

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**MAKROELEMENTU UN SMAGO METĀLISKO
ELEMENTU SASTOPAMĪBAS VARIĀCIJAS
HIBRĪDAPSĒ**

MAGISTRA DARBS

Autors: **Jūlija Puncule**

Studenta apliecības Nr.: jp18036

Darba vadītājs: Dr. Chem. Artūrs Vīksna

Konsultants: Mg. Chem. Māris Bērtiņš

RĪGA

2020

ANOTĀCIJA

Makroelementu un smago metālisko elementu sastopamības variācijas hibrīdapsē.

Puncule J., zinātniskais vadītājs Dr. Chem. Artūrs Vīksna. Maģistra darbs, 49 lappuses, 22 attēli, 15 tabulas, 42 literatūras avoti, 7 pielikumi. Latviešu valodā.

Darbā tiek veikta hibrīdapses paraugu sagatavošana un analizēšana. Smago metālu un makroelementu koncentrācijas noteikšanai paraugos tiek lietots induktīvi saistītas plazmas masspektrometrs. Paraugu sagatavošanai tiek izmantota slapjā mineralizācija mikroviļņos.

GADSKĀRTAS ANALĪZE, KOKSNES ANALĪZE, SMĀGIE METĀLI, INDUKTĪVI SAISTĪTĀS PLAZMAS MASSPEKTROMETRS, ICP-MS.

ABSTRACT

Variations in the occurrence of macronutrients and heavy metal elements in hybrid poplar tree. Puncule J., supervisor Dr. Chem. Artūrs Vīksna. Master`s thesis. The work involves: 49 pages, 22 images, 15 tables , 42 literature sources, 7 appendice. In Latvian.

The work involves preparation and analysis of the hybrid poplar tree. The Determination of heavy metals and macronutrients was performed by inductively coupled plasma mass spectrometry. Microwave digestion is used for sample preparation.

GROWTH RINGS ANALYSIS, WOOD ANALYSIS, HEAVY METALS, INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY, ICP-MS.

SATURA RĀDĪTĀJS

Anotācija.....	1
Abstract.....	2
Satura rādītājs	3
Ievads.....	5
1. Literatūras apstāsts	6
1.1. Dendrohronoloģija.....	6
1.2. Koku gadskārtu izmantošana metālisko elementu analīzei	7
1.3. Metālu sastopamība kokos	8
1.4. Smago metālu distribūcija augos	11
1.5. Koku gadskārtas	13
1.6. Hibrīdapse.....	15
1.7. Slāpā mineralizācija slēgtos traukos.....	17
1.8. Smago metālisko elementu noteikšanas metodes.....	19
1.9. Induktīvi saistītas plazmas masspektrometrija	21
2. Eksperimentālā daļa.....	24
2.1. Reaģenti un šķīdumi	24
2.2. Trauki un aparatūra.....	24
2.3. Paraugu pagatavošana.....	24
2.4. Šķīdumu pagatavošana un analīžu veikšana.....	26
2.5. Paraugu pagatavošana.....	28
3. Rezultāti un to izvērtējums	30
Secinājumi	45
Literatūras apskats	46
1. pielikums	50
2. pielikums	51
3. pielikums	53

4. pielikums	54
5. pielikums	55
6. pielikums	56
7. pielikums	57

IEVADS

Nozīmīgākie atjaunojamie resursi Latvijas primāro energoresursu bilancē ir koksne un ūdens resursi. Paredzot vietējo energoresursu izmantošanu, šobrīd par daudzsološu tiek uzskatīta ātraudzīgās kultūras – apses – plantāciju audzēšana. Apsi var izmantot ļoti plaši, tāpēc interese par šo koksni ir liela, par tās enerģētiskajām īpašībām runā pēdējos piecus gadus[1].

Koku gadskārtu analīze ir noderīgs līdzeklis, lai novērtētu daudzus iekšējos un ārējos notikumus koka dzīves laikā. Koka gadskārtas var izmantot kā klimata un augsnes kvalitātes, un koku veselības stāvokļa indikatoru. Makroelementiem un smagiem metāliem ir spēja akumulēties kokā, tāpēc, analizējot metālisko elementu saturu koksnē, var secināt par koksnes kvalitāti ilgā laika posmā. Piesārņotu augu tālāka izmantošana ir ļoti aktuāla problēma, jo sadedzinot koksni, piesārņojums nonāk atmosfērā. Bet no otras puses, ātri augušos augus, kas akumulē piesārņojošas vielas, ir iespējams izmantot teritoriju attīrīšanai.

Literatūras pētījumi norāda, ka hibrīdapse ir viena no koku sugām, kurai raksturīga strauja augšana pat sliktos klimatiskos apstākļos, tā var augt nabadzīgās augsnēs, kuras ir ļoti piesārņotas, un hibrīdapsem ir ievērojams fitoremediācijas potenciāls[2].

Salīdzinot ar skujkokiem, hibrīdapstes augšana ir strauja. Hibrīdapstes gadskārtas paraugi ir piemēroti analīzei ar modernām metodēm, piemēram, ICP-MS[3,4].

Darba mērķis: izpētīt mikro- un makroelementu saturu hibrīdapstes gadskārtās un novērtēt dažādu elementu uzkrāšanos un sadalījumu hibrīdapstes gadskārtās no audzēm, kur pielietoti dažādi mēslojuma veidi.

Uzdevumi:

- Izpētīt literatūru par makroelementu un smago metālu noteikšanas metodēm;
- Apgūt ar ICP-MS makroelementu un smago metālu noteikšanas metodi, un paraugu sagatavošanas metodi;
- Veikt hibrīdapstes paraugu sagatavošanu, gadskārtas atdalīšanu;
- Veikt paraugu analīzi ar ICP-MS;
- Novērtēt iegūtos rezultātus un salīdzināt tos.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Dendrochronoloģija

Pēdējās desmitgadēs Latvijā ievērojami pieauga dendrochronoloģijas izmantošana vēstures izpētē. Dendrochronoloģija ir pagātnes notikumu un dabas parādību datēšanas metode, kurā izmanto koksnes gadskārtu sniegto informāciju.

Sākot no 20. gs. dendrochronoloģija ir strauji attīstījusies, un tās pielietojums ir ievērojami paplašinājies. Runājot par dendrochronoloģiju, pētnieki to aizvien biežāk apzīmē jau par atsevišķu zinātņi. Tā ir kļuvusi par multifunkcionālu un multidisciplināru zinātņi.

Pēc būtības dendrochronoloģiskā datēšana pamatojas uz faktu, ka Zemes teritorijām raksturīga periodiska gadalaiku maiņa, kad virzienā no stumbra, zaru un sakņu vidus uz ārpusi ik gadu veģetācijas perioda laikā veidojas vizuāli vieglāk vai grūtāk izšķirama jauna koksnes kārtā – gadskārtā[5]. Informācijai par vides mainību ilgā laika posmā ir iespējams izmantot netiešus indikatorus. Par netiešam indikatoriem sauc jūras un sauszemes nogulumus, ģeomorfoloģiskās īpatnības, gadskārtējus slāņus, kurus veido koraļļi un koki [6,7].

Koki kā bioindikatoru ir ilgdzīvotāji, katra šūna un audu struktūra sevī glabā nozīmīgu un apjomīgu informāciju par augšanu ietekmējošiem faktoriem ilgā laika periodā[8].

Koka augšanas limitējošie faktori iedalāmi divās grupās:

- ārējie (ūdens, temperatūra, gaisma, skābeklis, augsnē esošās minerālvielas u.c.)
- iekšējie (augšanu regulējošie hormoni, enzīmi u.c.)[9].

Mazāk piemērotos augšanas apstākļos koka augšana notiek lēnāk. Tas notiek limitējošo faktoru ietekmes dēļ, īpaši augšanas sezonas laikā, jo auga vielmaiņas izraisītas svārstības ietekmē kambija aktivitāti[10].

Kambija aktivitāti galvenie ietekmējošie faktori ir:

- zema gaisa temperatūra;
- liels sausums;
- liels nokrišņu daudzums;
- kaitēkļi;
- noēnojums;
- valdošie vēji un t.t.[11].

Kambija aktivitātes samazināšanas gadījumā koks veido šauru gadskārtu, dažos gadījumos tiek pārtraukta gadskārtas pilnīga izveidošanās un veidojas ķīļveida gadskārtā. Ja kambijs ir neaktīvs, tad augšana var nesākties un tajā gadā neveidosies gadskārtā[12].

Dendrochronoloģija ir zinātne, kas ir saistīta ar kokaugu gadskārtas platumu variēšanas pētījumiem[9].

Dendrochronoloģijas zinātnes apakšnozares:

- dendroarheoloģija (cilvēces vēstures izpēte);
- dendroekoloģija (ekoloģiskie pētījumu izpēte);
- dendroentomoloģija (kaitēkļu uzbrukumu ietekmes uz konkrētās teritorijas audzi izpēte);
- dendroklimatoloģija (klimata izpēte);
- dendrohidroloģija (hidroloģijas izpēte);
- dendropirohronoloģija (ugunsgrēka atstātajās rētās koka stumbrā izpēte, ugunsgrēku, to biežuma, intensitātes, ietekmes uz koku augšanu pētīšana);
- dendroglacioloģija (ledāju kustības izpēte);
- dendroģeomorfoloģija (Zemes garozas kustības izpēte)[12,13].

1.2. Koku gadskārtu izmantošana metālisko elementu analīzei

Koka gadskārtas kalpo kā klimata, augsnes kvalitātes, koku veselības stāvokļa indikators. Vairāku gadu laikā zinātnieki uzskatīja, ka koku gadskārtas var izmantot kā vides kvalitātes un gaisa piesārņojuma rādītāju.

Augsnē, ūdenī un biotā esošie metāliskie elementi ir radušies laika gaitā emisiju rezultātā, gan no dabiskiem, gan antropogēniem avotiem. Tādējādi, ja mērķis ir novērtēt noteiktas teritorijas piesārņojumu ar metāliskajiem elementiem, nepietiek tikai ar pašreizējo metālisko elementu emisiju izpēti. Drīzāk metālisko elementu piesārņojums ir jāuzskata par procesu, kurā ir gan telpisks, gan laika sadalījums[14].

Koku gadskārtu analīze ir noderīgs līdzeklis, lai novērtētu daudzus iekšējos un ārējos notikumus koka dzīves laikā. Monitoringa programmas ir izstrādātas daudzās valstīs un ir īstenotas pēdējās desmitgadēs. Gadskārtas analīzes metodes ir standartizētas un tiek izmantotas visā pasaulē. No pirmā acu uzmetiena šķiet, ka tas ir ideāls līdzeklis, lai novērtētu smago metālisko elementu piesārņojuma vēsturi, precīzi analizējot gadskārtas vai to grupas. Bet ir sniegti arī pierādījumi, kas liecina, ka smago metālisko elementu distribūcija var notikt starp mizu un koksni, kas var būt svarīgs faktors, nosakot metālu daudzumu gadskārtās.

