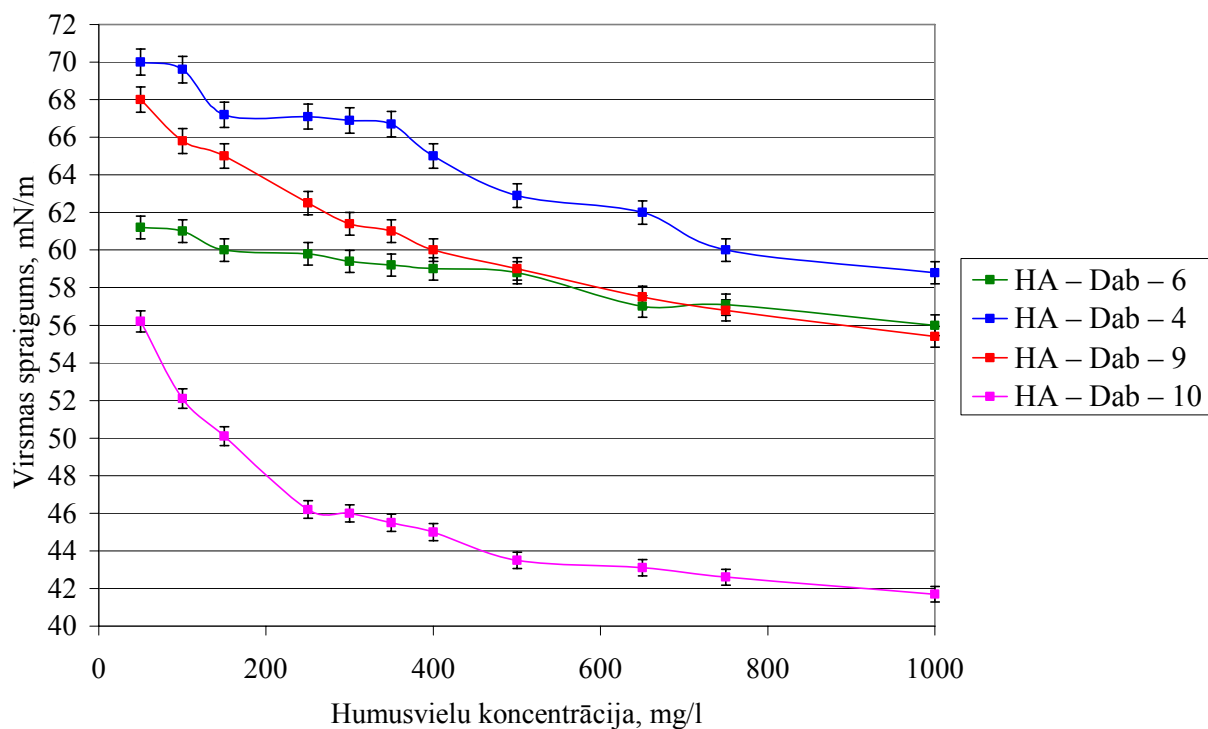
3.8. att. Virsmas spraiguma izmaiņas atkarībā no Olaines (HA – Dab – 5), Līvānu (HA – Dab – 7) un Ķemeru (HA – Dab – 8) purva kūdras humīnskābju koncentrācijas.

Dabiskas izcelsmes humusvielām, kuras ir izdalītas no Latvijas purvu kūdras, piemīt ļoti izteiktas virsmas aktīvās vielas īpašības - spēja samazināt virsmas spraigumu. Visām humusvielām (3.8. att.) piemīt līdzīga ietekme uz virsmas spraigumu, to strauji samazinot jau pie zemām HV koncentrācijām, bet pie augstākām koncentrācijām virsmas spraigums turpina kristies, taču mazāk izteikti. Virsmas spraiguma mērījumu līknēm ir novērojamas nelielas svārstības - tās nav līdzenas, jo tie ir eksperimentāli mērījumi, kuri var būt atkarīgi arī no darba vides apstākļiem, tāpēc līknes ir attēlotas ar kļūdu intervāliem. Kaut gan kopējās iezīmes kūdras humusvielām ir ļoti līdzīgas, tomēr Līvānu purva humīnskābe (HA – Dab – 7) izceļas ar daudz lielāku spēju samazināt virsmas spraigumu, to samazinot no 62 līdz 49,5 mN/m.



3.9. att. Virsmas spraiguma izmaiņas atkarībā no tipiskā podzola (HA – Dab – 1), trūdainās glejotās (HA – Dab – 2) un velēnu podzolaugsnes (HA – Dab – 3) humīnskābju koncentrācijas.

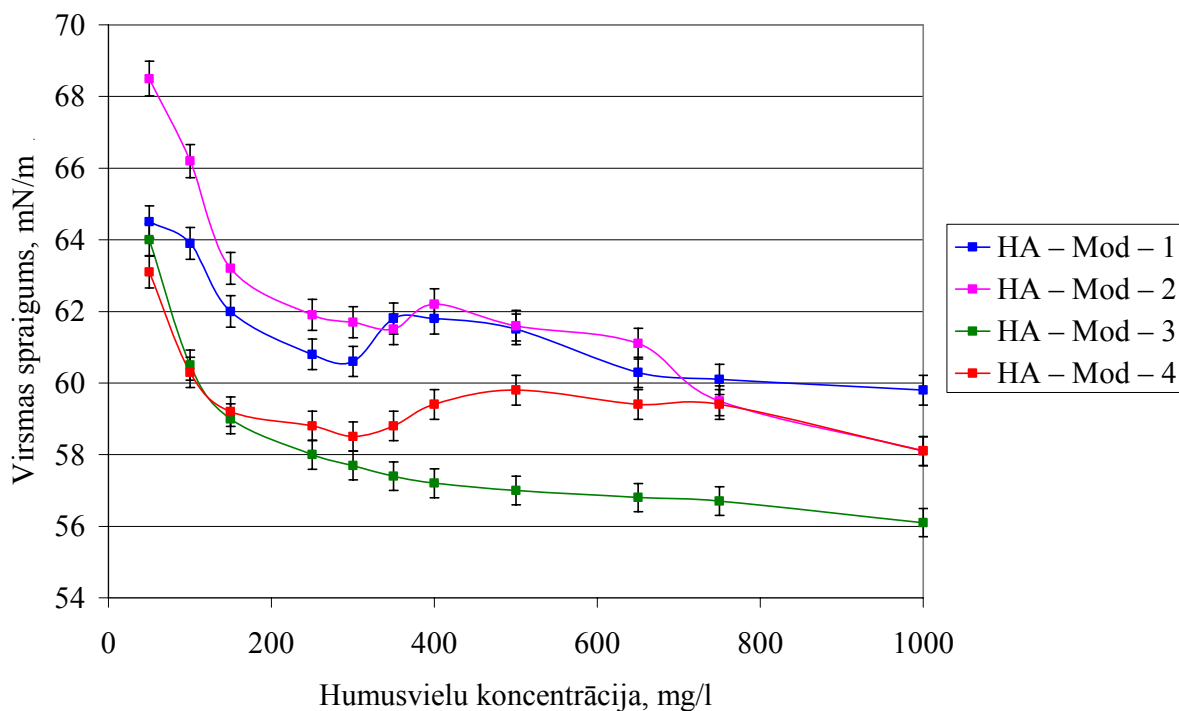
Dabiskas izcelsmes HV, kuras izdalītas no Latvijas augsnēm (3.9.att.) tāpat kā citas HV spēj samazināt virsmas spraigumu. Ļoti līdzīgi to ietekmē tipiskā podzola humīnskābe (HA – Dab – 1) un trūdaini glejotās augsnes humīnskābe (HA – Dab – 2). Jau pie zemām HV koncentrācijām virsmas spraigums strauji samazinās. Kaut gan tipiskā podzola humīnskābes (HA – Dab – 1) virsmas spraigums ir zemāks (42,5 mN/m pie HV koncentrācijas 1000 mg/l) kā trūdaini glejotās augsnes humīnskābes (HA – Dab – 2) (48,0 mN/m pie HV koncentrācijas 1000 mg/l), tomēr trūdaini glejotās augsnes humīnskābes (HA – Dab – 2) virsmas spraiguma kritums pieaugot HV koncentrācijām ir ļoti ievērojams – 18 mN/m.



3.10. att. Virsmas spraiguma izmaiņas atkarībā no Daugavas ūdens (HA – Dab – 4), Spīgu purva sapropeļa (HA – Dab – 6), komposta (HA – Dab – 9) un notekūdeņu dūņu (HA – Dab – 10) humīnskābju koncentrācijas.

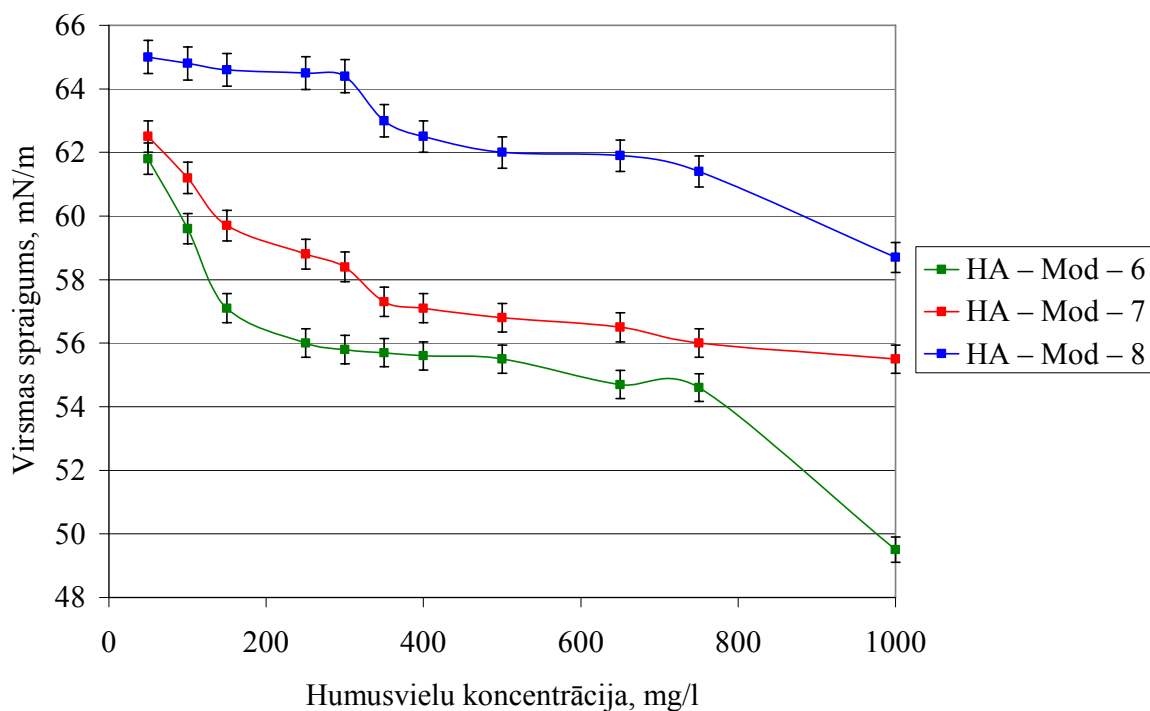
Kā redzams 3.10. attēlā, izmantoto HV raksturs uz virsmas spraiguma izmaiņām ir ļoti līdzīgs, atšķiras tikai virsmas spraiguma līknes kritums un intervāls, kādā virsmas spraiguma vērtību līkne atrodas. Vismazāk, palielinoties HV koncentrācijai, virsmas spraigumu spēj izmainīt Spīgu purva sapropeļa humīnskābe (HA – Dab – 6). No Daugavas ūdens izdalītajai humīnskābei (HA – Dab – 4) virsmas spraiguma līknes kritums ir līdzīgs pārējām, taču tā virsmas spraigumu pie zemām HV koncentrācijām samazina ļoti minimāli. Šīs atšķirības varētu radīt atšķirīgā HV izcelsme, jo šī humīnskābe ir izdalīta no ūdens.

No dabiskas vides izdalīto humīnskābju ietekme uz virsmas spraigumu ir tāda pati kā literatūrā aprakstītā (Yates and Wandruszka, 1999; Terashima et al., 2004). No ūdeņiem izdalītās humīnskābes virsmas spraigumu samazina mazāk kā no augsnes un kūdras izdalītās HS, kā arī humusvielām, kuru vecums ir daudz lielāks kā citām.



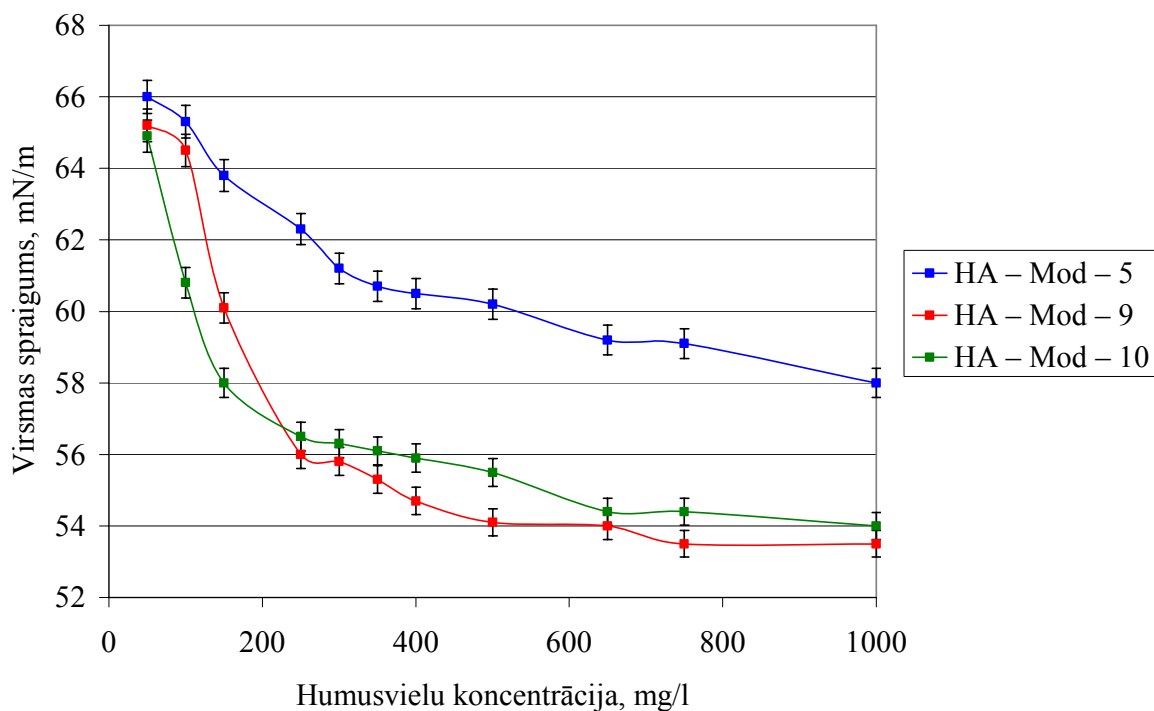
3.11. att. Virsmas spraiguma izmaiņas atkarībā no modificēto humusvielu koncentrācijas, kuras modificētas ar 1,3 propānsultonu.

Jo augstāka izmantoto modificēto humīnskābju koncentrācija, jo vairāk tās samazina virsmas spraigumu. Virsmas spraigums izmainās no 68,5 līdz 58,1 mN/m (HA – Mod – 2) un no 64 līdz 56,1 mN/m (HA – Mod – 3). Visām attēlotajām humīnskābēm (3.11. att.), izņemot HA – Mod – 3, ir novērojams neliels virsmas spraiguma pieaugums koncentrāciju intervālā 300 – 400 mg/l. Tas varētu būt izskaidrojams ar to, ka šīm humīnskābēm tieši minētajā koncentrāciju intervālā nedaudz paaugstinās elektrovadītspēja, kura samazinās pie humusvielu koncentrācijas - 500 mg/l, bet HA – Mod – 4 humīnskābei elektrovadītspēja saglabājas augstāka līdz humusvielu koncentrācijai - 750 mg/l, kad atkal sāk kristies. Atšķirībā no sāļu pievienošanas, kuru ietekmē palielinājās jonu spēks un elektrovadītspēja ir augstāka, gadījumos, kur tie nav pievienoti, elektrovadītspējas pieaugums traucē micellu veidošanās procesam, kompensējot to savstarpējo elektrostātisko pievilkšanos. Modificējot ar 1,3 propānsultonu izveidojas galaprodukts (3.7. att.), kurš neizmaina izejas humīnskābes (Tehum (Čehija)) virsmas spraiguma izmaiņu raksturu pie zemām HV koncentrācijām. Pie augstākām HV koncentrācijām tik straujš virsmas spraiguma kritums vairs nav vērojams, kas nozīmē, ka modificēšana ar 1,3 propānsultonu nepalielina HV virsmas aktivitāti.