Pēdējo desmit gadu laikā pieaug metālisko elementu daudzums vidē. Potenciāli bīstamākie ir tā sauktie „smagie metāli”, tostarp varš, cinks, niķelis un citi elementi,

piemēram, kadmijijs, dzīvsudrabs un svins. Ir daudz pierādījumu, kas liecina par to pieaugošo sastopamību daudzos organismos.

Protams, bioloģiski pieejamo smago metālisko elementu piesārņojumu analīze ilgā laika periodā ir ļoti nopietns aspekts vides kvalitātes noteikšanas jomā. Piemērotam organismam, ko var izmantot ilgtermiņa monitoringam, jāatbilst daudziem kritērijiem. Pētāmajam objektam jābūt stabilam, statistiskam, jābūt noteiktam metālisko elementu uzņemšanas mehānismam objekt, jābūt identificēšanas un kvantificēšanas iespējamībai, informācijai par metālisko elementu daudzumu jābūt viegli apstrādājama, lai analīze būtu salīdzinoši viegla un ātra. Koki atbilst visiem šiem kritērijiem[15].

Literatūrā ir daudz diskutēts par smago metālu, mikroelementu un makroelementu ikgadējām variācijām koku gadskārtās, kas saistītas ar antropogēno darbību. Zinātniskās literatūras pārskati parādīja, ka kokiem, kas aug piesārņotā teritorijā, ir samazināts diametra un augstuma pieaugums augšanas ritma traucējuma dēļ. Piesārņojošo vielu bioloģiskā ietekme uz kokiem ir atkarīga no koku sugas un vecuma un no augšanas vietas stāvokļa. Lai novērtētu piesārņojuma ietekmi uz kokiem, bieži tiek izmantotas dažādas dendrochronoloģiskās analīzes metodes.

Ir novērots, ka koki pārtver un absorbē atmosfēras gaisa piesārņojumu. Ziņots, ka koki var arī samazināt gaisa piesārņotājus (piemēram, daļiņas, gaistošos organiskos savienojumus), kas kaitē cilvēku veselībai un veicina gaisa kvalitātes problēmas. Integrētie koku ietekmes uz gaisa piesārņojumu pētījumi atklāj, ka pilsētas koki var kalpot par dzīvotspējīgu stratēģiju, lai uzlabotu gaisa kvalitāti un palīdzētu ievērot tīra gaisa standartus[16].

1.3. Metālu sastopamība kokos

Smagos metāliskos elementus var iedalīt divās grupās:

- 1) mazos daudzumos augiem nepieciešami elementi (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn), kas kļūst toksiski tikai ar ievērojamu to satura pieaugumu augsnē un augos;
- 2) elementi, kas nepiedalās augu metabolismā (Cd, Hg, Pb, V) un ir toksiski pat ļoti mazās koncentrācijās.

1. grupas metālisko elementu nepieciešamība augiem ir ārkārtīgi augsta. Mikro- un makroelementi stimulē proteīnu, tauku un ogļhidrātu sintēzi, piedalās vielmaiņas procesos, saistās ar bioloģiski aktīvām vielām (hormoniem, vitamīniem, proteīniem), stimulē augšanas reakcijas, palielina augu imunitāti, palielina hlorofila līmeni un stabilizē zaļus pigmentus hlorofila novecošanas laikā.

Dzelzs. Dzelzs saturs augsnē salīdzinot ar citiem elementiem ir salīdzinoši liels. Augos dzelzs piedalās vairāku svarīgu funkciju nodrošināšanā:

- piedalās NO_3^- reducēšanā;
- ietilpst hēmu saturošu savienojumu sastāvā (visi citohromi, katalāze, peroksidāze);
- piedalās fotosintēzes un elpošanas reducēšanas-oksidēšanas sistēmas darbībā;
- katalizē hlorofila sintēzes sākuma stadijas (γ -aminolevulīnskābes un protoporfirīnu veidošanos);
- palīdz uzlabot auga augšanu augsnē, kur ir nepietiekams fosfora daudzums.

Dzelzs deficīta gadījumā tiek novērotas morfoloģiskās izmaiņas plastīdos, samazinās hlorofila saturs, fotosintēzes un elpošanas intensitāte pazeminās, samazinās raža.

Mangāns. Augi uzņem to Mn^{2+} veidā. Lokalizēts lapu hloroplastos. Augu šūnās tas piedalās skābekļa izdalīšanās procesā fotosintēzes laikā. Mangāns ir superoksīddismutāzes fermenta molekulas sastāvā, kas kopā ar citiem fermentiem ir iesaistīts augu aizsardzībā no aktīvām skābekļa formām. Turklāt šis metāls ir vairāku fermentu, kas piedalās Krebsa ciklā, aktivators. Mangāna svarīgākās funkcijas augos ir saistītas ar ogļhidrātu vielmaiņas enzīmu stimulāciju, elpošanas intensitātes palielināšanu un ogļhidrātu oksidēšanu. Ja augos pietrūkst mangāna, tiek novērota minerālvielu uztura galveno elementu nelīdzsvarotība.

Varš. Varš ir nepieciešams augu elements. Augos līdz pat 98% vara atrodas nešķīstošā savienojuma veidā. Lapās lielākā daļa vara ir koncentrēta hloroplastos un gandrīz puse plastocianīna sastāvā. Lielākā daļa no vara funkcijām ir saistītas ar redoksreakcijām. Varš veicina hlorofila veidošanos un ietekmē slāpekļa metabolismu. Varš ir nitrītreduktāzes un slāpekļa oksīda reduktāzes sastāvā. Varš ietilpst mitohondriju elpošanas ķēdes citohroma oksidāzes kompleksā. Tas veicina arī mangāna, cinka un bora uzņemšanu, palielina karstum- un aukstumizturību. Vara trūkums izraisa augu augšanas un ziedēšanas aizkavēšanos.

Molibdēns. Augos pastāv Mo^{4+} un Mo^{6+} jonu veidā. Tiek pieņemts, ka molibdēna distribūcija notiek MoO_4^{2-} anjona formā. Molibdēns ir vairāku fermentu, piemēram, nitrītreduktāzes un nitrogenāzes, sastāvdaļa un tādējādi piedalās nitrātu reducēšanā. Molibdēna galvenās bioķīmiskās funkcijas ir saistītas ar tās spēju mainīt savu valenci un piedalīties kompleksas veidošanās reakcijās. Turklāt tas ietekmē askorbīnskābes uzkrāšanos augos. Molibdēna trūkums ietekmē slāpekļa metabolismu un līdz ar to arī augu augšanu, kā arī izraisa lapu deformāciju.

Niķelis. Augā atrodas Ni^{2+} formā. Niķelis ir vairāku fermentu sastāvā, no kuriem visvairāk pētīta ir ureāze, kas ir iesaistīta urīnvielas sašķelšanā. Niķelis aktivizē vairāku fermentu (peptitāzes, nitrātreduktāzes) darbību, stabilizē ribosomu struktūru, ietekmē barības vielu transportu. Eksperimentālos apstākļos metāla trūkums izraisa urīnvielas metabolisma pavājināšanos.

Cinks. Augos cinks atrodas brīvā Zn^{2+} jonu formā vai kā daļa no organisku savienojumu kompleksu, ir iesaistīts indoliletiķskābes (augu augšanas stimulators) sintēzē. Cinkam ir svarīga loma slāpekļa, oglekļa un fosfora metabolismā, tas veicina nukleīnskābju un olbaltumvielu sintēzi. Cinks atrodas vairāk nekā 200 fermentu sastāvā (fosfatāzes, alkohol- un laktātdehidrogenāzes). Cinka daudzuma palielināšana aktivizē šūnu augšanu. Cinks palielina augu izturību pret stresu. Cinka trūkuma dēļ augos palielinās reducējošu cukuru daudzums, slāpekļa savienojumu daudzums, organiskās skābes, cietes daudzums, tiek traucēta olbaltumvielu sintēze. Cinka deficīts izraisa fosfora metabolisma traucējumus.

Fosfors. Fosfors ir augiem nepieciešams elements, augos tas ietilpst daudzu savienojumu sastāvā (piem., nukleīnskābju un fosfolipīdu sastāvā), un tam ir kritiska loma enerģijas metabolismā. Augstais P līmenis jaunajā koksne ir saistīts ar koksnes veidošanās procesu, kur P koncentrācijas ievērojami palielinās jaunizveidotā ksilēmā.

Kālijs. Kālijam nav strukturālas nozīmes augos, bet kālijs tiks izmantots vairākās katalītiskās reakcijās. K ir iesaistīts fermentu darbībā, īpaši olbaltumvielu sintēzē. Augos K ir mobils un viegli pārvietojas starp dažādiem audu veidiem. Jaunās koksnes augstās K koncentrācijas, iespējams, ir saistītas ar koksnes veidošanās procesu, kas turpmākajos gados samazinās.

Kalcijs. Kalcijs ir augiem nepieciešams elements, augos un augsnēs bieži atrodams augstā koncentrācijā. Ca vajadzīgs pektīna sintēzei, ir iesaistīts mitohondriju metabolismā, ir enzīmu aktivators un ir iesaistīts slāpekļa metabolismā. Kalciju parasti uzskata par nekustīgu elementu, jo tas ir fiksēts ksilēmas šūnu sienīnās.

Magnijs. Magnijam ir liela loma vairākās augu funkcijās. Mg ietilpst hlorofila molekulas sastāvā, piedalās enzimatiskās reakcijās. Magnijs ir labi šķīstošs un viegli transportējams augos.

Bors. Bors nelielos daudzumos ir nepieciešams augu normālai funkcionēšanai. Tas ir iesaistīts cukuru translokācijā un absorbcijā augos [17,18].

Smago metālisko elementu satura palielināšana vidē ievērojami palielina to koncentrāciju augos. Sauszemes augi spēj absorbēt toksiskus jonus no diviem avotiem – no augsnes un gaisa. Augu elementu uzņemšanas mehānismi no augsnes ietver sakņu pasīvo (nemetabolisko) pārnesei šūnā atbilstoši to koncentrācijas gradientam un aktīvo (metabolisko) pārnesei, kur šūnas absorbē metāliskos elementus pretēji koncentrācijas gradientam. Smago metālu absorbēšana un transportēšana augos, var notikt pēc šādiem soļiem:

- 1) jonu uzkrāšanos saknes brīvajā telpā;
- 2) jonu membrānas barjera šķērsošana un iekļūšana simplastā;
- 3) jonu radiālā kustība caur sakņu audiem.

Augu spēju absorbēt smagos metāliskos elementus no augsnes raksturo bioloģiskās absorbcijas koeficients (BAK), kas ir elementu satura augā un augsnē attiecība. Piemēram, daudzu augu (auzu, kukurūzu, zirņu utt.) svina BAK ir 0,001–0,005, un kadmija BAK tiem pašiem kultūraugiem ir 0,01–0,5. No tā izriet, ka tās pašas augu sugas absorbē ievērojami vairāk kadmija nekā svina.