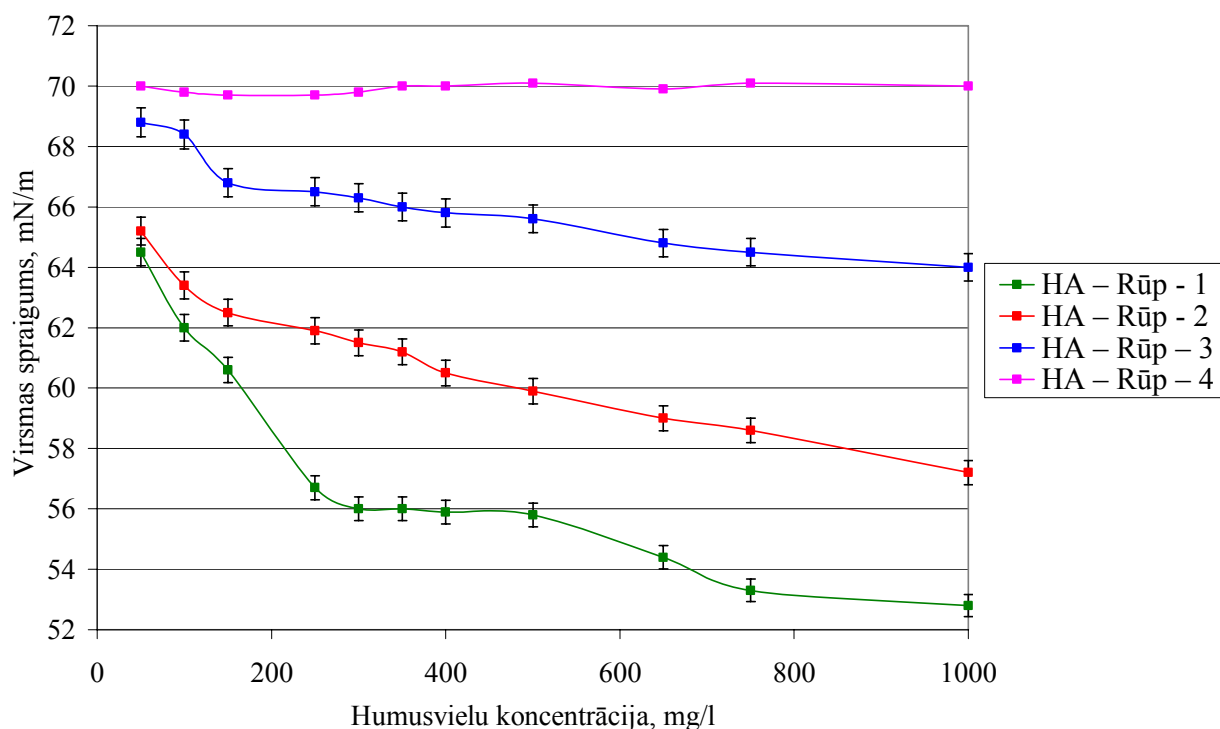
3.12. att. Virsmas spraiguma izmaiņas atkarībā no modificēto humusvielu koncentrācijas, kuras modificētas ar 2,3-epoksipropanolu.

Modificēto humīnskābju (3.12. att.) šķīdumu virsmas spraigums izmainās bez izteiktām svārstībām no 65 līdz 58,7 mN/m (HA – Mod – 8) un no 61,8 līdz 49,5 mN/m (HA – Mod – 6). HA – Mod – 8 ir vērojama niecīga virsmas spraiguma krišanās pie zemām HV koncentrācijām, taču tām pieaugot arī virsmas spraigums krītas straujāk. Savukārt, HA – Mod – 6 ir izteikta strauja virsmas spraiguma pazemināšanās jau pie mazām HV koncentrācijām, bet izmaiņas kļūst mērenākas HV koncentrāciju intervālā no 250 līdz 750 mg/l. Virsmas spraigums atkal strauji samazinās, HV koncentrācijai sasniedzot 1000 mg/l. Virsmas spraiguma izmaiņu raksturs norāda, ka, modificējot Tehum (Čehija) humīnskābi ar 2,3-epoksipropanolu, izejas HS spēja izmainīt virsmas spraigumu ir pat palielinājusies (HA – Mod – 6), savukārt spēju izmainīt virsmas spraigumu ir samazinājusi atlikuma hidrolizēšana (HA – Mod – 8).



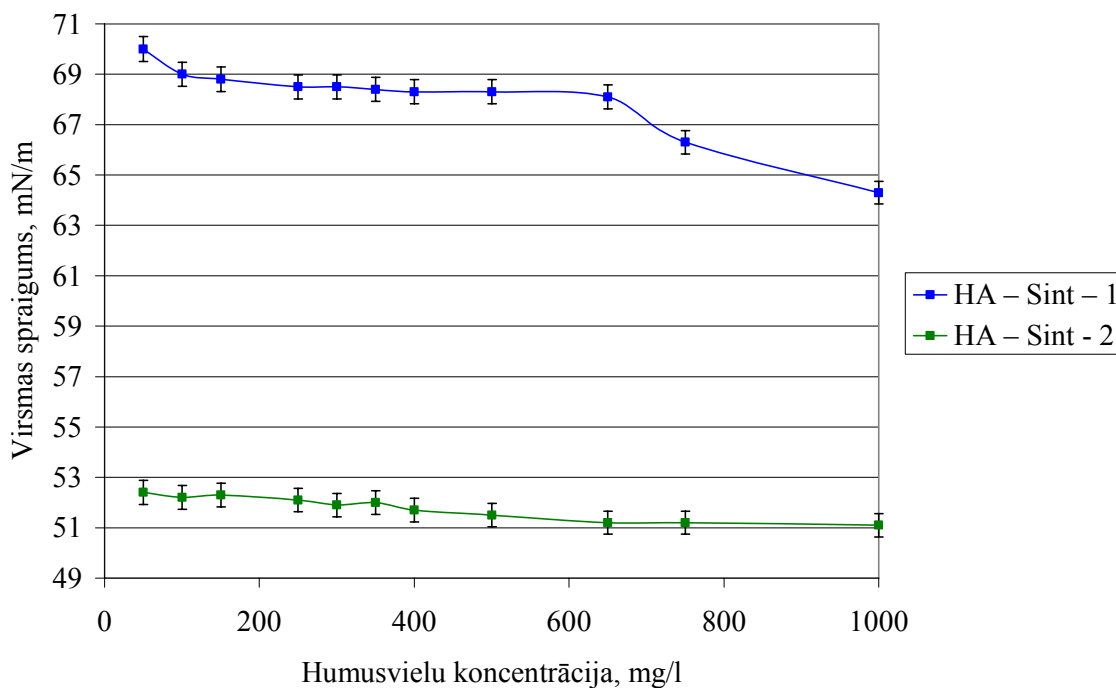
3.13. att. Virsmas spraiguma izmaiņas atkarībā no HA – Mod – 5, HA – Mod – 9, HA – Mod – 10 humusvielu koncentrācijas.

Modificētā humīnskābe HA – Mod – 5 (3.13. att.) virsmas spraigumu samazina gandrīz lineāri, taču HA – Mod – 9 un HA – Mod – 10 virsmas spraigumu samazina ļoti strauji, un pie HV koncentrācijām 750 – 1000 mg/l sasniedz plato. HA – Mod – 2, HA – Mod – 6, HA – Mod – 9, HA – Mod – 10 savā koncentrāciju intervālā virsmas spraigumu samazina no 10,4 līdz 12,3 mN/m, kas ir vairāk kā citām iepriekšminētajām modificētajām humīnskābēm. HA – Mod – 2 ir augsts virsmas spraigums pie zemām HV koncentrācijām, bet pie augstākām ir tāds pats kā pārējām HV. HA – Mod – 6 ievērojamās virsmas spraiguma izmaiņas rada ļoti straujais kritums pie HV koncentrācijas 1000 mg/l, savukārt HA – Mod – 9 un HA – Mod – 10 augsto virsmas spraiguma starpību nodrošina sulfo- un nitrogrupu pievienošana. Modificēšana ar sulfo- un nitrogrupām saglabājusi izejas humīnskābes spēju samazināt virsmas spraigumu pie augstākām HV koncentrācijām (250 – 100 mg/l), taču pēc modificēšanas ir krietni straujāks kritums pie zemām koncentrācijām (50 – 250 mg/l). Modificējot HV ar 1-hlor-2,3-epoksipropānu un trimetilamīnu tika iegūta katjonaktīvā virsmas aktīvā viela, kuras virsmas spraiguma krišanās raksturs ir lineārs. Izmantojot augstākas HV koncentrācijas šī humīnskābe spētu samazināt virsmas spraigumu vairāk kā citas modificētās HS.



3.14. att. Virsmas spraiguma izmaiņas atkarībā no rūpnieciski ražoto Tehum (HA – Rūp – 1), Aldrich (HA – Rūp – 2), Lignohumate (HA – Rūp – 3) un Fulvoskābe (HA – Rūp – 4) humusvielu koncentrācijas.

Arī rūpnieciski ražotās HV spēj samazināt virsmas spraigumu, taču lielāko efektu var panākt ar Tehum humīnskābi (HA – Rūp – 1) (3.14. att.). HA – Rūp – 1 ir izteikta strauja virsmas spraiguma samazināšanās līdz HV koncentrācijai – 300 mg/l, tad tiek sasniegts plato, kas ir HV koncentrāciju intervālā no 300 līdz 500 mg/l. HV koncentrācijai pārsniedzot 500 mg/l atkal notiek šķīduma virsmas spraiguma samazināšanās. Tas ir izskaidrojams ar to, ka Tehum humīnskābei kritiskā micellu koncentrācija tiek sasniegta pie HV koncentrācijas 460 mg/l. Minētais plato (300 – 500 mg/l) izveidojas tāpēc, ka šajā koncentrāciju intervālā notiek micellu veidošanās, sasniedzot to kritisko koncentrāciju tās migrē uz virsmu, samazinot virsmas spraigumu. Aldrich (HA – Rūp – 2) un Lignohumāta (HA – Rūp – 3) virsmas spraiguma kritums ir lineārs, neiezīmējot ne kritiskās micellas koncentrācijas punktu, ne citas virsmas spraiguma svārstības, pieaugot HV koncentrācijai. Fulvoskābe (HA – Rūp – 4) virsmas spraigumu ietekmē ļoti nenozīmīgi, jo tās virsmas spraiguma vērtības (70 mN/m) ir ļoti tuvas destilēta ūdens virsmas spraiguma vērtībām (72,1 mN/m). Tas ir izskaidrojams šai fulvoskābei acīmredzami nepiemīt virsmas aktīvās vielas īpašības un, ka tai nav novērojama kritiskā micellu koncentrācija. Atšķirībā no literatūrā minētajām fulvoskābēm, šī neveido micellāru uzbūvi, kas varētu ietekmēt šķīduma virsmas spraigumu.



3.15. att. Virsmas spraiguma izmaiņas atkarībā no sintētisko humusvielu HA – Sint – 1, HA – Sint – 1 koncentrācijas.

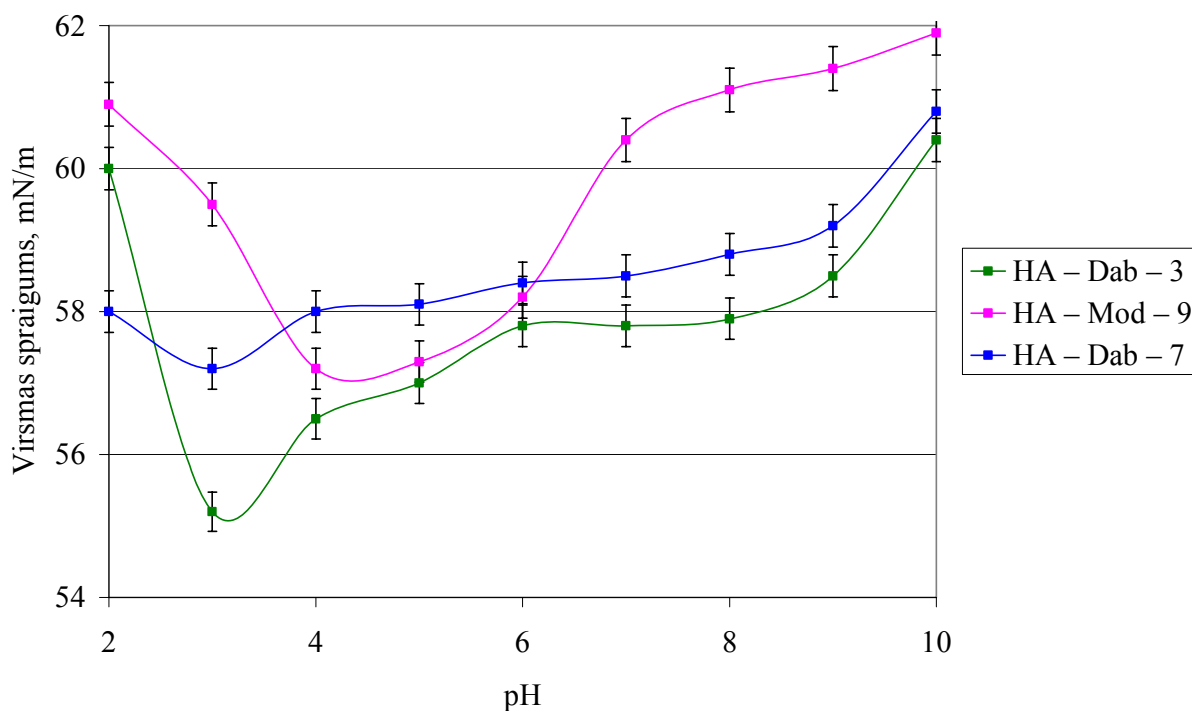
Sintētiskās HV (3.15. att.), kuras iegūtas polifenolu kondensācijas rezultātā, izmantojot zināmas metodes (Kļaviņš 1998) virsmas spraigumu atkarībā no to koncentrācijas neietekmē, izņemot no tanīna iegūto HV (HA – Sint – 1), kura koncentrāciju intervālā no 50 līdz 1000 mg/l virsmas spraigumu samazina par 5,7 mN/m. Ļoti nozīmīgi virsmas spraigumu samazina no rezorcīna iegūtā HV (HA – Sint – 2), bet spraiguma vērtības neizmainās palielinoties HV koncentrācijai. Tas ir izskaidrojams ar to, ka no rezorcīna iegūtā HV (HA – Sint – 2) tika izmantota sāļu formā. Tik ievērojams virsmas spraiguma kritums mērījumu sākuma momentā ir pateicoties tam, ka šķīdumā ir novērojams izsālīšanās efekts.

Novērtējot virsmas spraigumu visām humusvielām, var redzēt, ka dabiskas izcelsmes HV virsmas spraigumu spēj samazināt vairāk kā rūpnieciski ražotās un modificētās HV. Tas varētu būt tāpēc, ka rūpnieciski ražotās HV parasti tiek izdalītas no akmeņoglēm, un modificētās HV iegūtas modificējot rūpnieciski ražotās HV. Atšķirības no literatūrā minētajiem faktiem varētu radīt tas, ka publikācijās parasti tiek izmantoti references vai rūpnieciski ražoti humusvielu paraugi, savukārt šajā darbā ir salīdzinātas no dažādām dabas vidēm izdalītās HV. Atšķirības starp rūpnieciski ražotajām un no dabiskas vides izdalītajām HV varētu radīt ne tikai tas, ka rūpnieciski ražotās HV ir izdalītas no oksihumulīta, lignīna, respektīvi, akmeņoglēm un tās raksturo ievērojams vecums. Literatūrā minētajām HV virsmas spraiguma izmaiņu noteikšana notiek līdz HV koncentrācijai 10 g/l. Arī pēc HV

koncentrācijas - 1000 mg/l, pieaugot HV koncentrācijai, virsmas spraigums turpina samazināties. No nogulumiem izdalītās HV - Aldrich (HA – Rūp – 2), Lignohumāts (HA – Rūp – 3), Spīgu purva sapropeļa humīnskābe (HA – Dab – 6) līdz humusvielu koncentrācijai 1000 mg/l virsmas spraigumu samazina neizteismīgāk kā no augsnes un kūdras izdalītās HV. Ļoti izteikti virsmas spraigumu spēj samazināt notekūdeņu dūņu humīnskābe (HA – Dab – 10) un tipiskā podzola humīnskābe (HA – Dab – 1), kas varētu būt atkarīgs no humifikācijas procesu intensitātes kādā veidojušās HV. HA – Dab – 10 ir izdalītas no notekūdeņu attīrīšanas iekārtu dūņām, kur humifikācija norisinās ļoti intensīvi. Savukārt, HA – Dab – 1 ir izdalīta no tipski podzolētās augsnes, kur humifikācijas procesu ātrumu varētu palielināt organiskās vielas nelielais daudzums. Radusies organiskā viela tiek intensīvi transformēta un humificēta, atšķirībā no trūdvielām bagātām augsnēm, kur atlikušās organiskās vielas var nomākt humifikācijas procesus. Sintētiskās HV var būt ar ļoti atšķirīgu spēju ietekmēt virsmas spraigumu, bet rūpnieciski ražotā fulvoskābe – HA – Rūp - 4 virsmas spraigumu neietekmē, jo atšķirībā no citām HV tās neveido micellārās struktūras.

3.1.2. Šķīduma pH ietekme uz virsmas spraigumu

Šķīduma pH ļoti būtiski ietekmē HV micellu veidošanos līdz ar to arī virsmas spraigumu.



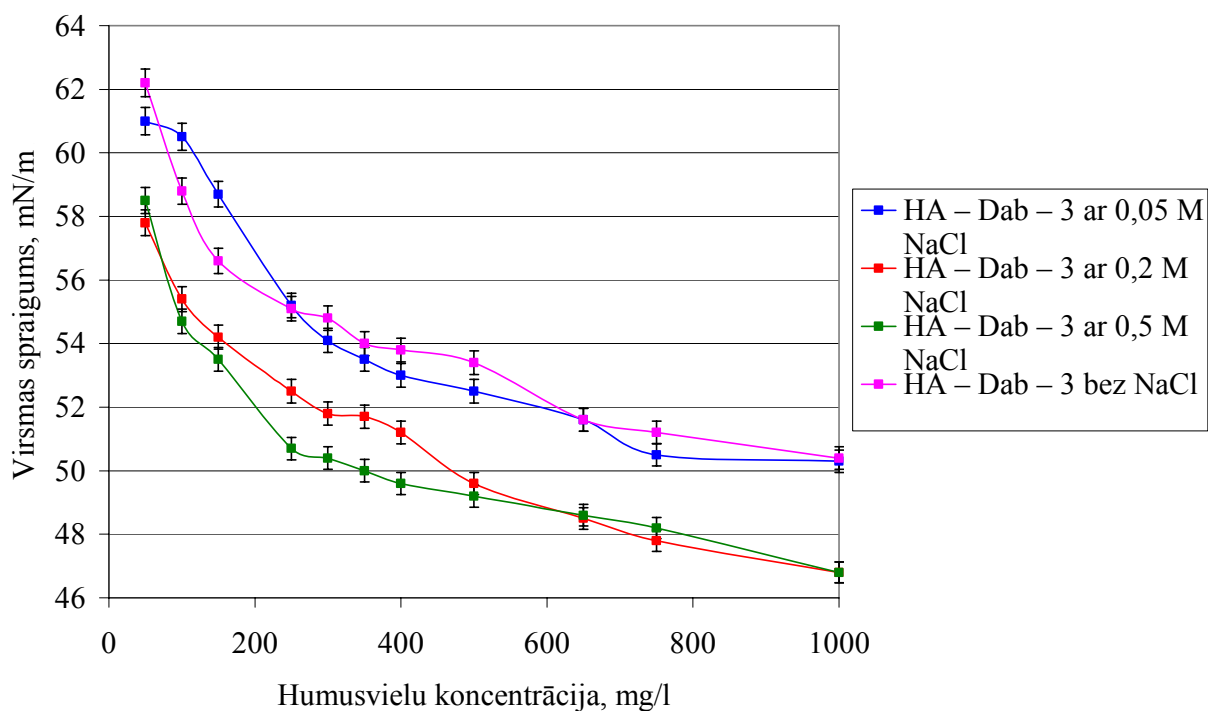
3.16. att. Virsmas spraiguma izmaiņas atkarībā no šķīduma pH no velēnu podzolaugsnes (HA – Dab – 3), Līvānu purva (HA – Dab – 7) izdalītām un ar sulfogrupām modificētai humīnskābei (HA – Mod -9).

Virsmas spraigums pieaug palielinoties pH vērtībām no 3 līdz 10, izņemot ar sulfogrupām modificēto humīnskābi (HA – Mod – 9), kurai virsmas spraiguma pieaugums ir vērojams no pH 4. Samazinoties pH vērtībām no 3 līdz 2 arī ir novērojams virsmas spraiguma pieaugums. Iegūtie rezultāti sakrīt ar literatūrā aprakstītajiem pētījumiem. Šīs virsmas spraiguma izmaiņas atkarībā no šķīduma pH ir saistītas at funkcionālo grupu neutralizēšanu. Paaugstinoties pH vērtībām no 3 līdz pat 10 karboksilgrupas pāriet to sāļu formās, samazinot micellu hidrofilumu. Kad pH ir bāzisks (>7), lielākā daļa karboksilgrupu ir neutralizētas un HV micellārā struktūra izjūk. Izteikta karboksilgrupu neutralizācija un sāļu veidošanās pieaugot pH vērtībām, vērojama ar sulfogrupām modificētajai humīnskābei (HA – Mod – 9), jo tai ir izteikti daudz hidroksilgrupas un sulfogrupas, turklāt pēdējo spēja atbrīvot protonu (skābums) ir ievērojami augstāka. Līdz pH 6 pastāv līdzsvars micellā, taču pH vērtībām pārsniedzot 7 notiek intensīva sāļu veidošanās un sabrūkot micellārai struktūrai virsmas spraigums pieaug (3.16. att.). Pie ļoti zemām pH (2-3) vērtībām ir vērojams neliels virsmas spraiguma pieaugums, kas varētu būt izskaidrojams ar karboksilgrupu pārākumu, kas nomāc molekulu hidrofobumu, kurš nosaka HV micellas spēju ietekmēt virsmas spraigumu.

Iegūtie rezultāti apstiprināja literatūras studijās iegūtās atziņas (Yates and Wandruska, 1999), ka micellārās struktūras ir viegli sagraujamas sārmu klātbūtnē, taču ļoti intensīvi veidojas skābākā vidē.

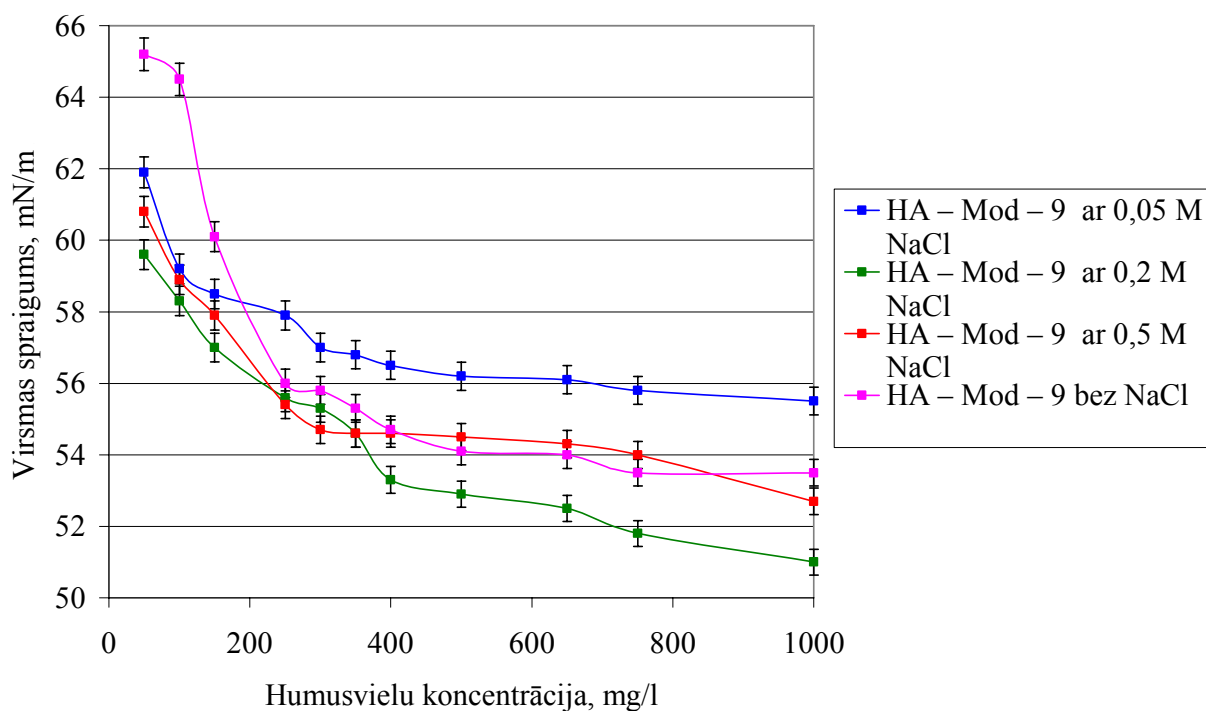
3.1.3. Jonu spēka (NaCl) ietekme uz humusvielu šķīdumu virsmas spraigumu

Jonu spēka klātbūtne humusvielu šķīdumos samazina virsmas spraigumu, radot izsālīšanās efektu. Atšķirīgas spējas ietekmēt virsmas spraigumu varētu radīt atšķirīgs šķīduma pH, kas velēnu podzolaugsnes humīnskābei (HA – Dab – 3) bez NaCl ir augstāks - 12, bet šķīdumam ar 0,5 M NaCl – 10.



3.17. att. Virsmas spraiguma izmaiņas atkarībā no jonu spēka daudzuma velēnu podzolaugšnes humīnskābes (HA – Dab – 3) šķīdumā.

Līdzīgu efektu kā dabiskās izcelsmes HV (3.17. att.) uzrāda arī ar sulfogrupām modificētā HV – HA – Mod – 9 (3.18. att.). Kaut gan NaCl koncentrācijas ir atšķirīgas, šķīduma virsmas spraigumu tās ietekmē ļoti līdzīgi, tikai pie lielākām NaCl koncentrācijām virsmas spraigums tiek samazināts vairāk. Atšķirībā no HA – Dab – 3, kurai virsmas spraigumu ļoti līdzīgi ietekmē HV bez NaCl un ar 0,05 M NaCl, HA – Mod – 9 ar 0,05 M NaCl virsmas spraigumu spēj samazināt mazāk kā HV bez NaCl. Metālu jonu klātbūtne virsmas spraigumu spēj samazināt vairāk, jo tie reaģē ar micellu polāro daļu samazinot tās hidrofilumu un palielinot hidrofobumu. 0,05 M NaCl sastāvā esošie joni hidrofilumu spēj samazināt līdz HV koncentrācijai – 250 mg/l, kad HV pārākuma dēļ Na^+ joni to vairs nespēj. Šī atšķirība no HA – Dab – 3 varētu būt arī tāpēc, ka šķīduma elektrovadītspēja 0,05 M NaCl pie zemākām HV koncentrācijām ir mazāka, taču pie augstākām HV koncentrācijām tā ir lielāka kā HV šķīdumam bez NaCl. Elektrovadītspēja augstākām NaCl koncentrācijām ir daudz lielāka kā zemākām, taču tad noteicošā nav elektrovadītspējas ietekme, bet gan kompleksu veidošanās ar HV. Līdzīgi elektrovadītspējas izmaiņas ietekmēja virsmas spraigumu arī modificētajām HV (3.11. att.).

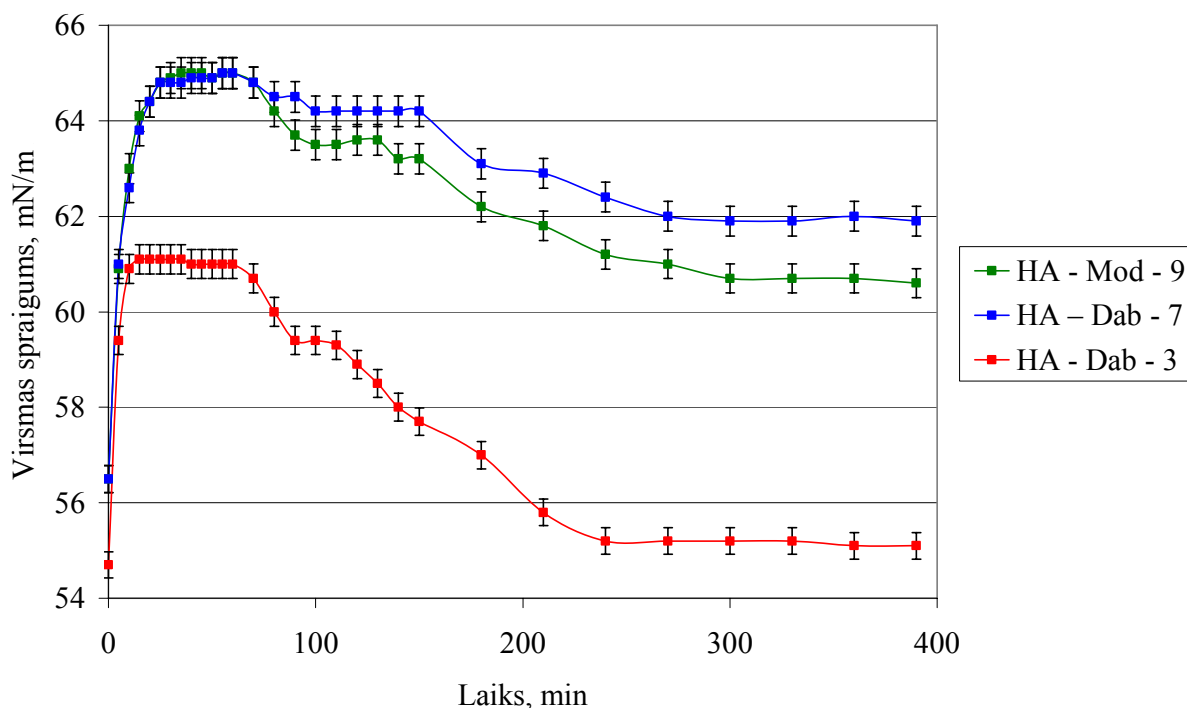


3.18. att. Virsmas spraiguma izmaiņas atkarībā no jonu spēka daudzuma ar sulfogrupām modificētās humīnskābes (HA – Mod – 9) šķīdumā.

3.1.4. Paraugu izturēšanas ietekme uz virsmas spraigumu

Pseudomicellu veidošanās un izkārtošanās uz ūdens virsmas ir kinētisks process (3.19. att.). Virsmas spraigums pirmajās 10 minūtēs ir zemāks, jo šķīdumā tūlīt pēc ieliešanas pastāv turbulence. Kad šķidrums plūsmas ir beigušās, virsmas spraigums ir augsts un notiek intensīva micellu veidošanās. Pēc 60 minūtēm, kad micellas ir izveidojušās un sāk migrēt uz virsmu, virsmas spraigums sāk kristies. Pēc 90 minūtēm virsmas spraigums sasniedz plato, kas ilgst līdz 150 minūšu laika atzīmei. Šis plato velēnu podzolaugnes humīnskābei (HA – Dab – 3) ir īsāku laiku kā Līvānu purva (HA – Dab – 7) un ar sulfogrupām modificētajai HS (HA – Mod – 9). Pēc minētās 150 minūšu laika atzīmes virsmas spraigums atkal turpina kristies, kas varētu būt izskaidrojams ar to, ka micellas salīp savā starpā veidojot supramolekulārus agregātus. Pēc 240 – 270 minūtēm virsmas spraiguma izmaiņas vairs nenotiek, jo micellu veidošanās un salīšana vairs nenotiek. Velēnu podzolaugnes (HA – Dab – 3) virsmas spraigums samazinās daudz vairāk nekā Līvānu purva (HA – Dab – 7) un ar sulfogrupām modificētajai humīnskābei (HA – Mod – 9), kas ir atšķirīgi, jo pie izmantotās HV koncentrācijas – 250 mg/l visām trim HV ir ļoti līdzīgi rezultāti (3.8., 3.9., 3.13. att.). Šo atšķirību varētu radīt tas, ka velēnu podzolaugnes humīnskābei (HA – Dab – 3) ir daudz

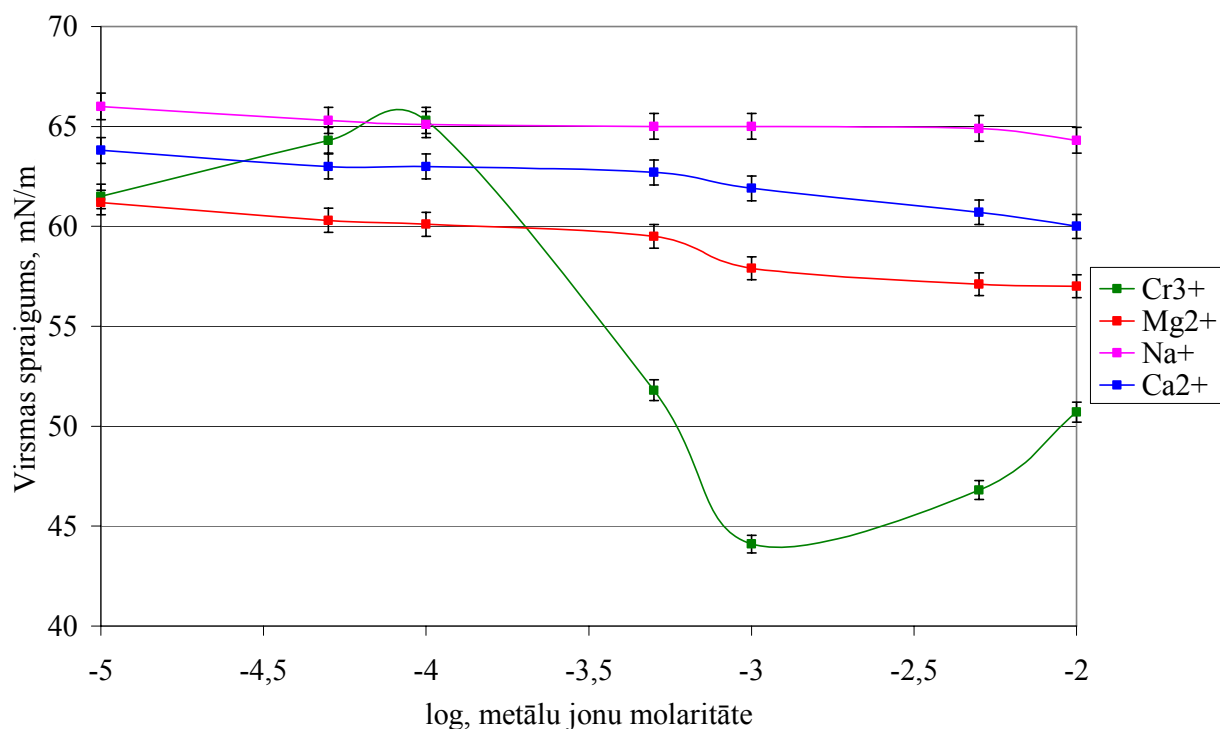
lielāka Gībsa absorbcija (molekulu koncentrācija laukuma vienībā), kā Līvānu purva (HA – Dab – 7) un ar sulfogrupām modificētajai HS (HA – Mod – 9).