Smago metālisko elementu absorbciju no augsnes uz augiem ietekmē liels skaits dažādu faktoru. Svarīgākie no tiem ir:

- augsnes mehāniskais sastāvs;
- augsnes ķīmiskais sastāvs (organiskās vielas, karbonātu, fosfātu un citu sāļu saturs);
- augsnes pH;
- metālu mijiedarbība;
- augsnes un gaisa temperatūra;
- elementa valence, tā fizikālas un ķīmiskās īpašības;
- sugas bioloģiskās īpašības;
- augu vecums.

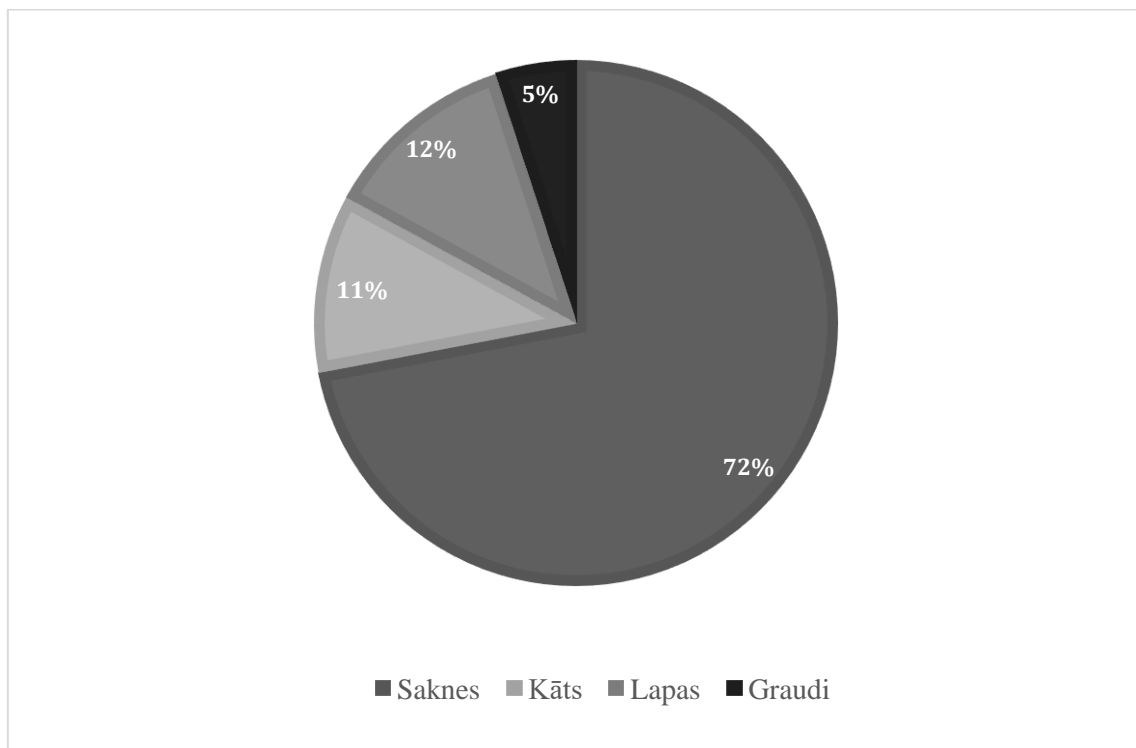
1.4. Smago metālu distribūcija augos

Smago metālu jonu galveno ceļu var attēlot šādi:

- divpakāpju absorbcija (difūzija un adsorbcija);
- transportēšana pa apoplastu un simplastu līdz endodermam un saknes pamatdaļām.

No saknēm metāli tiek transportēti uz augsnes orgāniem no ksilēmas vadaudiem. Metālu joni var pārvietoties pa ksilēmu vadaudiem katjonu veidā, kā arī aminoskābes (asparagīnu, glutamīnu, histidīnu) vai organiskās skābēs (citronu, fumāru, malonisku) kompleksu veidā.

Smago metālu sadalījumu augu orgānos un audos galvenokārt nosaka metālu un augu sugu īpašības. Tipisks metālu sadalījums augu orgānos ar kadmija piemēru ir parādīts zemāk.



1.1. att. Kadmija izplatīšanās miežu orgānos

Sakņu smago metālu akumulēšanas spējai ir liela bioloģiskā nozīme, kas saistīta ar:

- toksisko jonu transportēšanas samazināšanos;
- galveno fotosintēzes orgānu – lapu aizsardzība;
- auga reproduktīvo orgānu aizsardzība.

Sakņu audos lielākā daļa smago metālu ir lokalizēta rizodermā, mizā un endodermā. Šo audu šūnu struktūra ierobežo toksisko jonu iekļūšanu ksilēma vadaudos un līdz ar to arī augu virszemes orgānos.

Metālu joni citosolā saistās ar dažādiem helātu veidotājiem (organiskās skābes, fitohelatīni, metallotioneīni) un kompleksu veidā tiek izvadīti vakuolā. Tāpēc hloroplastos, kā arī mitohondrijās parasti konstatē tikai nelielus smago metālisko elementu daudzumus.

Smagie metāliskie elementi var izraisīt minerālvielu trūkumu. Savukārt minerālvielu trūkums smago metālu dēļ var radīt nopietnas negatīvas sekas, kas var izraisīt traucējumus daudzos fizioloģiskos procesos[18].

Minerālvielu un smago metālu mijiedarbība augos

Elements	Mijiedarbības veids	
	Antagonisms	Sinergisms
N	Cu, Pb	-
P	Cd, Cu, Pb	Zn
K	Cd, Pb	-
Ca	Cd, Cu, Pb, Zn	Cu, Zn
Fe	Zn	-
Mg	Zn, Cu	-

1.5. Koksne un koku gadskārtas

Koksnes kā materiāla priekšrocības:

- Plaši izplatīta un relatīvi viegli iegūstama;
- Samērā strauji atjaunojas;
- Videi draudzīgs, daudzveidīgi izmantojams materiāls;
- Viegli apstrādājama (zāģējot, ēvelējot, urbnot, liecot, slīpējot);
- Koksnes porainā struktūra sekmē krāsu un citu apdares materiālu uzsūkšanos un saistīšanos uz detaļu virsmas;
- Piemīt unikāla spēja rezonēt;
- Elastīgs materiāls, labi uzņem triecienu un vibrāciju slodzi;
- Pazeminoties temperatūrai, koksnes pretestība slodzēm palielinās;
- Labas siltuma, elektro- un radioaktīvā starojuma izolācijas spējas;
- Koksnes atliekas ātri bioloģiski sadalās.

Koka stumbra uzbūve:

Koksne aizņem 90-95% no kopējā koka tilpuma - vada barības vielas, uzkrāj tās, nodrošina kokam mehānisko stiprību.

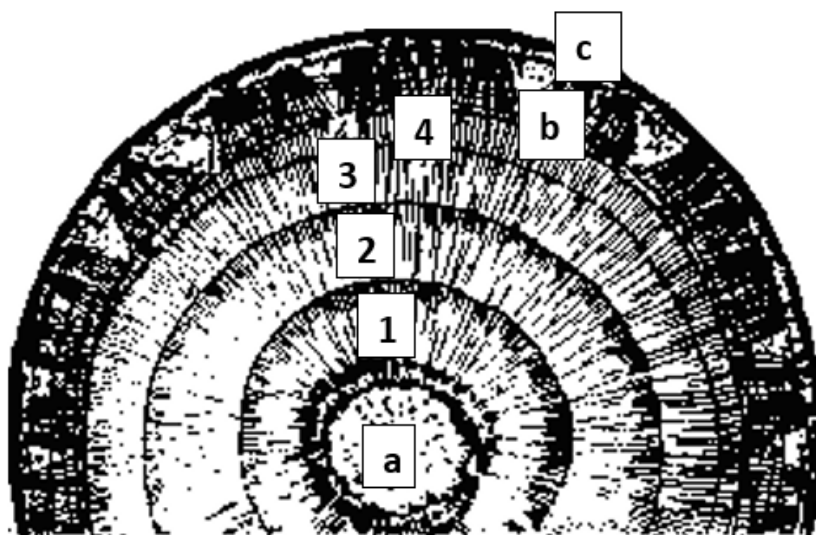
Miza (4 - 5 %) - uzkrāj un pārvada barības vielas, aizsargā koku, sastāv no :

- korķa kārtas – aizsargfunkcija;
- lūksnas – ūdens un barības vielu pārvadīšanas funkcija;

- kambija - aktīva šūnu slāņa, šūnu dalīšanās rezultātā rodas mizas šūnas uz ārpusi un koksnes šūnas serdes virzienā[19].

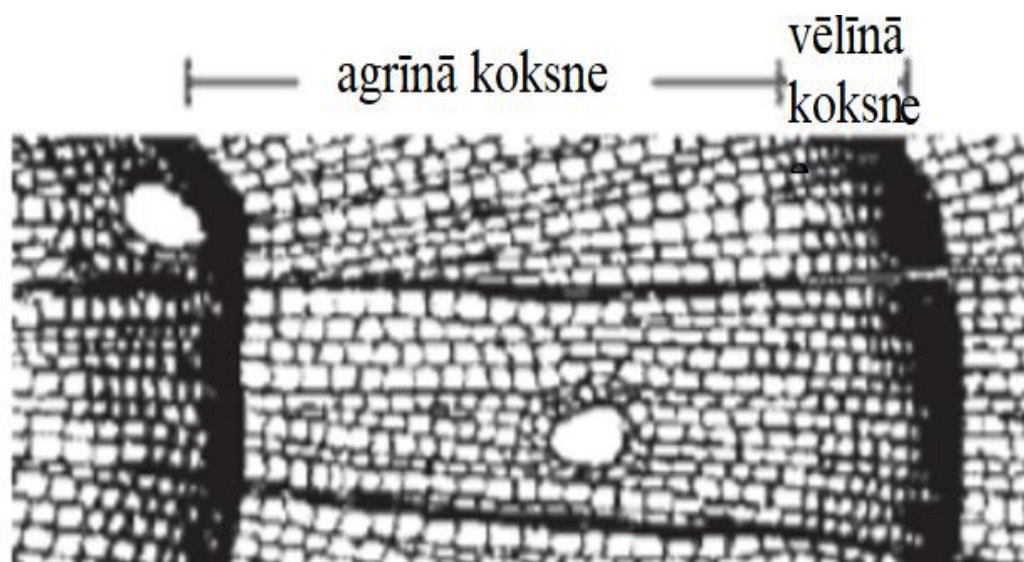
Koka stumbra biezuma un augstuma pieaugums notiek, palielinoties ikgadējam ksilēma un floēmas kambija atvasinājumiem, tāpēc stumbra šķērsgriezumā ir redzami gada gredzeni (gadskārtas). Mērenās zonas kokiem, pateicoties skaidri izteiktajam sezonālam augšanas periodiskumam, sezonā tiek veidots viena gada gredzens (gadskārta). Labvēlīgos laika apstākļos veidojas plati gredzeni nelabvēlīgos gados - šauri. Šajā sakarā lielākai koku daļai sinhroni mainās gredzenu platums vienā klimatiskā zonā. Koku augšanu ietekmē arī tās vecums, koku stāvoklis, vide un mikroekoloģiskie augšanas apstākļi.