3.19. att. Virsmas spraiguma izmaiņas atkarībā no laika velēnu podzolaugsnes (HA – Dab – 3), Līvānu purva kūdras (HA – Dab – 7) un ar sulfogrupām modificētajai (HA – Mod – 9) humīnskābei.

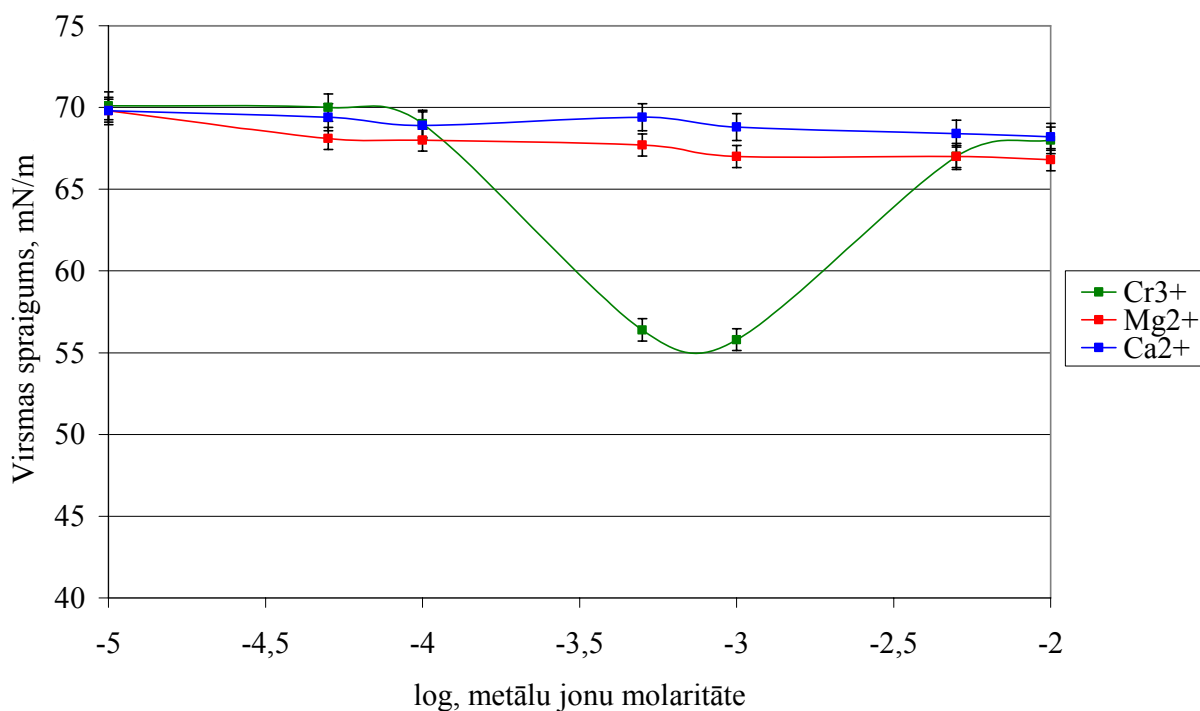
3.1.5. Metālu jonu ietekme uz humusvielu šķīdumu virsmas spraigumu

Metālu jonu ietekme uz HV šķīdumu virsmas spraigumu ir atkarīga no to koncentrācijas. Pie augstām to koncentrācijām ir novērojama kompleksu veidošanās ar HV un izgulsnēšanās mazšķīstošās formās. Metālu joni saistās ar humusvielu polārajās apgalos esošajām karboksil- un fenolu hidroksilgrupām, paaugstinot HV micellas hidrofobumu. Sevišķi liela ietekme uz humusvielu agregātiem un pseidomicelāro struktūru veidošanos ir daudzvērtīgo metālu joniem (Yates and Wandruszka, 1999), tāpēc darba gaitā tika izmantoti metālu joni ar atšķirīgām vērtībām.



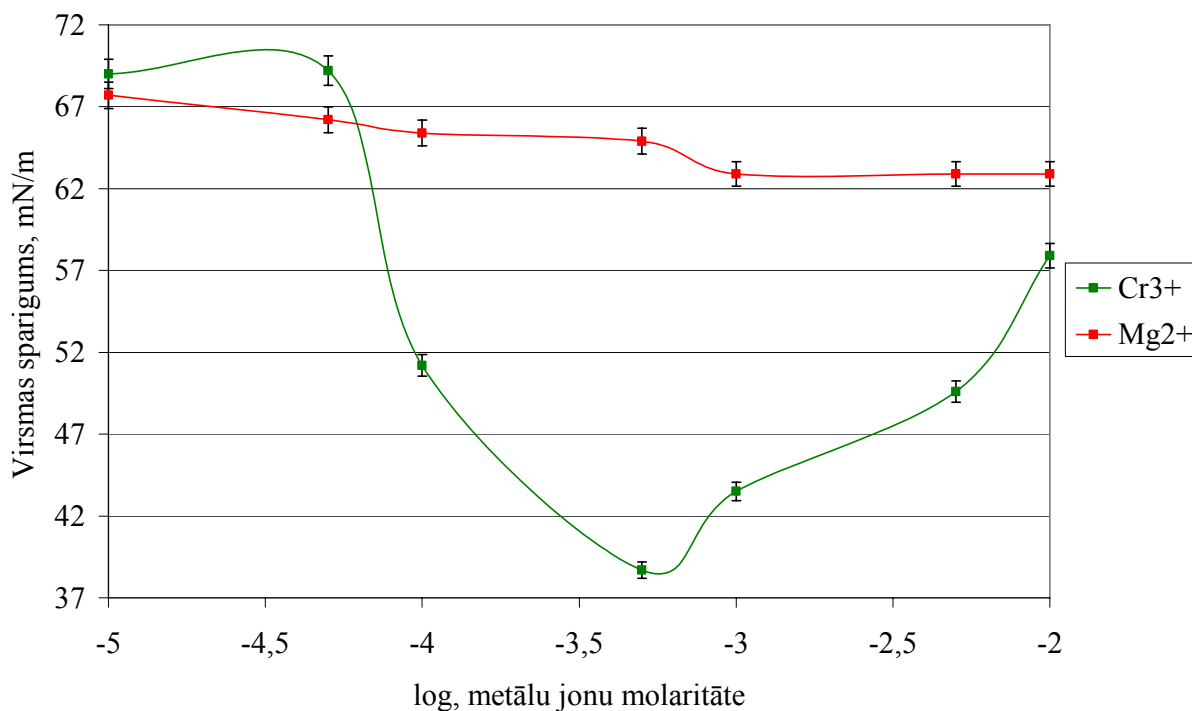
3.20. att. Metālu jonu ietekme uz velēnu podzolaugsnes humīnskābes (HA – Dab – 3) spēju ietekmēt virsmas spraigumu.

Metālu jonu ietekme uz velēnu podzolaugsnes humīnskābes virsmas spraigumu (HA – Dab – 3) (3.20. att.) būtiski atšķiras Cr³⁺ un citu jonu gadījumā. Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ HV micellas ļoti būtiski neietekmē, jo šajā metālu jonu koncentrāciju intervālā virsmas spraigums izmainās ļoti minimāli. Tas nozīmē, ka metālu sāļi izvietojas humusvielu makromolekulas iekšienē, nevis tās salīpinot savā starpā. Atšķirības šo metālu jonu spējā ietekmēt šķīduma virsmas spraigumu ir atkarīga no pH reakcijas, kurā metālu joni ir aktīvi. Humusvielu šķīdumam tika iestādīta vienāda pH vērtība – 6. Cr³⁺ jonu ietekme ir ļoti labi saskatāma, un tas darbojas kā micellas hidrofobuma paaugstinātājs pie zemākām metālu jonu koncentrācijām (līdz 0,001 M), kā arī molekulu agregātu saistītājs. Pieaugot Cr³⁺ koncentrācijai micellārā struktūra tiek sagrauta un virsmas spraigums pieaug, ko varēja novērot arī kā kompleksu izgulsnēšanos. Līdzīgu reakciju kā Cr³⁺ uzrāda arī Ca²⁺ un Mg²⁺, pie zemām koncentrācijām palielinot micellas hidrofobumu samazina virsmas spraigumu, tikai mazāk izteismīgi, jo notiekot intramolekulārām reakcijām nenotiek agregātu salīpšana. Šīs atšķirības starp metālu spēju ietekmēt HV micellas varētu būt atkarīgas no metālu jonu vērtības, kur trīsvērtīgo metālu jonu (Cr³⁺) ietekme ir novērojama, atšķirībā no divvērtīgajiem (Ca²⁺ un Mg²⁺) un vienvērtīgajiem (Na⁺) metāliem. Dažādās ietekmes varētu radīt arī pH reakcijas reģions, kurā metāla joni pastāv hidratētā formā. Iestādītajā pH (6) bez Cr³⁺ pārējie metāli HV šķīduma virsmas spraigumu neietekmē.



3.21. att. Metālu jonu ietekme uz Aldrich humīnskābes (HA – Rūp – 2) spēju ietekmēt virsmas spraigumu.

Atšķirībā no velēnu podzolaugšnes (HA – Dab – 3), Aldrich humīnskābe (HA – Rūp – 2) (3.21. att.) spēj aktīvāk veidot kompleksus ar metāliem, jo virsmas spraigums ir krietni augstāks nekā HV bez metāliem (63,4 mN/m). Cr³⁺ koncentrāciju intervālā no 0,004 M līdz 0,0002 M reaģējot ar karboksil- un fenolu hidroksilgrupām, samazinot micellas hidrofilumu, spēj ievērojami samazināt šķīduma virsmas spraigumu, bet pie augstākām Cr³⁺ jonu koncentrācijām notiek micellu sagraušana un mazšķīstošu kompleksu veidošana. Sulfoalkalētajai humīnskābei (HA – Mod – 9) (3.22. att.) ir daudz izteiktāka atkarība no Cr³⁺ iedarbības nekā velēnu podzolaugšnes (HA – Dab – 3) un Aldrich HS (HA – Rūp – 2), taču divvērtīgo metālu joni ir ar ļoti līdzīgu ietekmi visām izmantotajām HV, neradot nekādu ietekmi.

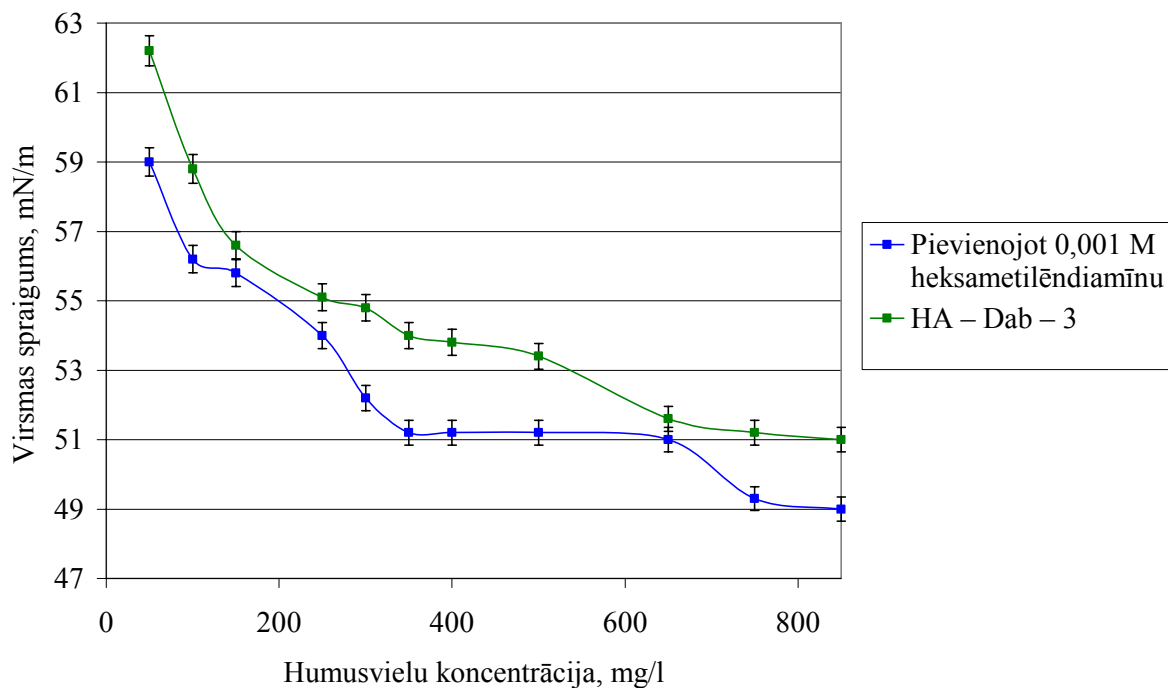


3.22. att. Metālu jonu ietekme uz sulfoalkalētās humīnskābes (HA – Mod – 9) spēju ietekmēt virsmas spraigumu.

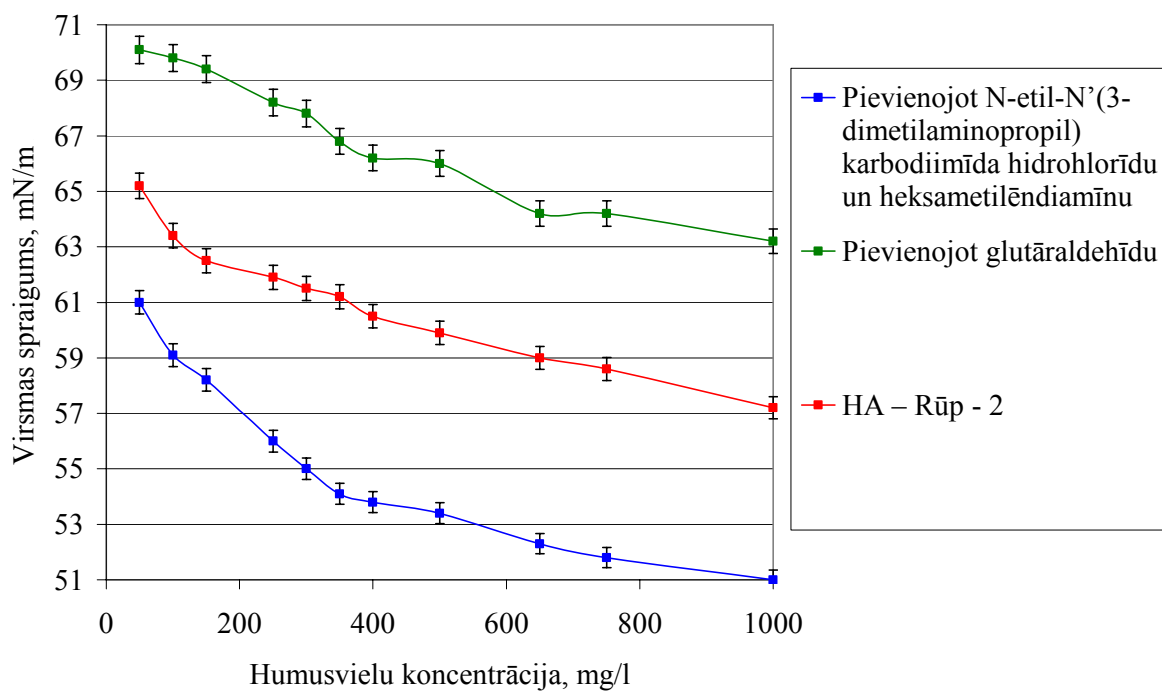
3.1.6. Humusvielu molekulu šķērsšūšanas ietekme uz humusvielu šķīdumu virsmas spraigumu

Izvirzot hipotēzi par HV molekulu šķērsšūšanu, radot agregātus, kuru spēja ietekmēt virsmas spraigumu būtu daudz lielāka, bija nepieciešamība pēc vielām, kurām būtu tādas īpašības. Kā iespējama risinājums varētu būt heksametilēndiamīna un glutāraldehīda izmantošana, kuru atlikumi spētu aplīpt ap micellām vai sašūt kopā vairākus agregātus. Tādā veidā tiktu radīti agregāti ar lielāku izmēru kā tīrām humusvielām un kuru spējai samazināt virsmas spraigumu vajadzētu būt augstākai.