Pēc gadskārtas skaita nosaka vecumu, bet pēc platuma tiek vērtēts augšanas ātrums. Ja gadskārtas tiek saglabātas fosilijās, tās var tikt izmantotas, lai noteiktu izmirušo dzīvnieku augšanas ātrumu un dzīves ilgumu. Gada gredzeni liepas stumbra šķērsgriezumā (skatīti apzīmē sekundārā ksilēma pieauguma slāņus):



1.2. att. Gadskārtas liepas stumbra šķērsgriezumā, a – kodols (apkārt ir primārais ksilems), b - kambijs (ārpus slānī ir floēma), c – periderma[20]

Agrīnā koksne veidojas pavasarī, tā ir gadskārtas daļa ar mazāku blīvumu un lielākām šūnām gaišāka. Vēlīnā koksne -veidojas rudenī, tā ir tumšāka un blīvāka



1.3. att. Skujkoku gredzens šķērsgriezumā. Agrīnājai koksnei ir gaišāka krāsa, šūnām ir plānas sienas un lielāks diametrs. Vēlīnāi koksnei ir tumšākas krāsas, šūnām ir biezas sienas un mazāks diametrs[21]

1.6. Hibrīdapse

"Hibrīds" augs tiek veidots, ja vienas sugas ziedputekšņus izmanto, lai apaugļotu citas sugas ziedus. Hibrīdapse ir koks, kas iegūts, dabiski vai mākslīgi kombinējot dažādas papeļu sugas hibrīdā. Hibrīdās papeles (*Populus spp.*) ir vieni no visātrāk augošajiem kokiem Ziemeļamerikā un labi piemēroti noteiktiem apstākļiem[22].

Hibrīdapsei (*Populus tremuloides* × *P. tremula*) ir strauja izaugsme Ziemeļeiropas klimatiskajos apstākļos un salīdzinoši augsta koksnes kvalitāte. Tāpēc tās selekcija ir veikta vairākās Baltijas jūras reģiona valstīs.

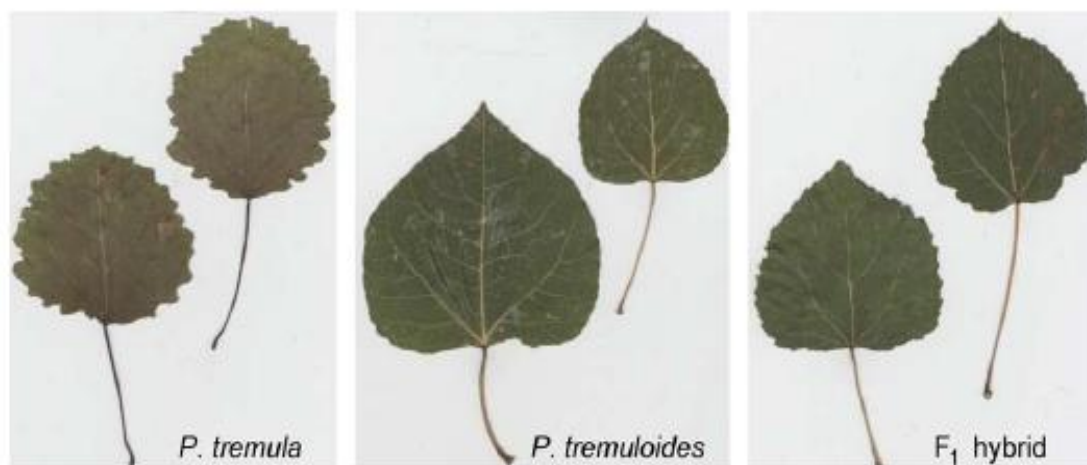
Hibrīdapšu koksne ir piemērota augstas kvalitātes papīra ražošanai, un no šādiem stādījumiem var iegūt salīdzinoši lielu daudzumu mežizstrādes atlieku koksnes skaidu ražošanai, jo kāts sastāda 69% no koka virszemes esošās biomasas. Stādījumiem ir arī ievērojams oglekļa piesaistīšanas potenciāls, tas dot ieguldījumu Eiropas Savienības mērķu sasniegšanā attiecībā uz CO₂ emisiju samazināšanu.

Hibrīdapses selekcijas rentabilitāti būtiski ietekmē ikgadējās stādāmās platības lielums, augsnes auglība un rotācijas perioda ilgums[23].

Ziemeļvalstīs un Baltijas valstīs, kur mežsaimniecība tradicionāli ir bijusi orientēta uz ilgiem rotācijas periodiem (parasti 50-120 gadi), jauna mežkopības koncepcija ir īsas rotācijas plantāciju mežsaimniecība (SRF - short-rotation plantation forestry) ar rotācijas periodiem, kas mazāki par 30 gadiem.

Ir vairāki iemesli, kāpēc SRF pēdējās trīs desmitgadēs ir pievērsusi lielāku uzmanību. Pirmkārt, gandrīz nepārtraukti, pieaug pieprasījums pēc rūpnieciskajiem kokmateriāliem, tajā skaitā celulozes un papīra kokšķiedras. Otrkārt, politisko, ekonomisko un sociālo izmaiņu dēļ lauksaimniecībā izmantojamās zemes izmantošana ir samazinājusies un vairākās reģiona valstīs ir palielinājusies meža platība. Treškārt, Eiropas Savienības dalībvalstīm ir jāievēro ES enerģētikas politika un līdz 2020. gadam no atjaunojamiem enerģijas avotiem iegūtas enerģijas īpatsvars bija jāpaaugstina līdz 20% (DIREKTĪVA 2009/28 / EK); koksnes biomasa no SRF plantācijām ir šī mērķa sasniegšanas iespēja.

Mākslīgais krustojums starp *P. tremula* L. un *P. tremuloides* Michx., kas pazīstams kā hibrīdapse, pirmo reizi tika aprakstīts 20. gadsimta sākumā Vācijā.



1.4. att. *P. tremula*, *P. tremuloides* un F₁ hibrīdapses lapas

Latvijā hibrīdapsu selekcijas darbi sākās 60. gados, pēc tam apstājās un atsākās 2003. gadā, kad JST Latvijas Valsts mežs un SIA Silava izrādīja jaunu interesi par hibrīdapsēm[24].

Nozīmīgākie atjaunojamie resursi Latvijas primāro energoresursu bilancē ir biomasa jeb koksne un hidroresursi, mazāk tiek izmantota vēja enerģija, biogāze un salmi. Enerģētikas nozares speciālisti secinājuši, ka, ņemot vērā ikgadējos Latvijas mežizstrādes apjomus un attīstīto kokapstrādi, koksnes biomasas izmantošanas apjomu siltuma ražošanai varētu palielināt. Turklāt Latvijā ir visi nepieciešamie apstākļi ātraudzīgu kārķu, alkšņu, apšu un citu koku sugu audzēšanai malkas un šķeldas iegūšanai. Paredzot vietējo energoresursu izmantošanas pieaugumu gan siltuma un elektroenerģijas ražošanā, gan arī rūpniecībā, šobrīd par daudzsoļu tiek uzskatīta ātraudzīgās kultūras – apses – plantāciju audzēšana.



1.5. att. **Hibrīdapses**

Hibridizācijai izmanto kvalitatīvākās un produktīvākās apses, lai iegūtā krustojuma kombinācija dotu pēcnācējus, no kuriem varēs atlasīt atsevišķus īpatņus ar labu stumbra kvalitāti un augstu produktivitāti.

Pieaugot pieprasījumam pēc enerģētiskās koksnes, palielinās interese arī par tādām ātraudzīgākām koku sugām kā hibrīdā apse[1].

1.7. Slapjā mineralizācija slēgtos traukos

Visizplatītākā paraugu sagatavošanas metode mikroviļņu režīmā ir slapjā mineralizācija slēgtos traukos. Metodes priekšrocības:

- Tiek sasniegtas augstākās temperatūras (paaugstinot spiedienu, palielinās skābes viršanas temperatūra);
- Tiek novērsti gaistošu elementu zudumi;
- Tiek samazināts skābes patēriņš;
- Tiek samazināts skābes tvaiku kaitīgums (gāzveida vielas, kas rodas mineralizācijas procesā paliek slēgtā traukā);
- Tiek novērsts piesārņojums no gaisa[25].

Izmantojot slapjās mineralizācijas metodes atvērtos traukos, reakcija notiek maisījuma viršanas temperatūrā. Bet slēgtās sistēmās temperatūra nav ierobežota un skābes viršanas temperatūru ir iespējams palielināt.

Skābes maisījuma izvēlēs limitējošās īpašības ir spēja efektīvi sadalīt nepieciešamās matricas sastāvdaļas. Parasti skābes veido šķīstošus sāļus ar nosakāmo metālu joniem. Slāpekļskābe ir visplašāk izmantota, jo tā ir spēcīgs oksidētājs. Tā kā slāpekļskābei ir zema viršanas temperatūra (121 °C), tās izmantošana mineralizācijā atklātās sistēmās ir laikietilpīgs process. Organiskās matricas iznīcināšanai bieži ir nepieciešamas lielākas temperatūras vai spēcīgu oksidētāju pievienošana (piem., ūdeņraža peroksīds). Strādājot ar slāpekļskābi 5 atm spiedienā ir iespējams panākt 176 °C temperatūru, kas ir par 55 °C lielāka par skābes viršanas temperatūru[26].

Darbā tika izmantota Milestone START E aparatūra. Milestone START E sistēma tika izveidota kā ekstrakcijas platforma, kas ir labi tehnoloģiski attīstīta. Milestone START E priekšrocības:

- Ātrums;
- Ekonomija (mazāks šķīdinātāja patēriņš samazina šķīdinātāju izmaksas);
- Efektivitāte;
- Konsekvence: precīza, uz programmatūru balstīta visu reakcijas parametru kontrole nodrošina metodes atkārtojamību[27].

Milestone START E ir aprīkots ar reakcijas sensoru ar tiešu temperatūras un spiediena kontroli vienā mikroviļņu traukā.

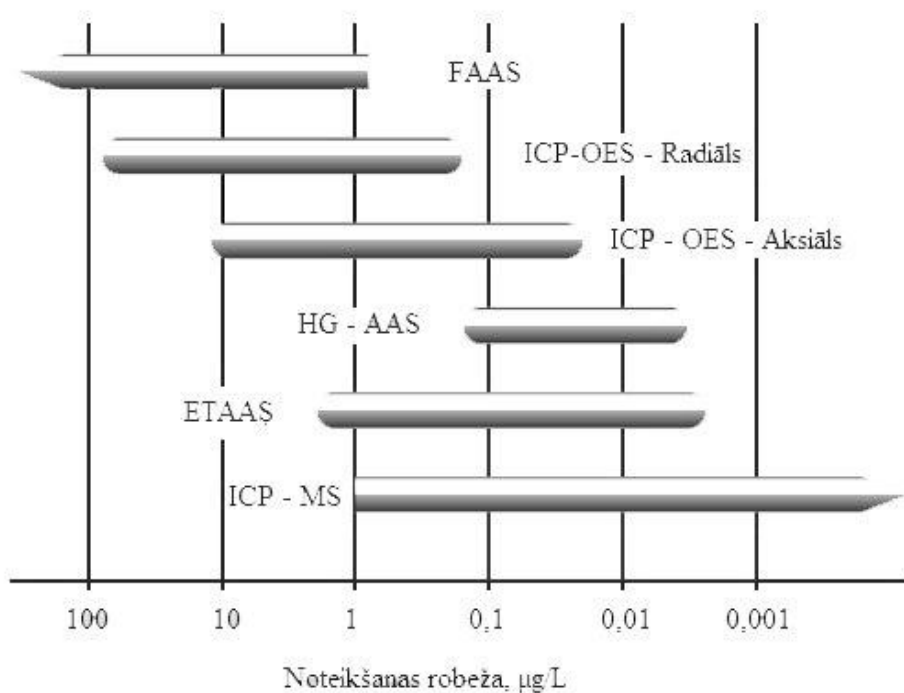


1.6. att. Milestone START E temperatūras un spiediena sensors, kas ievietots mikroviļņu traukā[28]

1.8. Smago metālisko elementu noteikšanas metodes

Metālisko elementu analīzei var izmantot dažādas metodes, bet pārsvarā izmanto spektrometriskās metodes. Metodes un iekārtas izvēle ir atkarīga no daudziem parametriem:

- Zemākā noteikšanas robeža;
- Analītiskā darba diapazons;
- Noteikšanas datu kvalitāte;
- Izmaksas;
- Lietošanas ērtums[29].



1.7. att. Metožu noteikšanas robežas[30]

Dažādas metodes, to priekšrocības, lietošanas iespējas un trūkumi ir apkopoti 1.2. tabulā.

Smago metālisko elementu noteikšanas metožu salīdzinājums

Metode	Priekšrocības	Trūkumi	Lietošana
FAAS	<ul style="list-style-type: none"> • Viegla lietošana • Liela metodes izplatība • Zemas izmaksas 	<ul style="list-style-type: none"> • Zema jūtība • Neiespējama daudzelementu analīze 	Metode ir labi piemērota lielu paraugu daudzuma analīzei ar ierobežotu analizējamu elementu skaitu. FAAS lieto gadījumos, kad nosākamo elementu koncentrācija ir liela.
ETAAS	<ul style="list-style-type: none"> • Zemas noteikšanas robežas • Ir iespējams darbs bez operatora 	<ul style="list-style-type: none"> • Samazināta darba produktivitāte 	Piemērots laboratorijām, kas analizē vairākus dažādus elementus ar relatīvi zemām koncentrācijām
ICP-OES	<ul style="list-style-type: none"> • Daudzelementu analīze • Liels analītiskais diapazons • Laba produktivitāte • Ir iespējams darbs bez operatora 	<ul style="list-style-type: none"> • Augstas izmaksas 	ICP-OES var izmantot gadījumos, kad ir nepieciešams analizēt vairākus elementus lielā paraugu skaitā
ICP-MS	<ul style="list-style-type: none"> • Daudzelementu analīze • Ir izotopu analīzes veikšanas iespēja • Zemas noteikšanas robežas • Ir iespējams darbs bez operatora 	<ul style="list-style-type: none"> • Lielas izmaksas • Sarežģīta metodika • Eksistē analizējama parauga sastāva ierobežojumi 	ICP-MS ir ideāli piemērots daudzelementu analīzei, kad ir nepieciešams noteikt ļoti zemas elementu koncentrācijas[30]

Makro- un mikroelementu analīzei koku gadskārtās izmanto daudz dažādas metodes, ieskaitot XRF - rentgenstaru fluorescences spektrometriju, XCT - rentgena datortomogrāfiju, PIXE - daļiņu inducēta rentgenstaru emisijas analīzi, XRD - rentgenstaru difrakciju, IR - infrasarkanā spektrometriju, SIMS - sekundāro jonu masas spektrometriju, ICP-MS un LA-

ICP-MS utt. Katra koka gredzena elementārais saturs zināmā mērā var atspoguļot augsni raksturojošās īpašības un elementu pieejamību gada laikā, kad gredzens izveidojās.

Tas ir iemesls, kāpēc koku gredzenu (gadskārtu) analīze vairākus gadus tiek izmantota, lai izpētītu vēsturiskās izmaiņas, kas notikušas augsnes ķīmiskajā sastāvā[31].

1.9. Induktīvi saistītās plazmas masspektrometrija

Induktīvi saistītās plazmas masspektrometrija, jeb ICP-MS, ir analītiskā metode, ko izmanto elementu noteikšanai. Induktīvi saistītā plazmas masas spektrometrija tiek regulāri izmantota daudzās pētniecības jomās. Ar ICP-MS ir iespējams noteikt plašu elementu klāstu vienlaicīgi, lielā koncentrāciju diapazonā (no ng/L līdz g/L) īsā laikā. ICP-MS izmanto:

- bioloģisko paraugu;
- dabas ūdeņu;
- kriminālistikas;
- farmācijas un medicīnisko paraugu;
- ģeoloģisko objektu;
- augsnes un pārtikas paraugu makro- un mikroaudzumu kvantificēšanā.

ICP-MS metode ir piemērota plašam lietojumu klāstam – ķīmijā, fizikā, materiālu pētniecībā, bioloģijā, medicīnā.

Masas spektrometru darbības princips ir balstīts uz pozitīvi lādētu jonu noteikšanu, kas veidojas elementu izotopu jonizācijas laikā argona induktīvi saistītajā plazmā, ko ierosina augstfrekvences elektromagnētiskais lauks.

Izmantojot peristaltisko sūkni, analizējamo paraugu ievada pulverizatorā un pēc tam aerosola veidā pārnes plazmā. Augstas plazmas temperatūras ietekmē paraugā esošās vielas iztvaiko, sadalās atomos un jonizējas. Joni tiek atdalīti no fotoniem un neitrālām daļiņām, mainot to trajektoriju par 90 grādiem deflektora objektīvā, un pēc jonu optikas sistēmas tie nonāk kvadrupola masas filtrā. Masas filtrā jonus atdala atbilstoši masas un lādiņa attiecībai. Jonu reģistrācija tiek veikta, izmantojot ļoti jutīgu elektronu pavairotāju, kam ir augsta linearitāte un darba koncentrācijas diapazons.

8900 ICP-MS Triple Quad ir veidots pēc tandēma masas spektrometrijas principa un satur divus secīgi uzstādītus kvadrupola masas filtrus un starp tiem izvietota kolīzijas-reakcijas šūna, kas ļauj izmantot MS / MS režīmu[32].

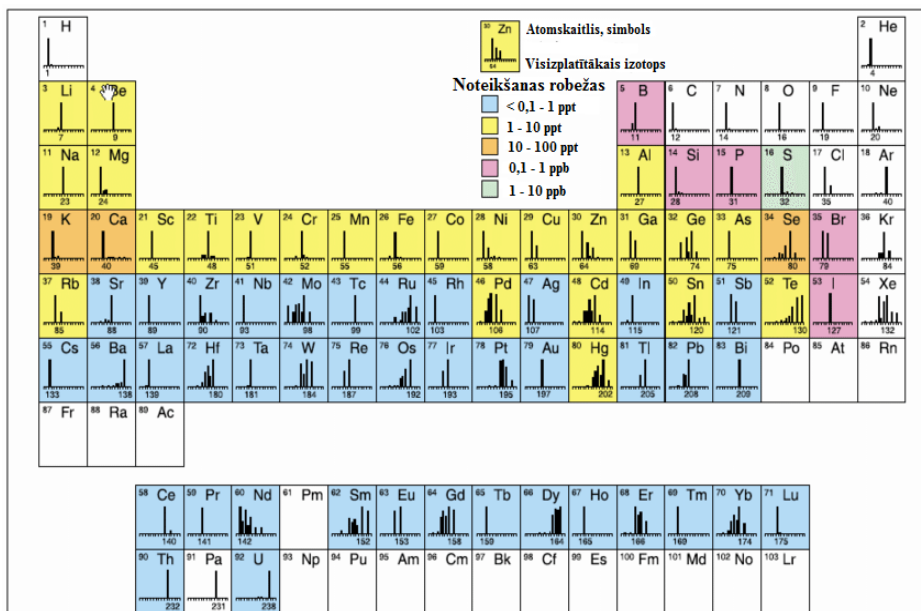


1.8. att. 8900 ICP-MS Triple Quad modelis[32]

ICP-MS ir daudz priekšrocību salīdzinājumā ar citām elementu analīzes metodēm. ICP-MS tiek izmantota kā analīzes metode augstas tīrības materiāla kvalitātes kontrolei, kur prasības ar laiku palielinās. Šo metodi izmanto toksisko elementu, smago metālu, mikro- un makroelementu analīzei.

ICP-MS priekšrocības:

- Augsta jutības analīze (zemākā noteikšanas robeža lielākajai daļai elementu ir ppt („parts per trillion” angl.val.), jeb ng/kg);
- Iespējama vienlaicīga daudzelementu analīze;
- Elementus var noteikt gan kvalitatīvi, gan kvantitatīvi;
- Ir iespējama izotopu sastāva noteikšana[29];

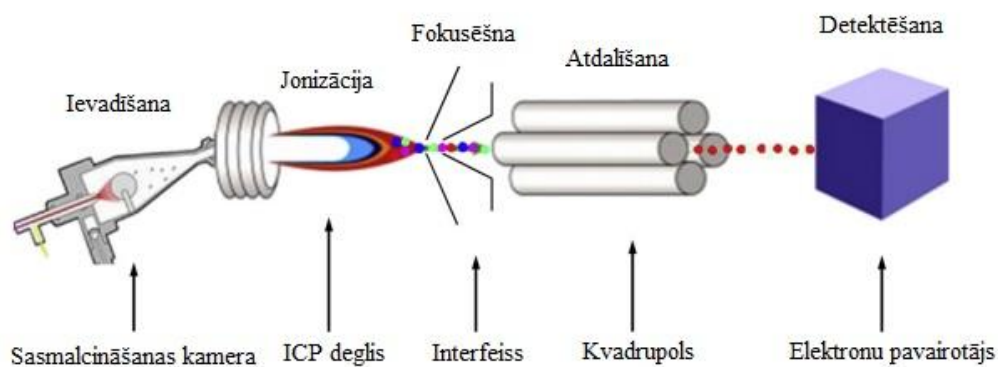


1.9. att. Ar ICP-MS elementu noteikšanas robežas[33]

ICP-MS četras galvenās sastāvdaļas:

- Parauga ievadišanas sistēma;
- Interfeiss (jonu ģenerēšana);
- Jonu optika (jonu fokusēšana);
- Masas analizators[34].