HV šķīdumam pievienoja heksametilēndiamīnu, jo tā uzbūvi veidojošās metilgrupas varētu aplīpt ap HV agregātu palielinot tā izmērus. Jaunizveidotie HV supramolekulārie agregāti varētu ietekmēt šķīduma virsmas spraigumu. Pievienojot 0,001 M C₆H₁₆N₂ velēnu podzolaugšnes humīnskābju (HA – Dab – 3) šķīdumam ir vērojams virsmas spraiguma kritums (3.23. att.), taču tas nav ļoti atšķirīgs no tīra velēnu podzolaugšnes HS (HA – Dab – 3) šķīduma. Ja izmantotu koncentrētāku C₆H₁₆N₂, virsmas spraiguma kritums varētu būt krietni ievērojamāks, līdz ar to tiktu iegūts produkts, kuram piemīt izteiktas virsmas aktīvo vielu īpašības, kā arī apstiprināta izvirzītā hipotēze par humusvielu molekulu šķērsšūšanu.



3.23. att. Heksametilēndiamīna ietekme uz velēnu podzolaugšnes humīnskābes (HA – Dab – 3) spēju ietekmēt virsmas spraigumu.



3.24. att. Heksametilēndiamīna – N-etil-N'(3-dimetilaminopropil) karbodiimīda hidrohlorīda, glutārāldehīda ietekme uz Aldrich humīnskābes (HA – Rūp – 2) spēju ietekmēt virsmas spraigumu.

Izmantojot heksametilēndiamīna - N-etil-N'(3-dimetilaminopropil) karbodiimīda hidrohlorīda un glutāraldehīda šķīdumu (3.24. att.) ietekmi uz humusvielu šķīduma virsmas spraigumu, var novērot atšķirības starp izmantotajām vielām. Glutāraldehīds neiedarbojas kā HV molekulu šķērsšuvējs, bet gan kā virsmas spraiguma paaugstinātājs, jo aldehīda funkcionālās grupas spēj konjugēties ar aminogrupām un līdz ar to nodrošina molekulu šķērsšūšanu, kas samazina micellas hidrofobumu. Samazinoties micellas hidrofobumam samazinājusies arī tās spēja samazināt šķīduma virsmas spraigumu. Heksametilēndiamīna – N-etil-N'(3-dimetilaminopropil) karbodiimīda hidrohlorīda pievienošana HV šķīdumam nodrošina karboksilgrupu un aminogrupu reakciju un līdz ar to ļoti ievērojami spēja izmainīt virsmas spraigumu. Heksametilēndiamīna – N-etil-N'(3-dimetilaminopropil) karbodiimīda hidrohlorīda, kā arī heksametilēndiamīna (3.23. att.) pievienošana apstiprina hipotēzi par HV molekulu šķērsšūšanu, un jaunizveidoto agregātu spēju samazināt virsmas spraigumu.

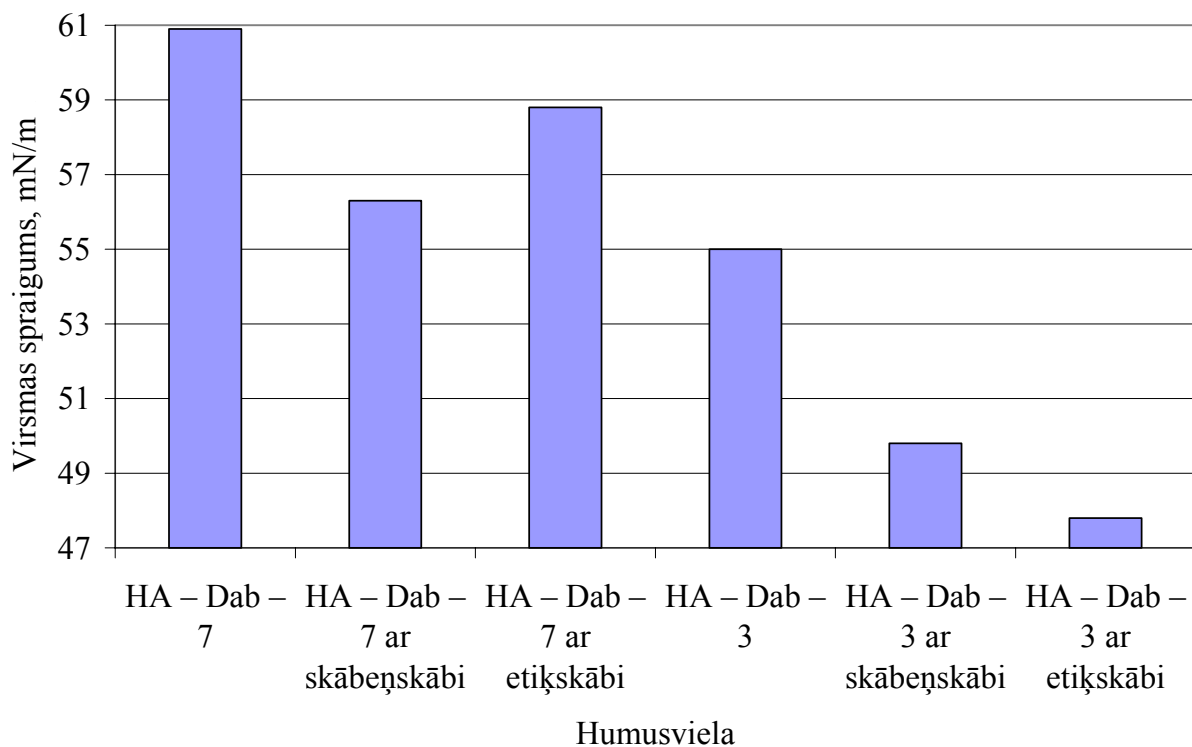
3.1.7. Organisko skābju ietekme uz humusvielu šķīdumu virsmas spraigumu

Literatūrā ir aprakstītas vielas, kuras spēj sagraut HV veidotos agregātus mazākās molekulās. Tādas vielas ir organiskās skābes, sevišķi dikarbonskābes. Skābes sagrauj supramolekulāros agregātus mazākās molekulās, taču starp tām izveidojas spēcīgas intra- un intermolekulāras ūdeņraža saites (Picollo et al., 2001; Picollo et al., 2003).

Lai novērtētu kādas izmaiņas uz virsmas spraigumu varētu radīt šādu vielu izmantošana darba gaitā tika izmantota skābeņskābe un etiķskābe. Izmantotajām humīnskābēm (velēnu podzolaugsnes (HA – Dab – 3) un Līvānu purva (HA – Dab – 7)) virsmas spraiguma krituma raksturs pēc skābeņskābes pievienošanas ir ļoti līdzīgs, taču atšķiras pēc etiķskābes pievienošanas. Atšķirības skābju ietekmē var radīt, tas, ka skābeņskābe ir dikarbonskābe un būtiskāk spēj ietekmēt ūdeņraža saišu sagraušanu. Līvānu purva humīnskābes (HA – Dab – 7) agregātus etiķskābe nav sašķēlusi tik mazos fragmentos kā skābeņskābe, tāpēc arī virsmas spraiguma kritums nav tik ievērojams. Pateicoties lielajam aromātisko struktūru daudzumam velēnu podzolaugsnes (HA – Dab – 3) molekulā atšķirībā no Līvānu purva humīnskābes (HA – Dab – 7) un pieaugušajai virsmai sašķeļoties lielajiem agregātiem, etiķskābes sastāvā esošās karboksilgrupas aktīvi saistījās ar HV micellām.

Palielinoties vides skābumam un jonu spēkam HV molekulām ir tieksme veidot lielākus agregātus, līdz ar to arī pazeminot virsmas spraigumu. Skābju ietekmē HV molekulu agregāti tiek sagrauti, taču individuālās molekulas spēj lielākā skaitā un blīvāk izkārtoties uz šķīduma virsmas. Starp tām izveidojas ūdeņraža saites, kā arī iedarbojas elektrostatiskā

pievilksnās, kas spēj samazināt virsmas spraigumu vairāk kā HV šķīdums bez apstrādes ar skābēm (3.25. att.).



3.25. att. Skābeņskābes un etiķskābes klātbūtnes ietekme uz velēnu podzolaugšnes (HA - Dab - 3) un Līvānu purva humīnskābju (HA - Dab - 7) šķīduma virsmas spraigumu.

3.2. Humusvielu īpašības raksturojošie parametri

Humusvielu raksturošanai plaši izmanto to sorbciju attiecību 465/665 nm (E_4/E_6). Šī attiecība nav atkarīga no humusvielu koncentrācijas šķīdumā, bet tā samazinās pieaugot humusvielu molekulas izmēram. Salīdzinot E_4/E_6 vērtības (3.2.tabula) ir redzama atšķirība starp dažādu humusvielu molekulu izmēriem. Vismazākā attiecība E_4/E_6 ir no Daugavas ūdens izdalītajai humīnskābei (HA - Dab - 4), bet vislielākā šī attiecība (molekulas izmērs) ir no kūdras un augsnes, kā arī no notekūdeņu dūņām izdalītajai humīnskābei.

Nosakot HV elementsastāvu (3.1.tabula), un aprēķinot elementu attiecības ar Van Krevelena formulu, var izteikt elementu attiecības H/C, kas ļauj raksturot alifātiskās struktūras humusvielās, un O/C - aromātiskās struktūras (4.tabula). Ar vislielāko aromātisko struktūru daudzumu ir sintētiskā no rezorcīna (HA - Sint - 2) iegūtā humīnskābe, notekūdeņu dūņu (HA - Dab - 10) un Tehum (HA - Rūp - 1) humīnskābe.

Humusvielu E₄/E₆, K_{PEG/W}, KMK, un elementsastāva attiecības O/C un H/C

Humusviela	E ₄ /E ₆	K _{PEG/W}	KMK, g/l	O/C	H/C
HA – Mod – 1	4,5	22,95	0,66		
HA – Mod – 2	4,71	9,38	0,56		
HA – Mod – 3	4,47	10,83	0,54		
HA – Mod – 4	4,23	14,26	0,55		
HA – Mod – 5	4,41	11,21	0,15	0,7134	1,1526
HA – Mod – 6	5,05	11,13	0,15		
HA – Mod – 7	4,25	4,93	0,14		
HA – Mod – 8	3,54	7,36	0,14		
HA – Mod – 9	4,38	5,79	0,89		
HA – Mod – 10	7,32	2,56	0,45	1,6114	0,8684
HA – Rūp - 1	4,29	5,52	0,46	0,4217	0,7248
HA – Rūp - 2	4,51	6,70	0,69	0,6477	1,1345
HA – Rūp – 3	4	31,2	0,61	1,4931	1,0356
FA – Rūp – 4	5,17	22,62	nav	1,0103	1,3905
HA – Sint – 1	5,42	3,80	0,67	0,9685	0,9371
HA – Sint - 2	3,48	16,67	0,35	0,2311	1,1706
HA – Dab – 1	3,83	8,21	0,2	0,5267	1,2007
HA – Dab – 2	3,73	4,39	0,44	0,7753	1,1377
HA – Dab – 3	3,71	5,47	0,21	1,0203	1,2978
HA – Dab – 4	8,97	0,69	0,18	2,3915	1,1526
HA – Dab – 5	5,95	13,2	0,08	0,6627	1,1327
HA – Dab – 6	2,51	4,39	0,39	0,8868	1,3069
HA – Dab – 7	2,37	5,25	0,34	0,6023	1,132
HA – Dab – 8	2,48	14,61	0,32	0,5882	1,0713
HA – Dab – 9	4,12	2,96	0,46	0,7483	1,0674
HA – Dab – 10	3,22	14,00	0,28	0,4825	1,544

Krietni mazāk aromātisko struktūru kā citām dabiskas izcelsmes humīnskābēm ir no ūdens un velēnu podzolaugšnes izdalītajām humīnskābēm. Atšķirībā no aromātisko struktūru daudzuma, kas ir samērā atšķirīgs arī no līdzīgas vides izdalītām humīnskābēm, alifātisko struktūru daudzums ir ļoti līdzīgs no dabiskas vides izdalītajās humīnskābēs. Daudz lielāku alifātisko struktūru, tāpat kā aromātisko struktūru daudzumu uzrāda rūpnieciski ražotā humīnskābe Tehum (HA – Rūp – 1).

Kaut gan humusvielu spēju ietekmēt virsmas spraigumu nosaka to hidrofobums, tomēr tik heterogēnas uzbūves molekulai kā humusvielai ir daudz citu faktoru, kas to var ietekmēt. No Daugavas ūdens izdalītajai humīnskābei (HA – Dab – 4) ir viszemākais hidrofobums, taču tās spēja ietekmēt virsmas spraigumu nav proporcionāla K_{PEG/W} salīdzinot ar, piemēram, HA – Mod – 1, Olaines purva HS (HA – Dab – 5). Rūpnieciski ražotajai HV (FA – Rūp – 4) ir ļoti augsts hidrofobums, taču virsmas spraigumu tā neietekmē. Tā ir vienīgā izmantotā fulvoskābe, kas varētu izskaidrot tās atšķirību no darbā izmantotajām humīnskābēm. Kaut gan

rūpnieciski ražotās humīnskābes Tehum (HA – Rūp – 1) molekulā ir vairāk aromātisko un alifātisko struktūru, tās $K_{PEG/W}$ ir zemāks kā Aldrich (HA – Rūp – 2), taču virsmas spraigumu tā spēj samazināt vairāk (3.14. att.). Spēja samazināt virsmas spraigumu ir atkarīga ne tikai no hidrofobuma, bet arī no humusvielu molekulas amfifīlās dabas. Tieši Tehum (HA – Rūp – 1), kurai ir mazāks hidrofobums, spēj samazināt virsmas spraigumu vairāk nekā Aldrich (HA – Rūp – 2), jo tai ir ne tikai mazāks daudzums aromātisko un alifātisko struktūru, bet arī ir vairāk hidroksilgrupu un karboksilgrupu, kuras kopā ar aromātiskajām struktūrām nosaka humusvielu izteikti amfifīlu uzbūvi, bet esot daudz lielākā pārākumā salīdzinot ar aromātiskajām struktūrām, samazina micellas spēju ietekmēt virsmas spraigumu.

Kritiskā micellu koncentrācija sniedz informāciju pie kādas humusvielu koncentrācijas tā tiek sasniegta. Pēc kritiskās micellu koncentrācijas sasniegšanas notiek spontāna micellu migrēšana un izkārtošanās, ietekmējot virsmas spraigumu. Virsmas spraiguma izmaiņu dinamika atšķirības iezīmē kritisko micellu koncentrācijas punktu uz virsmas spraiguma izmaiņu līknes. Dažām humusvielām (Daugavas ūdens (HA – Dab – 4), Spīgu purva sapropeļa (HA – Dab – 6), Līvānu purva (HA – Dab – 7), ar nitrogrupām modificētajai (HA – Mod – 10)) (3.8., 3.10., 3.13. att.) ir vērojams straujš virsmas spraiguma kritums līdz kritiskās micellu koncentrācijas punktam. Tajā brīdī, kamēr notiek micellu izkārtošanās process, virsmas spraiguma izmaiņas nenotiek. Turpinot pieaugt humusvielu koncentrācijai, virsmas spraigums atkal turpina kristies. Savukārt, no tanīna iegūtajai (HA – Sint – 1), Tehum (HA – Rūp – 1) humīnskābei (3.14., 3.15. att.) ir niecīgas virsmas spraiguma izmaiņas (HA – Sint – 1) līdz tiek sasniegta kritisko micellu koncentrācija, kad, turpinot pieaugt humusvielu koncentrācijai, notiek straujš virsmas spraiguma kritums.

Lai noteiktu humusvielu īpašības, kas nosaka to spēju samazināt virsmas spraigumu, ieskaitot iepriekš minētos parametrus, tika aprēķināts arī virsmas spraiguma maiņas gradients un virsmas piesātinājuma vērtība. Lai iegūtu šo parametru rezultātus (3.3.tabula), kā izejas dati tika izmantoti virsmas spraiguma izmaiņu rezultāti. Virsmas spraiguma maiņas gradients - $\Delta\gamma/\Delta C$ tika iegūts aprēķinot humusvielu virsmas spraiguma izmaiņas (mN/m) attiecībā pret izšķīdušo HV koncentrāciju (mg HV/l). Virsmas piesātinājuma vērtība jeb Gibsa absorbcija (Γ (mol/cm²)) ir ūdens – gaisa kontaktvirsmas vērtība, kas apraksta humusvielu molekulu daudzumu uz ūdens – gaisa kontaktvirsmas.