Ar ICP palīdzību parauga metālu atomi pārvēršas par joniem. Tad šie joni tiek atdalīti un analizēti ar masspektrometru, kas ir parādīts 6. attēlā.



1.10. att. ICP-MS sistēmas shēma[35]

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

Na, Ca, Cr, Mn, Ni, Zn, As, Se, Cd un Pb elementu noteikšana gadskārtās

Na, Ca, Cr, Mn, Ni, Zn, As, Se, Cd un Pb elementu noteikšanai gadskārtās tiek izmantota ICP-MS metode. Veicot kalibrēšanu, ir iespējama kvantitatīva analīze, jo starp elementu koncentrāciju un jonu signālu intensitāti pastāv lineāra sakarība.

2.1. Reaģenti un šķīdumi

- Ultratīrs ūdens (no sistēmas Milli-Q);
- Koncentrētā slāpekļskābe (67 – 69 %), Fisher Chemical;
- Koncentrēts ūdeņraža peroksīds (30 %), Merck;
- ICP-MS multielementu standartšķīdums A, (Al, As, Ba, Be, Bi, B, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ho, In, Fe, La, Pb, Li, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, P, K, Pr, Re, Rb, Sm, Sc, Se, Na, Sr, Tb, Tl, Th, Tm, U, V, Yb, Y, Zn), HPS;

2.2. Trauki un aparatūra

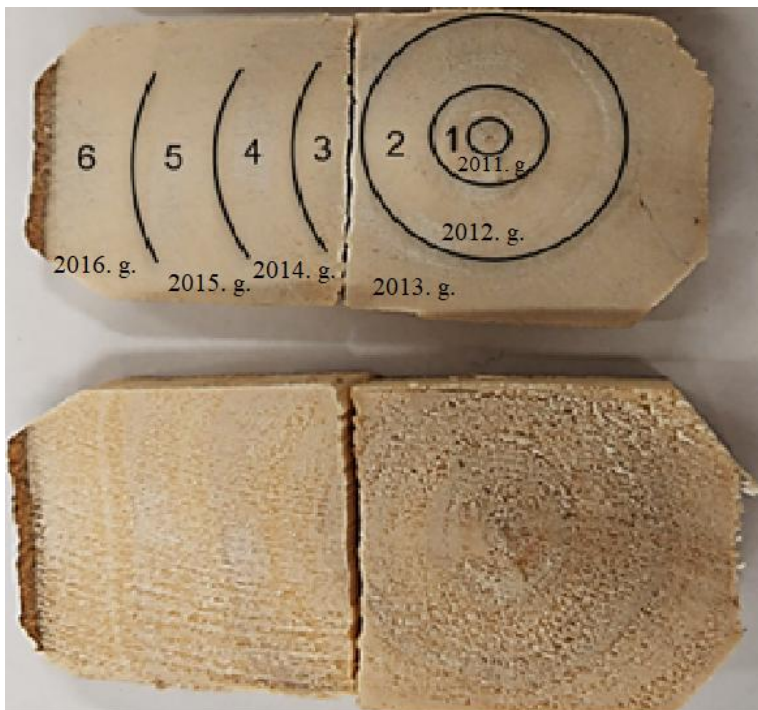
- Plastmasas mērtراuki 50 mL;
- 5 mL automātiska pipete (500 – 5000 μ L), Eppendorf;
- Analītiskie svāri Mettler toledo ME204 XB, max 220 g, d = 0,0001g;
- Mikroviļņu krāsns Milestone Start E;
- ICP-MS Agilent 8900.

2.3. Paraugu pagatavošana

Paraugi tika ņemti no sešus gadus veciem hibrīdapses kokiem, kas audzēti Latvijas centrālajā daļā (koordinātes: 56.6919, 25.1370). Augsnes struktūra: dominējošais māls (0–20 cm dziļumā) un smilšmāls (20–80 cm dziļumā).

Tika atlasīti trīs paraugu koki. Koksnes diski tika zāģēti 0,20 m augstumā, lai paraugs attēlotu visus koku gredzenus (kopā sešus), bet koku disku biezums ir aptuveni 2 cm. Diski tika izžāvēti gaisā. Diski tika sadalīti gabalos ar maksimālo diametru 4,0 cm.

Metālu noteikšanai gadskārtās izmantoja hibrīdapses paraugu. Parauga notīrīšanai un labākai gadskārtu redzamībai tika izmantots smilšpapīrs parauga noslīpēšanai. 7. attēlā skaidri redzama atšķirība starp apstrādāto un neapstrādāto paraugu.



2.1. att. Hibrīdapses 6. paraugs (augšā ar smilšpapīru slīpēts paraugs, zemāk -neapstrādāts paraugs)

Paraugu sagatavošanai izmantoja mikroviļņu krāsni Milestone Start E (skat. 8. att.). Lai nepieļautu kļūdas un sekotu mērījumu kvalitātei, katru paraugu gatavoja divos atkārtojumos, taisot divus paralēlus iesvarus.



2.2. att. Mikroviļņu krāsns Milestone Start E

Ar analītiskiem svāriem mikroviļņu krāsnīs traukos nosvēra apmēram koksnes paraugus, diapazonā no 0,2 līdz 0,5 g.

2.1. tabula

Paraugu iesvari

Nr. p. k.	Paraugs	m, g
1	3. gadskārta	0,2717
2		0,2798
3	4. gadskārta	0,2533
4		0,2834
5	5. gadskārta	0,2256
6		0,2981
7	6. gadskārta	0,2504
8		0,2429

Tālāk ar automātisko pipeti pievienoja 6 mL koncentrētas slāpekļskābes, 2 mL koncentrētā ūdeņraža peroksīda un izturēja ar daļēji aizvērtiem vākiem 30 minūtes. Pēc ~30 minūtēm mikroviļņu traukus hermētiski aizvēra un ievietoja mikroviļņu krāsnī. Sildīšanas programma sastāvēja no diviem posmiem, uzsildīšana un izturēšana pie 150 °C, kas ir parādīts 3. tabulā.

2.2. tabula

Mikroviļņu krāsnis sildīšanas režīms

Sildīšanas laiks, min	Izturēšanas laiks, min	Temperatūra, °C	Jauda, W
15	30	150	1000

Pēc sildīšanas traukus atdzesēja, iegūtos šķīdumus pārleja 50 mL plastmasas mērtraukos, atšķaidīja līdz 50 mL.

2.4. Šķīdumu pagatavošana un analīžu veikšana

No ICP multielementu standartšķīduma, kur elementu koncentrācija ir 10 mg/L tika gatavota kalibrēšanas šķīdumu sērija. Šķīduma pagatavošanai nepieciešamo standartšķīduma tilpumu aprēķināja pēc formulas:

$$V_2 = \frac{V_{kolb} \times C_1}{C_2}, \quad (2.1.)$$

kur:

C_2 – izejas šķīduma koncentrācija, $\mu\text{g/L}$;

C_1 – nepieciešama koncentrācija, $\mu\text{g/L}$;

V_2 – nepieciešamais tilpums, mL;

V_{kolb} – kolbas tilpums, mL.

Kopumā no 10 mg/L koncentrācijas šķīdumiem tika pagatavoti 5 kalibrēšanas multielementu šķīdumi. Tukšo paraugu pagatavoja, izmantojot ultra tīro ūdeni.

Analizējamo paraugu mērījumos izmantotie parametri ir apkopotie 5. tabulā.

2.3. tabula.

ICP-MS Agilent 8900 parametri

Plazmas režīms	Low Matrix
RF jauda, W	1550
Parauga ņemšanas dziļums, mm	8,0
Nesējgāzes plūsma, L/min	1,08
Plazmas gāzes plūsma, L/min	15,0
He gāzes plūsma, L/min	5,0
Izsmidzināšanas kameras temperatūra, °C	2
Paraugu ņemšanas laiks, sek	0,31
Integrācijas laiks, sek	0,1

B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Mn, Fe, Zn, Sr, Ba elementu noteikšana gadskārtās (koncentrācijas noteikšana starp agrīno un vēlīno koksni)

B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Mn, Fe, Zn, Sr, Ba elementu noteikšanai gadskārtās tiek izmantota ICP-MS metode. Izmantojot reaģentus, šķīdumus, traukus un aparatūru kā 2.1. punktā iepriekš aprakstīts.

2.2. eksperimentā B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Mn, Fe, Zn, Sr, Ba elementu koncentrācijas tika noteiktas starp gadskārtām, starp agrīno un vēlīno koksni.

2.5. Paraugu pagatavošana

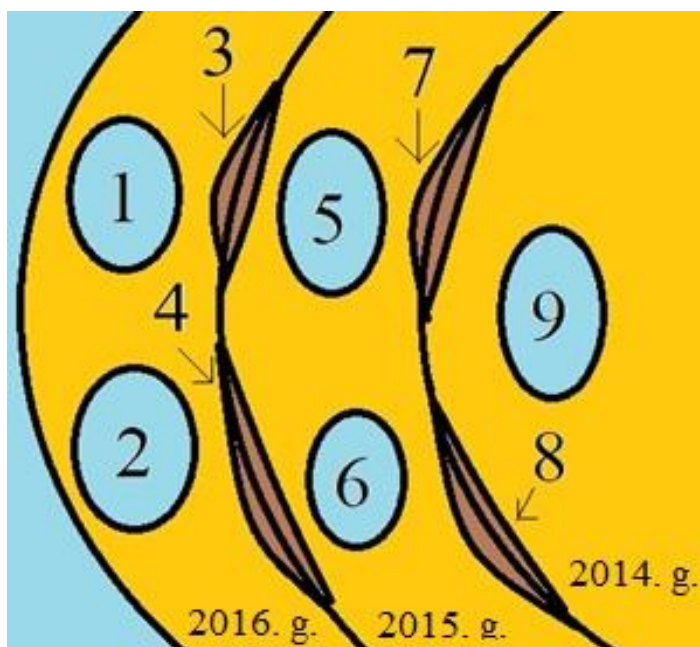
2.4. tabula.

Sešus gadus vecu hibrīdapses paraugu koku raksturojums

Mēslojums	Paraugs	Koka augstums, m
Kontrolparaugs	A1.1.	8.25
Notekūdeņu dūņas	A8.2.	9.81
Digestāts	A6.2.	11.20
Koksnes pelni	A7.1.	8.93

Paraugu savākšana, savākšanas koordinātes, augsnes struktūra ir aprakstītas 2.1.3. punktā.

Metālu noteikšanai gadskārtās izmantoja hibrīdapses paraugu. Parauga notīrīšanai, labākai gadskārtu redzamībai un parauga noslīpēšanai smilšpapīrs netika izmantots. Paraugu ICP-MS analīzei ņemšanas shēma tiek parādīta 10. att.



2.3. att. Koksnes paraugu ņemšanas shēma

Ņemot vērā, ka Mikroviļņu krāsnī Milestone Start E ir iespējams vienlaicīgi veikt mineralizāciju 9 paraugiem (10. trauks – tukšais paraugs), vienā eksperimentā tika analizēti:

- 6. gadskārtas 2 paralēlie paraugi (agrīnā koksne);
- vēlīnās koksnes 2 paralēlie paraugi, kas atrodas starp 6. un 5. gadskārtu;

- 5. gadskārtas 2 paralēlie paraugi (agrīnā koksne);
- vēlīnās koksnes 2 paralēlie paraugi, kas atrodas starp 5. un 4. gadskārtu;
- 4. gadskārtas paraugs.

Ap 0,2 g koksnes paraugu nosvēra uz analītiskiem svāriem un pārnesa mikroviļņu krāsnī teflona traukos. Tik mazs iesvars tika ņemts vēlīnās koksnes gadījumā, jo koksnes slānis ir ļoti šaurs un, lai dabūtu kvalitatīvu rezultātu nav iespējams paņemt lielāku iesvaru.

Tālāk ar automātisko pipeti pievienoja 6 mL koncentrētas slāpekļskābes, 2 mL koncentrētā ūdeņraža peroksīda un izturēja ar daļēji aizvērtiem vākiem 30 minūtes. Pēc ~30 minūtēm mikroviļņu traukus hermētiski aizvēra un ievietoja mikroviļņu krāsnī. Sildīšanas programma sastāvēja no diviem posmiem, uzsildīšana un izturēšana pie 160 °C, kas ir parādīts 6. tabulā.

2.5. tabula

Mikroviļņu krāsnī sildīšanas režīms

Sildīšanas laiks, min	Izturēšanas laiks, min	Temperatūra, °C	Jauda, W
10	30	160	1000

Pēc sildīšanas traukus atdzesēja, iegūtos šķīdumus pārleja 50 mL plastmasas mērtraukos, atšķaidīja līdz 25 mL. Šķīdumu pagatavošana un analīžu veikšana aprakstīta 2.1.4 punktā.

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Na, Ca, Cr, Mn, Ni, Zn, As, Se, Cd un Pb elementu noteikšana gadskārtās

Koksnes paraugu analizēšanai tika uztaisītas kalibrēšanas šķīdumu sērijas. Visiem elementiem, izņemot Na, R^2 vērtība ir lielāka par 0,9999 (Na gadījumā kalibrēšanas korelācijas koeficients ir 0,9990), kas liecina par linearitāti, augstu precizitāti.

Hibrīdapses paraugos tika noteikta 10 smago metālu koncentrācija. Rezultāti ir parādīti 7. tabulā.

Lai iegūtu precīzākus rezultātus, iegūtie dati tika pārrēķināti, atņemot metālu koncentrācijas, kas ir iegūtas no tukša parauga.

Aprēķināšanas formula:

$$w = w' - w_{tukš} \times \frac{V_{paraugs}}{V_{tukš}} \quad (2.2.)$$

kur:

w – pārrēķinātā koncentrācija, $\mu\text{g/L}$;

w' – koncentrācija, kas iegūta bez parrēķina, $\mu\text{g/L}$;

$w_{tukš}$ – tukša parauga koncentrācija, $\mu\text{g/L}$.

Ar ICP-MS ir iespējams noteikt elementu koncentrāciju ($\mu\text{g/L}$). Elementu koncentrāciju pret masas vienību ir iespējams noteikt, ņemot vērā parauga sākotnējo masu un parauga šķīduma tilpumu. Elementu masas koncentrāciju aprēķina pēc formulas:

$$w = p \times \frac{V}{m}, \quad (2.3.)$$

kur:

p – noteiktā elementa koncentrācija, $\mu\text{g/L}$;

V – sagatavotā parauga tilpums, mL

M – parauga masa, pagatavojot paraugu, mg.

3.1. tabula

Ar ICP-MS noteiktā metālu koncentrācija hibrīdapses paraugos

Nr. p. k.	Paraugs	m, g	Na , mg/kg	Ca , mg/kg	Cr , mg/kg	Mn , mg/kg	Ni , mg/kg
1	3. gadskārta (2013. g.)	0,2717	3,4	134	0,21	13,3	3,4
2		0,2798	2,0	148	0,22	12,1	1,1
3	4. gadskārta (2014. g.)	0,2533	2,6	130	0,14	11,1	0,38
4		0,2834	11	134	0,25	12,1	1,5

Nr. p. k.	Paraugs	m, g	ω_{Zn} , mg/kg	ω_{As} , mg/kg	ω_{Se} , mg/kg	ω_{Cd} , mg/kg	ω_{Pb} , mg/kg
5	5. gadskārta (2015. g.)	0,2256	16	136	0,21	11,6	0,65
6		0,2981	8,3	135	0,22	12,2	0,76
7	6. gadskārta (2016. g.)	0,2504	11	153	0,17	14,9	0,56
8		0,2429	3,3	160	0,35	13,9	0,35
1	3. gadskārta (2013. g.)	0,2717	13	0,011	0,010	0,34	0,19
2		0,2798	7,5	0,012	0,013	0,31	0,17
3	4. gadskārta (2014. g.)	0,2533	6,7	0,008	0,011	0,29	0,11
4		0,2834	9,5	0,009	0,010	0,31	0,41
5	5. gadskārta (2015. g.)	0,2256	7,2	0,010	0,014	0,24	0,22
6		0,2981	7,1	0,008	0,013	0,30	0,75
7	6. gadskārta (2016. g.)	0,2504	9,8	0,009	0,013	0,27	0,14
8		0,2429	9,3	0,011	0,011	0,22	0,11

Ir skaidri redzams, ka daudzos paraugos metāla daudzums starp paralēliem mērījumiem atšķiras. Lai to objektīvi novērtētu, tika aprēķinātas vidējās elementu koncentrācijas vērtības un relatīvā kļūda.

3.2. tabula

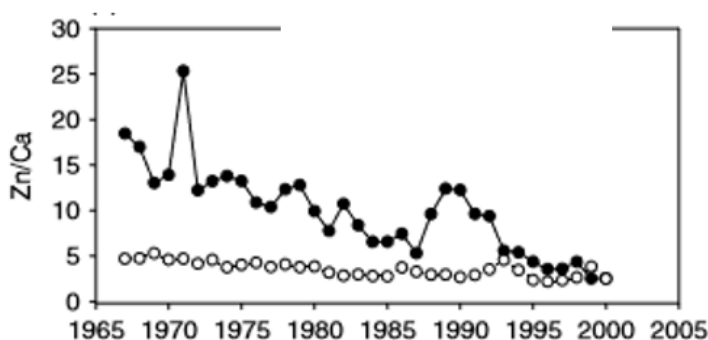
Ar ICP-MS noteiktā vidēja metālu koncentrācija starp hibrīdapses paraugu gadskārtām

Nr. p. k.	1	2	3	4
Paraugs	3. gadskārta (2013. g.)	4. gadskārta (2014. g.)	5. gadskārta (2015. g.)	6. gadskārta (2016. g.)
ω_{Na} , mg/kg	2,7	6,9	12	7,0
r, %	26,49	61,86	30,46	53,42
ω_{Ca} , mg/kg	141	132	135	156
r, %	4,96	1,34	0,44	1,96
ω_{Cr} , mg/kg	0,21	0,20	0,22	0,26
r, %	2,21	27,36	2,40	34,32
ω_{Mn} , mg/kg	12,7	11,6	11,9	14,4
r, %	4,62	4,32	2,41	3,74
ω_{Ni} , mg/kg	2,2	0,92	0,71	0,46
r, %	51,11	58,87	8,02	23,20
ω_{Zn} , mg/kg	10,2	8,1	7,2	9,6
r, %	26,58	17,31	1,16	2,88

Nr. p. k.	1	2	3	4
ω_{As} , mg/kg	0,011	0,009	0,009	0,010
r, %	2,10	4,34	12,57	11,56
ω_{Se} , mg/kg	0,012	0,010	0,013	0,012
r, %	12,82	4,96	3,49	9,06
ω_{Cd} , mg/kg	0,32	0,30	0,27	0,24
r, %	3,85	3,53	12,13	10,41
ω_{Pb} , mg/kg	0,18	0,26	0,49	0,12
r, %	6,78	56,45	54,66	14,72

Ir skaidri redzams, ka daudzos gadījumos ir sastopama ļoti liela relatīvā kļūda starp mērījumiem. Tas īpaši attiecās uz Na, Cr, Ni un Pb. Ir ļoti daudz iemeslu, kāpēc tas varētu notikt. Dabas paraugiem pie zemām koncentrācijām relatīva kļūda, kas ir ap 50 % ir bieža parādība.

Viens no iemesliem ir koksnes nehomogenitātē. Eksperimenta sākumā bija nolemts, ka koksne ir salīdzinoši homogēna, tāpēc papildus koksnes homogenizēšana nav nepieciešama. Kā arī dažos pētījumos tika novērota metālu daudzuma izkliede starp viena koka paraugiem, atkarībā no parauga ņemšanas vietas (koka dienviddaļa vai ziemeļdaļa). Kā piemērs, vienā pētījumā tika analizēti Zn, Mg un Pb daudzumi gadskārtas. Koka ziemeļdaļas un dienviddaļas parauga rezultāti bija ļoti atšķirīgi, cinka daudzuma rezultāti ir redzami 9. attēlā:



3.1. att. Cinka daudzums koka gadskārtās (ar melniem punktiem apzīmēti dati, kas iegūti no koka dienviddaļas, bet ar baltiem no ziemeļdaļas)[36]

Lai iegūtu precīzākus rezultātus metālu analīzei gadskārtās hibridapsē ir jāveic daudz uzlabojumu.

Pirmkārt, ir jāizvairās no parauga piesārņošanas, kas ir galvenais neprecīzu un pat nepareizo datu iegūšanas cēlonis. Jāizmanto citus parauga tīrīšanas un slīpēšanas paņēmienus, nemetāliskus slīpēšanas materiālus izmantošana var palīdzēt iegūt ticamus rezultātus.

Otrkārt, ir nepieciešama parauga žāvēšana un homogenizēšana. Metālu noteikšanai gadskārtās iegūtu datu kontrolei var izmantot ne tikai ICP-MS metodi, bet kādu citu metodi, lai būtu iespējama dažādu metožu rezultātu salīdzināšana. ICP-MS ir ļoti jutīga metode, kurā parauga ņemšana un sagatavošana ir vissvarīgākie posmi.

Ir ļoti grūti salīdzināt iegūtos datus ar citu pētījumu rezultātiem, jo (neņemot vērā rezultātu neprecizitāti) metālu akumulēšana ir ļoti atkarīgā no kopēja vides piesārņojuma, tāpēc rezultāti, kas iegūti dažādās valstīs var stipri atšķirties. Kā arī, metālu akumulēšana ir ļoti atkarīga no koka sugas.