Humusvielas raksturojošie parametri - IS spektru attiecības (T_{3400}/T_{2900} , T_{3400}/T_{1600} , T_{1600}/T_{1000}), virsmas piesātinājuma vērtība - Γ (mol/cm^2) un virsmas spraiguma maiņas gradients ($\Delta\gamma/\Delta C$)

Humusviela	$\Delta\gamma/\Delta C$	Γ (mol/cm^2)	T_{3400}/T_{2900}	T_{3400}/T_{1600}	T_{1600}/T_{1000}
HA – Mod – 1	-0,012	$2,09 \cdot 10^{-5}$	0,885	0,9623	1,0291
HA – Mod – 2	-0,013	$9,46 \cdot 10^{-5}$	0,8731	1,0171	0,9034
HA – Mod – 3	-0,01	$7,00 \cdot 10^{-5}$	0,8719	0,9974	0,8932
HA – Mod – 4	-0,024	$4,54 \cdot 10^{-5}$	0,8674	1,0052	0,9231
HA – Mod – 5	-0,015	$7,07 \cdot 10^{-5}$	0,9342	1,0682	0,9657
HA – Mod – 6	-0,013	$1,12 \cdot 10^{-4}$	0,8291	0,8836	1,0894
HA – Mod – 7	-0,009	$6,62 \cdot 10^{-5}$	0,8463	0,8302	1,1092
HA – Mod – 8	-0,002	$1,24 \cdot 10^{-5}$	0,9298	1,0071	1,0408
HA – Mod – 9	-0,041	$9,49 \cdot 10^{-5}$	0,9205	0,9663	1,0027
HA – Mod – 10	-0,015	$9,90 \cdot 10^{-5}$	0,8992	1,0312	0,9661
HA – Rūp - 1	-0,039	$1,08 \cdot 10^{-4}$	0,8908	1,0689	0,8874
HA – Rūp - 2	-0,012	$7,42 \cdot 10^{-5}$	0,7468	1,0475	0,5443
HA – Rūp – 3	-0,013	$4,53 \cdot 10^{-5}$	0,69	0,965	0,7782
FA – Rūp – 4	-0,011	$4,01 \cdot 10^{-6}$	0,7273	0,8168	1,0544
HA – Sint – 1	-0,015	$5,32 \cdot 10^{-5}$	0,8446	0,8861	0,9605
HA – Sint - 2	-0,012	$4,10 \cdot 10^{-6}$	0,8723	1,0098	0,8744
HA – Dab – 1	-0,021	$1,21 \cdot 10^{-4}$	0,9122	0,9775	0,9473
HA – Dab – 2	-0,028	$1,61 \cdot 10^{-4}$	0,8191	0,8953	0,9247
HA – Dab – 3	-0,015	$1,04 \cdot 10^{-4}$	0,8931	0,9875	1,0375
HA – Dab – 4	-0,001	$1,02 \cdot 10^{-4}$	0,8063	0,9687	0,84
HA – Dab – 5	-0,012	$5,44 \cdot 10^{-5}$	0,8629	0,94	0,9058
HA – Dab – 6	-0,059	$4,51 \cdot 10^{-5}$	0,8107	0,8994	1,0274
HA – Dab – 7	-0,016	$9,07 \cdot 10^{-5}$	0,882	0,9807	0,9176
HA – Dab – 8	-0,005	$8,27 \cdot 10^{-5}$	0,8694	0,9322	0,9179
HA – Dab – 9	-0,025	$1,04 \cdot 10^{-4}$	0,8686	0,9741	0,9106
HA – Dab – 10	-0,039	$1,20 \cdot 10^{-4}$	0,9444	1,02	0,9091

Gibsa absorbcija tika aprēķināta pēc formulas:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \times \frac{d\gamma}{d \ln C},$$

kur R ir universālā gāzu konstante, T – absolūtā temperatūra, γ - humusvielu šķīduma virsmas spraigums un C – humusvielu koncentrācija (Kawahigashi et al., 1997). Attiecīgi no virsmas piesātinājuma vērtības (mol/cm^2) var aprēķināt platību, ko aizņem viena molekula. Šie rādītāji parāda mazāku molekulu spēju sasniegt lielāku blīvumu uz ūdens - gaisa kontaktovirsmas, bet nav uzlūkojami ar tādu ticamību, kādu uzrāda sorbcijas attiecība E_4/E_6 , jo šie rezultāti iegūti aprēķinot virsmas spraiguma izmaiņu datus.

IS spektru attiecības (T_{3400}/T_{2900} , T_{3400}/T_{1600} , T_{1600}/T_{1000}) uzrāda, ka humusvielu molekulās alifātisko struktūru daudzums pārsniedz hidroksilgrupu daudzumu, bet karboksilgrupu un ketonu daudzums ir ļoti līdzīgs.

3.3. Humusvielu molekulu īpašības, kuras nosaka HV spēju ietekmēt virsmas spraigumu

Kaut gan humusvielu ietekme uz dažādiem vidē notiekošajiem procesiem ir ļoti līdzīga, tās tomēr raksturo arī diezgan liela dažādība. Atšķiras to spēja ietekmēt atsevišķus procesus (piemēram, virsmas spraigumu, hidrofobu organisko vielu šķīdību), kā arī to molekulas. HV molekulās ir dažādas funkcionālo grupu koncentrācijas, atšķirīgs hidrofobums, kā arī molekulas izmēri un masa. Pētot HV molekulu īpašības, kuras izmaina to spēju ietekmēt virsmas spraigumu, var novērot to, ka nav tāda HV molekulas īpašība, kas viena pati raksturo humusvielas spēju izmainīt virsmas spraigumu. Ņemot vērā atšķirīgo HV izcelsmi, lai noteiktu īpašību kopumu, kas atbildīgas par virsmas aktivitātes izmaiņām, tika izmantotas pāru attiecības (korelācijas koeficients – R^2) starp tām. Korelācijas koeficienta ticamība tika noteikta pie būtiskuma $p=0.05$ līmeņa. Ja korelācijas koeficients ir no 0 - 0,33, tad korelācija ir vāja, ja 0,33 - 0,66 - korelācija ir vidēja, ja 0,66 - 1 - korelācija ir augsta (Liepa, 1974).

3.4. tabula

Modificēto humīnskābju pāru korelācijas (R^2) starp HV molekulu raksturojošām īpašībām ($p = 0,05$)

HV īpašību parametri	Γ (mol/cm ²)	E_4/E_6	T_{3400}/T_{2900}	$\Delta\gamma$ (mN/m)	$K_{PEG/W}$	KMK, g/l
$\Delta\gamma/\Delta C$	0,1459	0,004	0,0337	0,1616	0,0086	0,4959*
Γ (mol/cm ²)		0,325	0,0954	0,9544**	0,2453	0,0069
E_4/E_6			0,0097	0,3037	0,1153	0,0084
T_{3400}/T_{2900}				0,0393	0,0205	0,0201
Starpība					0,2616	0,0142
$K_{PEG/W}$						0,0474

* - ja korelācija ir vidēja (0,33 - 0,66); ** - ja korelācija ir augsta (**0,66 – 1**).

Korelācijas koeficienti starp humusvielu molekulu īpašībām nav īpaši augsti, taču nereti savstarpējās korelācijas lielumu izmaina kādas HV parametra atšķirības (piemēram, fulvoskābe starp komerciāli ražotajām HV). Ja neizmanto šo HV, tad šī korelācija būtu daudz augstāka, kas priekš tik heterogēnas uzbūves vielām kā HV ir uzskatāma par ļoti respektējamu attiecību.

Kaut gan hidrofobums nosaka HV spēju samazināt virsmas spraigumu, taču modificētajām humīnskābēm (3.4. tabula) $K_{PEG/W}$ neuzrāda ciešu sakarību ne ar vienu no citiem parametriem. Tas ir izskaidrojams, ka katra humīnskābe ir modificēta izmantojot atšķirīgas vielas un metodes, radot ievērojamas atšķirības starp tām. Modificētajām

humīnskābēm nozīmīgāko korelāciju uzrāda Gībsa absorbcija kopā ar E_4/E_6 un virsmas spraiguma starpību ($\Delta\gamma$ (mN/m)). Virsmas spraiguma samazinājuma straujumu jeb virsmas spraiguma maiņas gradientu ietekmē kritiskā micellu koncentrācija, pēc kuras sasniegšanas var notikt straujš virsmas spraiguma kritums.

3.5. tabula

Rūpnieciski ražoto humīnskābju un fulvoskābes pāru korelācijas starp HV molekulu raksturojošām īpašībām ($p = 0,05$)

HV īpašību parametri	Γ (mol/cm ²)	E_4/E_6	T_{3400}/T_{2900}	$K_{PEG/W}$	O/C	KMK, g/l
$\Delta\gamma/\Delta C$	0,2574	0,777**	0,2969	0,3622*	0,6622**	0,3418*
Γ (mol/cm ²)		0,002	0,0887	0,929**	0,0073	0,9135**
E_4/E_6			0,236	0,0273	0,9779**	0,2166
T_{3400}/T_{2900}				0,0233	0,1441	0,1442
$K_{PEG/W}$					0,0038	0,7223**
O/C						0,0587

* - ja korelācija ir vidēja (0,33 - 0,66); ** - ja korelācija ir augsta (**0,66 – 1**).

Rūpnieciski ražotajām HV (3.5. tabula) visaugstākās korelācijas demonstrē hidrofobuma un kritiskās micellu koncentrācijas rādītāji. Kritiskā micellu koncentrācija ir nozīmīga kā virsmas spraiguma krituma straujuma noteicēja, ko savukārt, apzīmē agregātu koncentrācija uz ūdens – gaisa robežvirsmas. Virsmas spraiguma maiņas gradientu nozīmīgi ietekmē HV hidrofobums, kas, savukārt, ir atkarīgs no aromātisko un alifātisko grupu koncentrācijas. Augstāka funkcionālo grupu koncentrācija nosaka to, ka arī agregātu izmēri būs lielāki.

No dabiskas vides izdalīto humīnskābju spējas ietekmēt virsmas spraigumu (3.6. tabula) korelācijas ar to molekulu īpašību aprakstošajiem parametriem nav ļoti izteiktas, kas ir izskaidrojams arī ar to daudzveidību gan ar vecumu, gan ar atrašanos vidē. Arī ietekme uz virsmas spraigumu atšķiras gan augsnes, gan kūdras, gan no ūdens izdalītajām humīnskābēm.

Dabiskajām humīnskābēm visaugstākā korelācija ir starp aromātisko grupu daudzumu un sorbcijas attiecību E_4/E_6 , kas ir loģiski, jo E_4/E_6 ir komplekss parametrs, kas apzīmē gan HV molekulmasu, gan arī aromātiskumu.

No dabiskas vides izdalīto humīnskābju pāru korelācijas starp HV molekulu raksturojošām īpašībām ($p = 0,05$)

HV īpašību parametri	Γ (mol/cm ²)	E_4/E_6	T_{3400}/T_{2900}	$K_{PEG/W}$	O/C	KMK, g/l
$\Delta\gamma/\Delta C$	0,0139	0,255	0,0002	0,0034	0,1307	0,0345
Γ (mol/cm ²)		0,0004	0,0389	0,0353	0,00003	0,0087
E_4/E_6			0,1516	0,1073	0,6742**	0,1213
T_{3400}/T_{2900}				0,3432*	0,3531*	0,2815
$K_{PEG/W}$					0,3712*	0,2912
O/C						0,0041

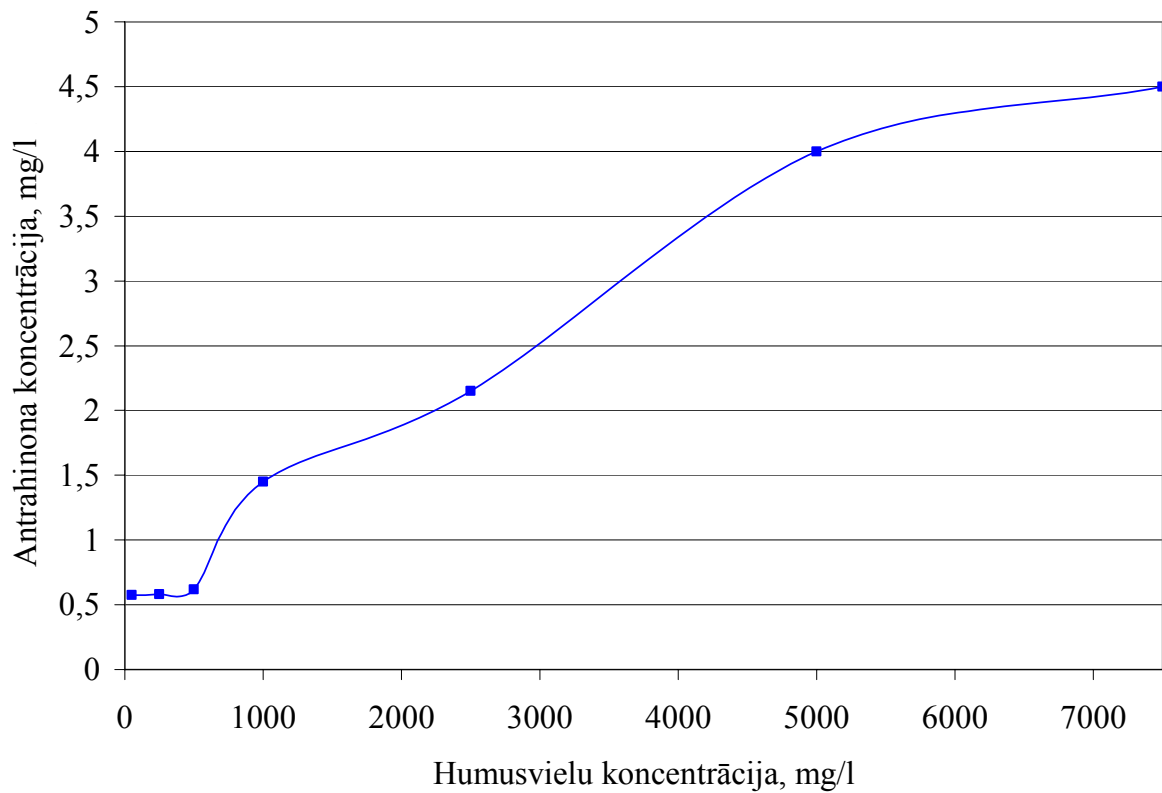
* - ja korelācija ir vidēja (0,33 - 0,66); ** - ja korelācija ir augsta (**0,66 – 1**).

Kaut gan darba gaitā tika izmantotas HV ar dažādu izcelsmi, tomēr to spējas ietekmēt virsmas spraigumu ir atkarīgas no vienādām to īpašībām, respektīvi, no hidrofobuma, molekulu izmēra, kā arī funkcionālo grupu attiecībām.

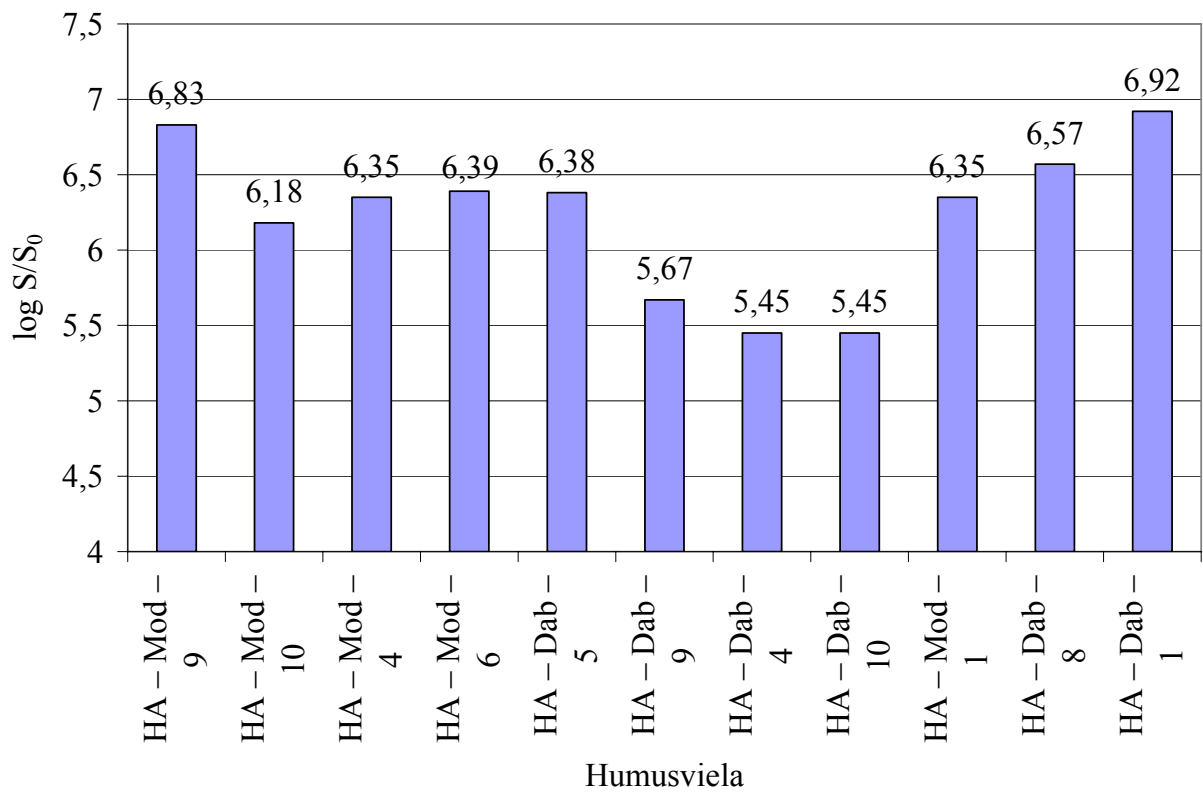
3.4. Humusvielu spēja ietekmēt hidrofobu organisko vielu šķīdību

Humusvielām piemīt amfifils raksturs, t.i. spēja šķīdināt gan hidrofobas, gan hidrofilas vielas, pateicoties aromātiskajām, alifātiskajām struktūrām, kā arī karboksilgrupām un fenolu hidroksilgrupām. Lai pārlicinātos par HV spēju šķīdināt hidrofobas organiskas vielas, tika izmantota hidrofoba organiskā viela – antrahinons, kura šķīdība ūdenī sasniedz 0,00000032 mg/l.

Lai noteiktu humusvielu spēju šķīdināt hidrofobas organiskas vielas (antrahinona) šķīdību, tika izmantota dažādu koncentrāciju tipiskā podzola (HA – Dab – 1) humīnskābe. Kā redzams 3.26. attēlā, pieaugot humusvielu koncentrācijai, ievērojami palielinās antrahinona šķīdība. Pie zemām hmusvielu koncentrācijām šķīdības pieauguma raksturs ir niecīgs, taču to koncentrācijai pārsniedzot 500 mg/l šķīdība ievērojami pieaug. Šie rezultāti apliecina, ka humusvielas var izmantot ar hidrofobām organiskām vielām piesārņotas vides rekultivācijā.



3.26. att. Tipiskā podzola humīnskābes (HA – Dab – 1) spēja ietekmēt antrahinona šķīdību atkarībā no tās koncentrācijas.

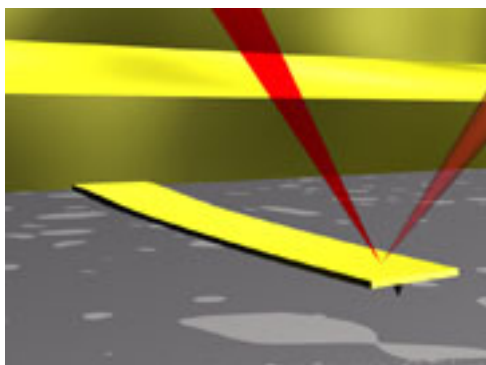


3.27. att. Antrahinona šķīdība dažādos humīnskābju šķīdumos.

Faktori, kas nosaka to kāpēc dažādas humīnskābes tik dažādi ietekmē antrahinona šķīdību ir ļoti dažādi, jo humīnskābes ir izdalītas no dažādām vidēm, un katrai ir atšķirīgs funkcionālo grupu daudzums. Atšķirības spējā šķīdināt antrahinonu varētu būt izskaidrojamas ar to, ka tika izmantotas humīnskābes ar vienādas koncentrācijas, tomēr katrai humīnskābei varētu atšķirties šķīdības līknes raksturs atkarībā no to koncentrācijas. Ļoti atšķirīgu šķīdību no citām uzrāda tipiskā podzola (HA – Dab – 1) un ar sulfogrupām modificētā humīnskābe (HA – Mod – 9), ko varētu saistīt ar to strukturālajām īpašībām. Ļoti līdzīgi antrahinona šķīdību ietekmē humīnskābes, kuras ir visjaunākās (3.27. att.). Tās ir Daugavas ūdens (HA – Dab – 4), komposta (HA – Dab – 9) un notekūdeņu dūņu (HA – Dab – 10) humīnskābes, kuru spēja palielināt hidrofobu organisko vielu šķīdību ir krietni zemāka kā citām humīnskābēm.

3.5. Humusvielu molekulu izpēte izmantojot atomspēku mikroskopiju

Atomspēku mikroskopijas darbības princips ir virsmas skenēšana ar adatiņu, kura ir pārklāta ar Si_3N_4 , tādējādi iegūstot virsmas attēlu. Adatiņa ir pievienota ļoti jūtīgai atsperei, kura pavirza adatiņu atkarībā no parauga reljefa. Pozicionēšanas detektors un lāzera stars fiksē



adatiņas un parauga atgrūšanās spēku (attēlojot reljefu) (3.28. att.). Paraugam jābūt ļoti labi piestiprinātam (absorbētam) uz priekšmetstikliņa, lai tā daļas neaplīptu ap skenējošo adatiņu. Ar Asylum research MFP-3D-BIO™ atomspēku mikroskopu var skenēt arī šķīdumā, taču iepriekšminētā iemesla dēļ, tajā nedrīkst būt peldošas parauga daļiņas,.

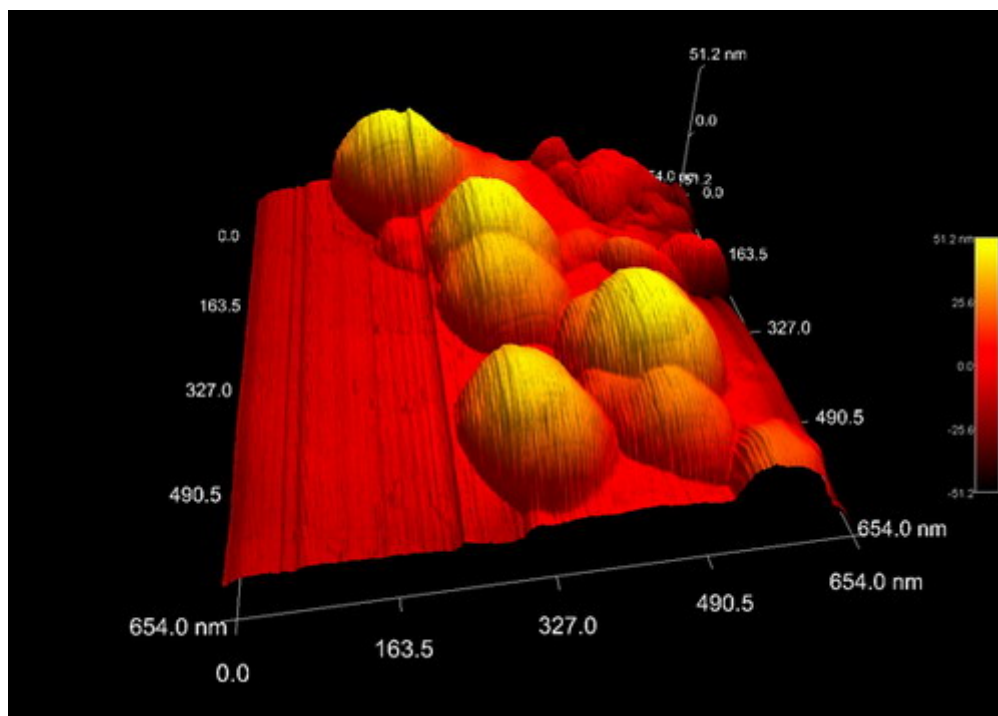
3.28. att. AFM darbības princips (<http://stm2.nrl.navy.mil/how-afm/how-afm.html#SPMconcept>).

Skenēšanas laukuma izmēri var būt ļoti dažādi. Darbā izmantoto humusvielu skenēšanas laukumu izmēri ir no $1 \times 1 \mu\text{m}$ līdz $800 \times 800 \text{ nm}$.

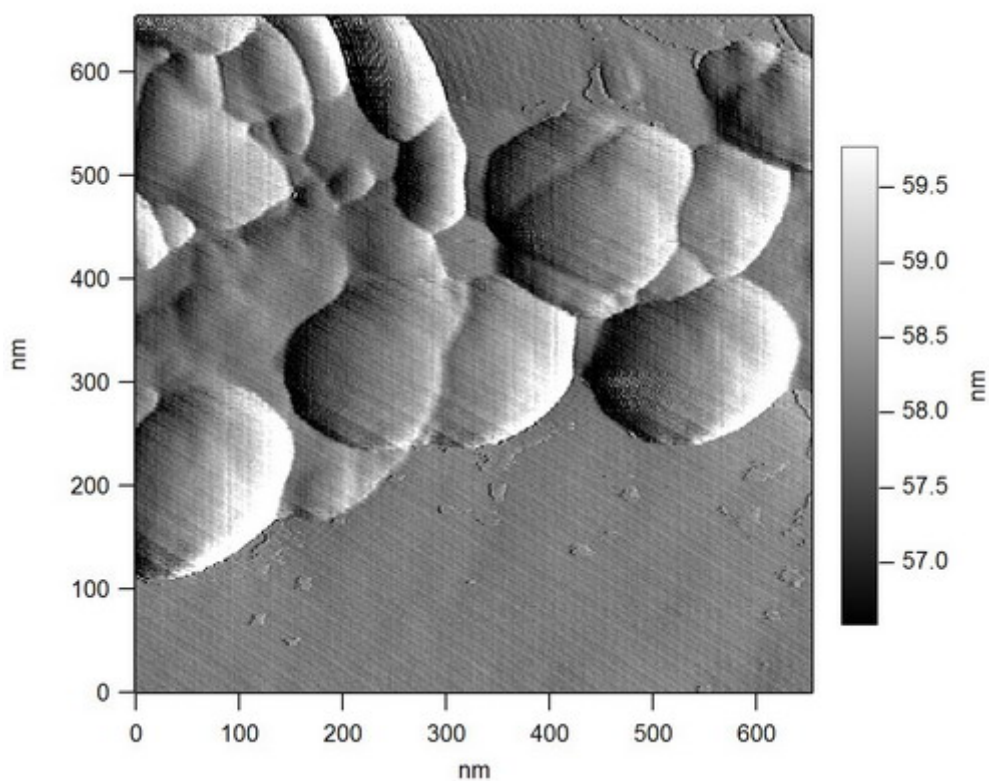
Humusvielu izpētē atomspēku mikroskopiju (AFM) izmanto, jo tā ļauj noteikt molekulu izmērus, to agregāciju, absorbciju uz virsmas, kā arī morfoloģiskās izmaiņas, saistoties ar joniem. Izmantojot AFM tiek arī noteikts HV struktūras tips - lodveida agregāti vai fraktāla uzbūve (Plaschke et al., 2000).

Kā redzams (3.29., 3.30. att.) ar nitrogrupām modificētā humīnskābe (HA – Mod – 10) veido lodveida molekulu agregātus, kuru lielums svārstās no 130 līdz 200 nm. Mazāko

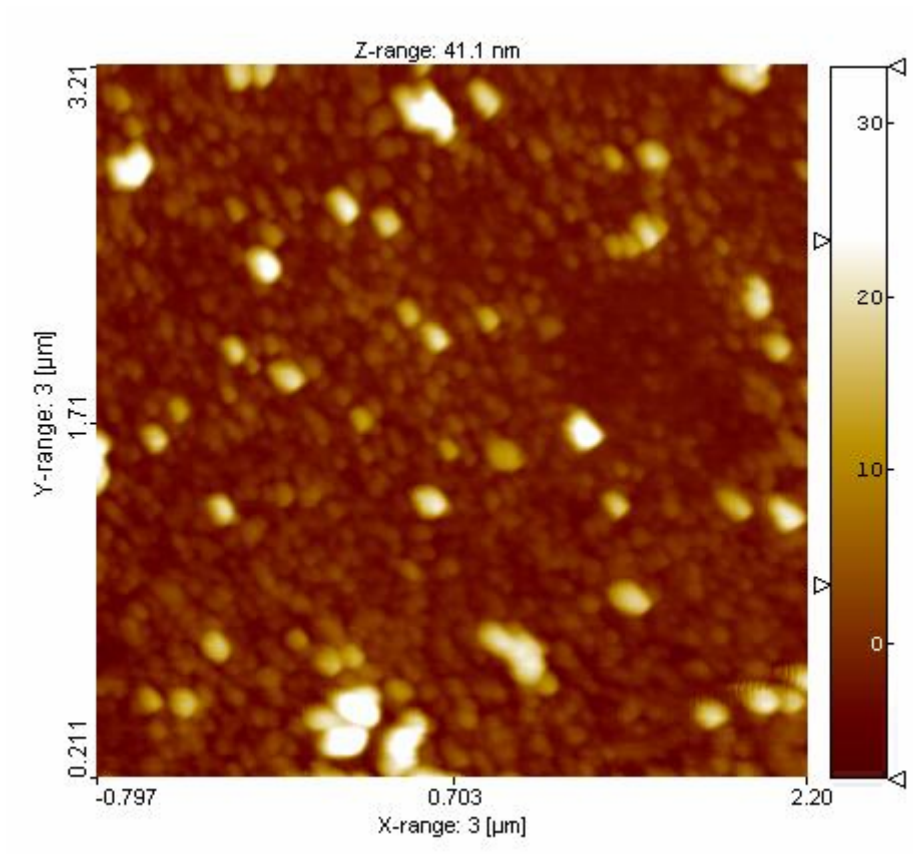
agregātu izmēri, kuras varētu būt arī individuālas molekulas, sasniedz 55 – 75 nm. Lodveida molekulu augstums sasniedz 10 - 50 nm, kas neatbilst to platumam.



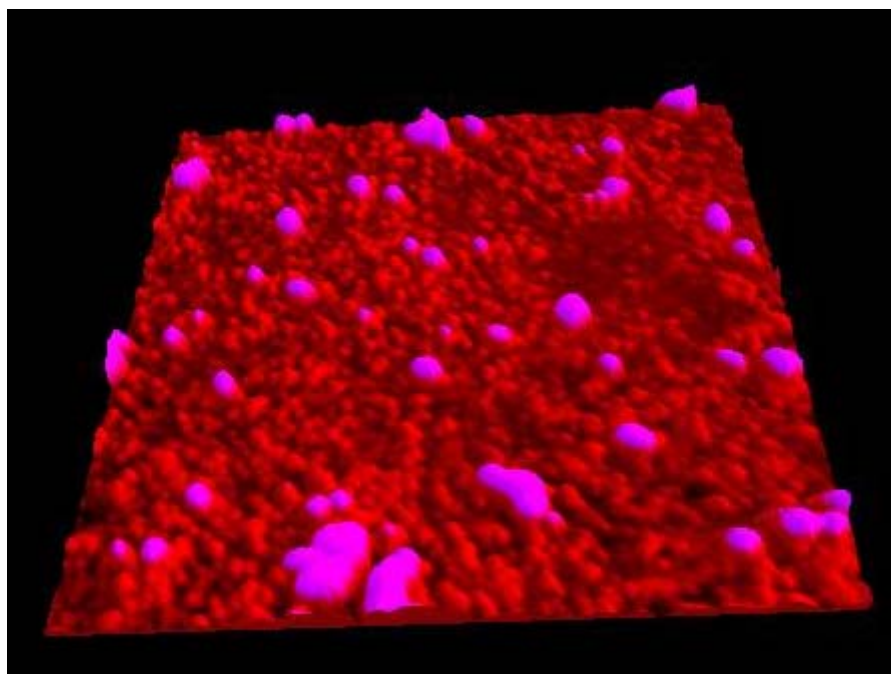
3.29. att. Ar nitrogrupām modificētās humīnskābes (HA – Mod – 10) 3D AFM attēls.



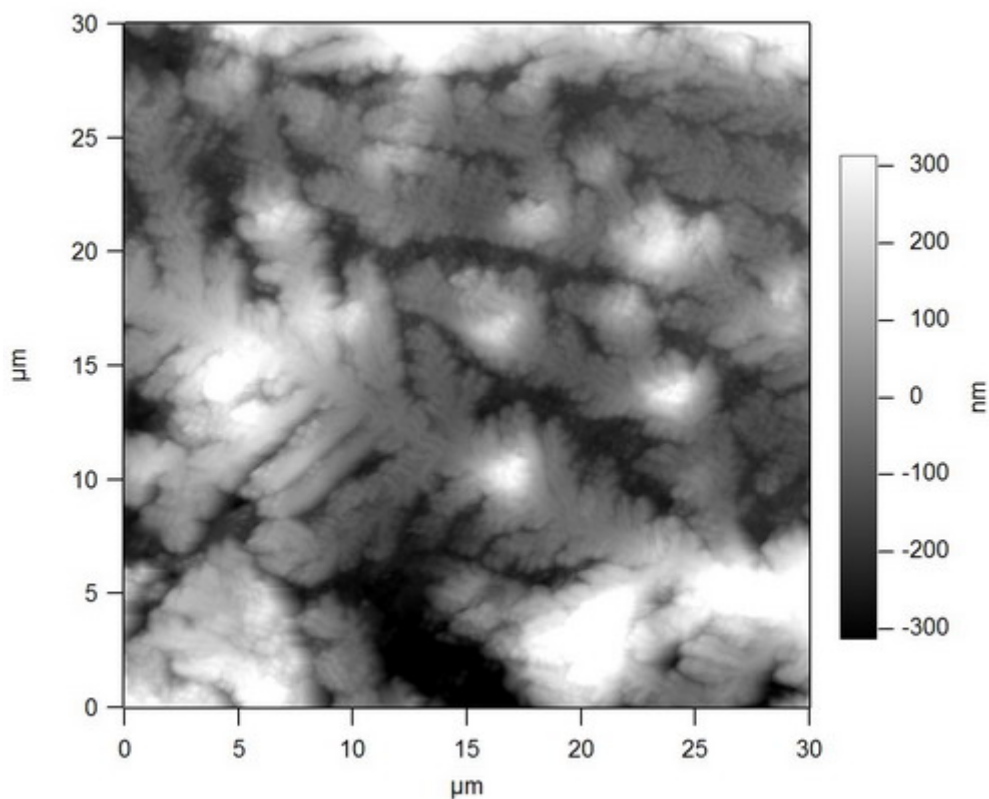
3.30. att. Ar nitrogrupām modificētās humīnskābes (HA – Mod – 10) paaugstinājuma amplitūdas AFM attēls.



3.31. att. Līvānu purva humīnskābes (HA – Dab – 7) AFM attēls.



3.32. att. Līvānu purva humīnskābes (HA – Dab – 7) 3D AFM attēls.



3.33. att. Daugavas ūdens humīnskābes (HA – Dab – 4) AFM attēls.

Tas nozīmē, ka molekulas, uznesot uz priekšmetstikliņa un žāvējot, ir nedaudz saplakušas, kas ir izskaidrojams ar dehidratāciju un hidrofilās daļas tieksmi absorbēties uz virsmas, to aplājot. Saplakšanu var ievērojami mazināt paraugu žāvējot nevis ar gaisā, bet izmantojot šķidro slāpekli (Liu et al., 2000), taču biežāk tiek izmantota žāvēšana gaisā (Ikai and Österberg, 1996; Plaschke et al., 2000; Wen et al., 2002). Atšķirībā no modificētās (HA – Mod – 10) (3.29., 3.30. att.), Līvānu purva humīnskābei (HA – Dab – 7) bez agregātiem var izšķirt arī individuālas molekulas (3.31., 3.32. att.), kuru lielums svārstās no 30 līdz 60 nm, bet agregāti sasniedz 150 – 180 nm. Pēc AFM mikroskopijas analīzes ar nitrogrupām modificētā HS (HA – Mod – 10) uzrāda līdzīgus molekulu izmērus ar Līvānu purva HS (HA – Dab – 7) (3.3. tab.). Humusvielas var veidot arī fraktālu uzbūvi kā Daugavas ūdens HS (HA – Dab – 4) (3.33. att.). HV fraktālu uzbūvi veido dehidratācijas rezultātā, sagatavojot paraugu AFM vai skenējošajai elektronmikroskopijai (ESEM). Paskābinot HV šķīdumu notiek agregācijas process, taču šķīdumam žūstot notiek sāļu kristalizēšanās. Agregācijas un sāļu kristalizācijas rezultātā HV molekulas izkārtojas veidojot fraktālu uzbūvi. HV šķīdumos nav novērota fraktāla uzbūve, tāda ir tikai izžāvētiem paraugiem, tāpēc molekulu un to agregātu izmēru pētniecību ir nepieciešams turpināt (Redwood et al., 2005).

SECINĀJUMI

1. Humusvielu virsmas spraiguma mērījumi parādīja, ka tās spēj būtiski samazināt ūdens šķīduma virsmas spraigumu, līdzīgi kā virsmas aktīvās vielas.

2. Pētot apstākļus, kas spēj ietekmēt humusvielu spēju samazināt virsmas spraigumu, var secināt, ka visnozīmīgāk virsmas spraigumu spēj ietekmēt HV koncentrācija, šķīduma pH un jonu spēks, bet arī metālu (īpaši daudzvērtīgo metālu jonu) ietekme var būt būtiska.

3. To, ka humusvielas izturas kā virsmas aktīvās vielas nosaka tās micellārā uzbūve, bet atšķirības spējā ietekmēt virsmas spraigumu nosaka HV molekulas amfifilā daba un tajā esošo hidrofilo un hidrofobo funkcionālo grupu daudzums un to attiecība.

4. Humusvielu molekulu īpašību izpēte un to novērtējums, ļauj secināt, ka nav konkrētas molekulas īpašības, kas nosaka to, ka HV spēj samazināt virsmas spraigumu, bet to ietekmē vairāku īpašību komplekss. Kā nozīmīgāko HV īpašību, kas nosaka to spēju ietekmēt virsmas spraigumu var minēt molekulas hidrofobumu. Iespējams, ka spējas izmainīt virsmas spraigumu nosaka arī molekulas fiziskais lielums. Lielākās molekulas spēj intensīvāk samazināt virsmas spraigumu.

5. HV spējas izmainīt virsmas spraigumu ir atkarīgas no to izcelsmes (kūdra, augsne, nogulumi, ūdens) un humifikācijas procesu ātruma, kādā tās veidojušās, kā arī no HV vecuma. Efektīvāk virsmas spraigumu spēj samazināt humusvielas, kuras veidojušās intensīvas humifikācijas apstākļos. Savukārt, vecākām humusvielām raksturīgs mazāk intensīvs virsmas spraiguma kritums pie zemām HV koncentrācijām.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. **Aiken, G. R. (1985)** Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances. *In: Humic substances in soil, sediments and water* (Eds. Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., MacCarthy, P.) N.Y.: Wiley
2. **Anderson, D. W., Paul, E. A., Arnard, N. A. (1974)** Extraction and characterization of humus with reference to clay-associated humus. *Can. J. Soil Sci.*, **54**, 317 – 323
3. **Anderson, M. A., Hung, A., Mills, D., Scott, M. S. (1995)** Factors affecting the surface tension of soil solutions and solutions of humic acids. *Soil Sci.*, **160**, 111 – 116
4. **Berzelius, J. J. (1839)** *Lehrbuch der Chemie*, 3rd ed. Dresden, Leipzig
5. **Brinkmann, T., Horsch, P., Sartorius, D., Frimmel, F. (2003)** Photoformation of low-molecular-weight organic acids from brown water dissolved organic matter *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 4190-4196
6. **Buffle, J. (1977)** Les substances humiques et leurs interaction avec les ions minéraux. *In: Conference Proceedings de la Commission d'Hydrologie Applique de l'A.G.H.T.M. L'Universite d'Orsay.* 3-10
7. **Buffle, J. (1988)** Complexation reactions in aquatic systems. Ellis Horwood: Chichester.
8. **Chen, Y., Senesi, N., Schnitzer, M. (1997)** Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **41**(2), 352-358
9. **Chien, Y. Y., Kim, E., Bleam, W. F. (1997)** Paramagnetic relaxation of antrazine solubilized by humic micellar solutions. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3204 - 3208
10. **Conte, P., Piccolo, A. (1999)** High pressure size exclusion chromatography (HPSEC) of humic substances: molecular sizes, analytical parameters and column performance. *Chemosphere*, **38** (3), 517-528
11. **Dragunov, C.C., Zhelokhotseva, H. H., Strelkova, E. J. (1948)** A comparative study of soil and peat humic acids. *Pochvovedenije*, **7**, 409-420
12. **Engebretson, R. R., von Wandruszka, R. (1994)** Microorganization in dissolved humic acids. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1934 – 1941
13. **Engebretson, R. R., von Wandruszka, R. (1996)** Quantitative approach to humic acid associations. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 990 – 997
14. **Flaig, W. (1960)** Chemie der Humusstoffe. *Suomen Kem.*, **33**, 229-251
15. **Fuchs, W. (1930)** Die Chemie der Kohle. Berlin
16. **Gašparovič, B., Čosovič, B. (2003)** Surface – active properties of organic matter in the North Adriatic sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.*, **58**, 555 – 566

17. **Guetzloff, T. F., Rice, J. A. (1994)** Does humic acid form a micelle? *Sci. Total Environ.*, **152**, 31 – 35
18. **Guetzloff, T. F., Rice, J. A. (1996)** Micellar nature of humic colloids. *In: Proceedings American Chemical Society symposium series 651. Humic and Fulvic acids isolation, structure and environmental role*, Washington, 18 – 25
19. **Hedges, I. J., Oades, J. M. (1997)** Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. *Org. Geochem.*, **27**, 319-361.
20. **Hejzlar, J., Szpakowska, B., Wershaw, R. L. (1994)** Comparison of humic substances isolated from peatbog water by sorption on DEAE-cellulose and Amberlite XAD-2. *Water Res.*, **28**, 1961-1970
21. **Hessen, D.O., Tranvik, L. (1998)** Aquatic humic substances: Ecology and Biogeochemistry. *Ecological Series 133*. Heidelberg, 346
22. **Hui-Feng, S., Hase, T., Hata, N., Kasahara, I., Taguchi, S. (2001)** Membrane filters as solid-phase extraction media for the spectrophotometric determination of cationic surfactants in river water and sediment. *Anal. Sci.*, **17**, 197-200
23. **Ikai, A., Österberg, R. (1999)** Atomic force microscopy of humic acids. *Scanning Microscopy* **10**, 4, 947 – 951
24. **Jones, M. N., Bryan, N. D. (1999)** Colloidal properties of humic substances. *Adv. Colloids Int. Sci.* **78**, 1-48.
25. **Kasatochkhin, V. I. (1951)** The structure of carbonized substances. *Izv. AN SSSR. Otd.Tehn. Nauk*, **9**, 145-186
26. **Kawahigashi, M., Fujitake, N., Tsurudome, T., Suzuki, S., Otsuka, H. (1997)** Changes in configurations and surface active properties of humic acid with increasing concentration of NaCl. *In Proceedings of the 8th IHSS meeting. The role of humic substances in the ecosystems and in environmental protection*, Wroclaw, Poland, 127 – 133
27. **Kļaviņš, M. (1993)** Latvijas ūdeņu humusvielas. Rīga, Roskilde: LU. 88. lpp.
28. **Kļaviņš, M. (1998)** Aquatic humic substances: characterization, structure and genesis. Rīga: LU, 234 lpp.
29. **Kļaviņš, M. (2006)** Derivatization methods of humic substances. *Chemosphere* (in preparation)
30. **Kögel-Knabner, I. (2002)** The macromolecular organic composition of plant and microbial reisdues as inputs to soil organic matter. *Soil Biol. Biochem.*, **34**, 139-162
31. **Kononova, M. M. (1966)** *Soil organic matter*, Oxford: Pergamon Press
32. **Liepa, I. (1974)** Biometrija. Rīga: Zvaigzne

33. **Liu, A., Wu, R. C. Eschenazi, E., Papadopoulos, K. (2000)** AFM on humic acid adsorption on mica. *Colloids Surf. A*, **174**, 245 – 252
34. **Malcolm, R. L. (1985)** Geochemistry of stream fulvic and humic substances. *In: Humic substances in soil, sediments and water* (Eds. Aiken G.R., McKnight D.M., Wershaw R.L., McCarthy P.) N.Y.: Wiley, 181 – 210
35. **Manskaya, S. M., Drozdova, T. V. (1968)** Geochemistry of organic substances. Pergamon, Elmsford, N.Y., 345
36. **Moreda-Piñero, A., Bermejo-Barrera, A., Bermejo-Barrera, P. (2004)** New trends involving the use of ultrasound energy for the extraction of humic substances from marine sediments. *Anal. Chim. Acta*, **524**, 97-107.
37. **Piccolo, A., Conte, P., Cozzolino, A. (2001)** Chromatographic and spectrophotometric properties of dissolved humic substances compared with macromolecular polymers. *Soil Sci.*, **166** (3), 174 – 185
38. **Piccolo, A., Conte, P., Spaccini, R., Chiarella, M. (2003)** Effects of some dicarboxylic acids on the association of dissolved humic substances. *Biol Fertil. Soils*, **37**, 255 – 259
39. **Plaschke, M., Römer, J., Klenze, R., Kim, J. I. (2000)** Influence of europium(III) on the adsorption of humic acid onto mica studied by AFM. *Surf. Int. Anal.*, **30**, 297 - 300
40. **Popov A., Borisova T. (2000)** Adsorption dicarboxylcobaltane anion at the water/1,2 – dichloroethane interface. Influence of counterions nature. *J. Colloids Int. Sci.*, **236**, 20 – 27
41. **Redwood, P. S., Lead, J. R., Harrison, R. M., Jones, I. P., Stoll, S. (2005)** Characterization of humic substances by environmental scanning electron microscopy. *Environ. Sci. Technol.*, **39** (7), 1962 – 1966
42. **Rice, J. A., MacCarthy, P. (1989)** Isolation of humin by liquid-liquid partitioning. *Sci. Total Environ.*, **81/82**, 61-69
43. **Schnitzer, M. (1978)** Humic substances: chemistry and reactions. In: *Soil organic matter* (Eds.: Schnitzer M., Khan S. U.) Amsterdam:Elsevier, 1-64
44. **Schnitzer, M., Khan, S. U. (eds). (1972)** Humic substances in the environment. New York: Marcel Dekker.
45. **Schulten, H. R., Schnitzer, M. (1993)** A state of the art structural concept for humic substances. *Naturwissenschaften*, **80**, 29-30
46. **Sierra, M. M. D., Rauen, T. G., Tormen, L., Debacher, N. A., Soriano-Sierra, E. J. (2005)** Evidence from surface tension and fluorescence data of a pyrene – assisted micelle – like assemblage of humic substances. *Water Res.*, **39**, 3811 - 3818

47. **Steinberg, E. W. (2003)** Ecology of humic substances in freshwaters, Springer – Verlag: Berlin Heidelberg
48. **Stevenson, F. J. (1985)** Organic matter – micronutrient reactions in soil. *In: Micronutrients in Agriculture*. (Eds. Mortvedt J.J., Cox E.R., Shuman L.M., Welch R.M.) Soil Sci. Soc. Am., 145-186
49. **Stevenson, F. J. (1982)** Humus Chemistry - Genesis, Composition, Reactions. N.Y.: John Wiley and Sons.
50. **Tan, K. H. (2005)** Soil sampling, preparation, and analysis - second edition. N.Y.: Taylor & Francis group, 623
51. **Terashima, M., Fukushima, M., Tanaka, S. (2004)** Evaluation of solubilizing ability of humic aggregate basing on the phase – separation model. *Chemosphere*, **57**, 439 – 445
52. **Terashima, M., Fukushima, M., Tanaka, S. (2004)** Influence of pH on the surface activity of humic acid: micelle – like aggregate formation and interfacial adsorbtion. *Colloids Surf. A*, **247**, 77 – 83
53. **Thurman, E. M., Malcolm, R. L. (1981)** Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, **15** (4), 463-466.
54. **Wandruszka, R. (1998)** The micellar model of humic acid: evidence from pyrene fluorescence measurements. *Soil Sci.*, **163** (12), 921 – 930
55. **Wandruszka, R. (2000)** Humic acids: Their detergent qualities and potential uses in pollution remediation. *Geochem. Trans.*, **2**, 38-42
56. **Wen, L., Wu, R. C., Eschenazi, E., Papadopoulos, K. (2002)** AFM of amidine latex particles attachment on mica. *Colloids Surf. A*, **197**, 157 – 165
57. **Wersahw, R. L. (1986)** A new model for humic materiãls and their interactions with hydrophobic organic chemicals in soil – water and sediment – water systems. *J. Contam. Hydrol.*, **1**, 29 – 45
58. **Wersahw, R. L. (1990)** The importance of humic substance – mineral particle complexes in the modelling of contaminant transporti n sediment – water systems. *In: Organic substances and sediments in water*. Vol. 1, Humics and soil (Ed. Baker R. A.), Boca Raton: Lewis Publ., 23 – 35
59. **Wershaw, R. L., Aiken, G. R. (1985)** Molecular size and weight measurement of humic substances. *In: Humic substances in soil, sediments and water* (Eds. Aiken G. R., McKnight D. M., Wershaw R. L., MacCarthy P.) N.Y.: Wileys, 86 – 99
60. **Wershaw, R. L. (1993)** Model for humus. *Environ. Sci. Technol.*, **27**(5), 814-817

61. **Yates, L.,M., von Wandruszka, R. (1999)** Effects of pH and metals on the surface tension of aqueous humic materials. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **63**, 1645 – 1649
62. **Zavarzina, A. G., Demin, V. V., Nifanteva, T. I., Skhinev, T. V., Danilova, T. V., Spivakov, B. Y. (2002)** Extraction of humic acids and their fractions in poly(ethylene glycol) based aqueous systems. *Anal. Chim. Acta*, **452**, 95 – 103
63. **Ziechmann, W. (1994)** Humic substances. Mannheim: BI Wissenschafts Verlag
64. **Kleinhempel, D. (1970)** Ein Beitrag zur Theorie des Huminstoffzustandes. *Albrecht Thear Archives*, **14**, 3 – 14
65. **Choudri, M. B., Stevenson F. J. (1957)** Chemical and physicochemical properties of soil humic colloids: III. Extraction of organic matter from soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **21**, 508 - 513
66. **Орлов, Д. С., Садовникова, Л. К., Лозановская, И. Н. (2002)** Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. Москва: Высшая школа. 334
67. **Орлов Д. С. (1990)** Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации, издательство Московского университета

Interneta resursi:

1. <http://www.ar.wroc.pl/~weber/humic.htm#start> Weber 03.12.2004.
2. http://www.ksvinc.com/surface_tension1.htm 25.02.2006.
3. <http://stm2.nrl.navy.mil/how-afm/how-afm.html#SPM%20concept> 23.04.2006.