Piemēram, vienā publikācijā tika analizēta parastā priede, parastās priedes (*Pinus sylvestris L.*) paraugi tika ņemti no trīs Krievijas reģionu teritorijām: Tomskas, Kemerovas un Burjatijas. Paraugu raksturojums un eksperimenta rezultāti tika apkopoti 3.3. tabulā. Un pēc 3.3. tabulas rezultātiem var skaidri redzēt, ka vienas sugas koku gadskārtu elementārais sastāvs tieši ir ļoti atkarīgs no augšanas vietas un no vietas piesārņošanas līmeņa.

3.3. tabula

Parastas priedes paraugu ņemšanas vietas raksturs un gadskārtas ķīmiskā elementārā sastāva salīdzinājums

Reģions	Tomaska	Ķemerova	Burjatijas Republika
Parauga ņemšanas vietas raksturs	Reģionam raksturīga naftas ķīmiskās rūpniecības ražošana, siltumenerģijas un kodoldegvielas ražošana. Tomskas apgabala teritorijā atrodas Sibīrijas ķīmiskā rūpnīca, kas paredzēta plutonija un bagātināta urāna ražošanai, rada draudus videi	Ķemerovas apgabalā, apkārtnē 1984. gadā tika veikts pazemes kodolsprādziens Kvarcs-4	Paraugu ņemšanas vietai raksturīga aktīvo ģeoloģisko un rūdu veidošanās procesu izpaušme Baikalas zonā. Teritorijai ir izteikta radioģeokīmiska specifika saskaņā ar Th un U

Reģions	Tomska	Ķemerova	Burjatijas Republika
Gadskārtas ķīmiskā elementārā sastāva salīdzinājums	Tomskas apgabala priedēm salīdzinājumā ar citiem kokiem ir raksturīgs visaugstākais rubīdija (0,5 mg / kg), cēzija (0,01 mg / kg), bārija (3 mg / kg), cerija (0,02 mg / kg), neodīma (0,01 mg / kg) un tantala (0,001 mg / kg) daudzums	Kemerovas apgabala priedēm ir skaidri novērota hromā (1 mg / kg), dzelzs (34 mg / kg), arsēnā (0,01 mg / kg), antimonā (0,002 mg / kg) un urāna (0,004 mg / kg) koncentrācijas palielināšana	Burjatijas Republikas priežu koksnei raksturīgs augsts broms (1 mg / kg), stroncija (7 mg / kg), sudraba (0,04 mg / kg), zelts (0,001 mg / kg) saturs[37]

Citā eksperimentā tika veikta kļavas (*Acer pseudoplatanus t.*) gadskārtu analīze. Pētījumam tika izvēlētas divas meža zemes (Prescot un Croxteth), kas atrodas Liverpūlē, Anglijas ziemeļrietumu daļā. Pirmais atrodas 0,5 km attālumā no metālapstrādes rūpniecības, kas darbojas kopš 1906. gada (Darbs publicēts 1995. gadā). Otra parauga ņemšanas vieta atrodas 6 km no metāla atkritumu teritorijas.

3.4. tabula

Mg, K, Ca, Mn, P, Fe, Cu, Ni, Zn, Sr, Cd un Pb kopēja elementu koncentrācija kļavas paraugu gadskārtas, kas tika ņemti Prescot un Croxteth

Elements	Parauga ņemšanas vieta	
	Prescot	Croxteth
Mg	332 ± 33.6	205 ± 12.5
P	73.0 ± 9.9	91.7 ± 9.4
K	1233 ± 125	1251 ± 102
Ca	1432 ± 242	1236 ± 74.6
Mn	27.8 ± 1.5	9.3 ± 1.4
Fe	115 ± 11.9	133 ± 13.8
Ni	5.0 ± 1.8	2.5 ± 0.6
Cu	15.3 ± 5.8	9.8 ± 2.6
Zn	21.3 ± 4.8	15.8 ± 2.4
Sr	8.4 ± 0.6	6.3 ± 1.0
Cd	1.20 ± 0.13	0.09 ± 0.03
Pb	2.31 ± 0.13	4.08 ± 0.71[38]

3.4. tabulas eksperimentu dati pierāda, ka apkartēs vides piesārņojums korelē ar elementu koncentrāciju gadskārtās un jo lielāks piesārņojums, jo lielāks ir piesārņojošo vielu daudzums koksnē, kas nozīme, ka koku gadskārtās labi akumulē metālus un var darboties kā piesārņojuma indikators ilga laikā posmā.

Bet analizējot koku gadskārtas, ne visos pētījumos tika veikta smago toksisko vielu analīze. Piemēram, 2013. gadā tika publicēti eksperimentu dati, kur tika analizēti vienpadsmit koki, un rezultāti parāda elementāro gadskārtu sastāvu intervālā no 1300 līdz 1900. Un rezultāti parāda, ka lielākā daļa elementu ne ļoti labi korelē starp dažādiem kokiem, jo atšķirīgas individuālas fizioloģiskas reakcijas uz vides faktoriem.

3.5. tabula

Taimīra pussalas lapegles koku (11 koki) gadskārtas elementu koncentrācijas diapazons (mg / kg), kas savākti 2006. gadā. Laika intervāls ir 1300 - 1900 g.

Elements	Vidēja koncentrācija	Minimāla koncentrācija	Maksimāla koncentrācija
Ca	770	440	1200
K	300	220	350
Cl	270	190	360
Mg	250	150	370
Si	140	110	150
Na	42	24	75
P	32	26	39
Mn	14	6,2	20
Fe	13	8,2	62
Ba	12	8,0	15
Sr	4,2	3,4	5,2
B	3,2	2,3	5,1
Zn	3,2	2,5	4,7
Cu	2,4	0,65	8,7
Al	1,7	1,0	3,2
Bi	1,0	0,25	1,8
Ni	0,59	0,21	1,9
Rb	0,35	0,29	0,43
I	0,21	0,10	0,38

Elements	Vidēja koncentrācija	Minimāla koncentrācija	Maksimāla koncentrācija
Pb	0,21	0,093	3,6
Cr	0,19	0,12	1,7
Li	0,11	0,063	0,42
Ag	0,031	0,014	0,070
Cd	0,015	0,008	0,036
Zr	0,015	0,006	0,041
Sn	0,014	0,006	0,048[39]

Analizējot vairāku publikāciju rezultātus var secināt, ka rezultāti nedaudz atšķiras gan starp vienas koku sugas rezultātiem, ka arī starp dažādu koku sugām. Kas ir individuālas fizioloģiskas reakcijas, vides faktoru dēļ.

Starp dažādiem pētījumiem, metālu daudzums koksne, kas jau pierādīts iepriekš, stipri atšķiras, ka piemērs, Pb daudzums variē no 0,01 līdz 4,2 mg/kg, bet stipri piesārņotās vietās Pb daudzums gadskārtās var stipri palielināties, Mn izkliede ir 0,1 – 28 mg/kg, cinka gadījumā tas ir 0,1 – 50 mg/kg, kadmija rezultāti starp dažādiem pētījumiem ir 0,01 – 25 mg/kg un Ni pētījumos noteiktās koncentrācijas ir 0,05 – 5 mg/kg.

Hibrīdapses gadījumā ir daži rezultāti, kas ir salīdzināmi ar citu pētījumu rezultātu vērtībām. Piemēram, svina gadījumā, neskatoties uz to, ka iegūtas vērtības ir ar ļoti lielu kļūdu starp paralēliem mērījumiem, tā vērtības (0,18 – 0,49 mg/kg) atbilst literatūrā atrastajām vērtībām (0,01 – 28 mg). Salīdzinot Zn un Cd iegūtos datus (7,2 – 10 mg/kg un 0,24 – 0,32 mg/kg) ar literatūrā atrastajiem, Zn vērtības ietilpst citu pētījumu rezultāta intervāliem, Cd vērtības arī ir ietilpst intervālā, kas tika atrast literatūra (0,1 – 50 mg/kg un 0,01 – 25 mg/kg), Cd koncentrācijas vērtības norāda uz to, ka hibrīdapses augšanas reģionā ir zems piesārņojums ar Cd.

Mn un Ni iegūtie rezultāti (11,6 – 14,4 mg/kg un 0,71 – 2,2 mg/kg) ir lielāki par literatūrā atrastajam vidējām vērtībām, bet ietilpst intervālā (0,1 – 28 mg/kg un 0,05 – 5 mg/kg)[36,37,38,39,40].

***B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Mn, Fe, Zn, Sr, Ba elementu noteikšana gadskārtās
(koncentrācijas noteikšana starp agrīno un vēlīno koksni)***

Koksnes paraugu analizēšanai tika pagatavotas kalibrēšanas šķīdumu sērijas. Visiem elementiem, izņemot Fe, R^2 vērtība ir lielāka par 0,999 (Fe gadījumā kalibrēšanas korelācijas koeficients ir 0,996), kas liecina par linearitāti, augstu precizitāti.

Hibrīdapses paraugos tika noteikta 14 makroelementu un smago metālu koncentrācija. Rezultāti ir parādīti 7. pielikumā. Lai iegūtu precīzākus rezultātus, iegūtie dati tika pārrēķināti, atņemot metālu koncentrācijas, kas ir iegūtas no tukša parauga (2.2.). Bet elementu koncentrāciju pret masas vienību aprēķināja pēc formulas (2.3.).

Lai iegūtu datus kas rāda elementu koncentrācijas izmaiņu starp agrīno un vēlīno koksni, tiek aprēķinātas vidējas elementu koncentrācijas starp paraugiem.

3.6. tabula

Ar ICP-MS noteiktā vidēja elementu koncentrācija starp gadskārtas agrīno un vēlīno koksni

	^{11}B , mg/kg	^{23}Na , mg/kg	^{24}Mg , mg/kg	^{27}Al , mg/kg	^{31}P , mg/kg	^{39}K , mg/kg
1	5,0	21,4	308,1	5,0	278,4	1662,9
2	4,5	33,0	277,5	4,7	198,0	1079,6
3	4,9	33,5	291,9	6,5	234,3	996,7
4	4,6	37,6	323,7	5,5	260,1	1103,7
5	5,3	47,4	306,6	8,7	224,3	942,7
	^{43}Ca , mg/kg	^{55}Mn , mg/kg	^{57}Fe , mg/kg	^{66}Zn , mg/kg	^{88}Sr , mg/kg	^{137}Ba , mg/kg
1	759,6	10,6	14,2	12,9	9,7	4,3
2	752,1	9,1	14,0	13,0	8,9	12,1
3	852,9	10,5	18,0	13,7	10,9	5,3
4	910,7	11,2	13,9	14,8	10,9	4,5
5	904,4	10,0	20,5	15,4	11,3	16,1

* 1 - 6. gadskārtas 2 paralēlie paraugi (agrīnā koksne, 2016. g.);

2 - vēlīnās koksnes (2016. g.) 2 paralēlie paraugi, kas atrodas starp 6. un 5. gadskārtu;

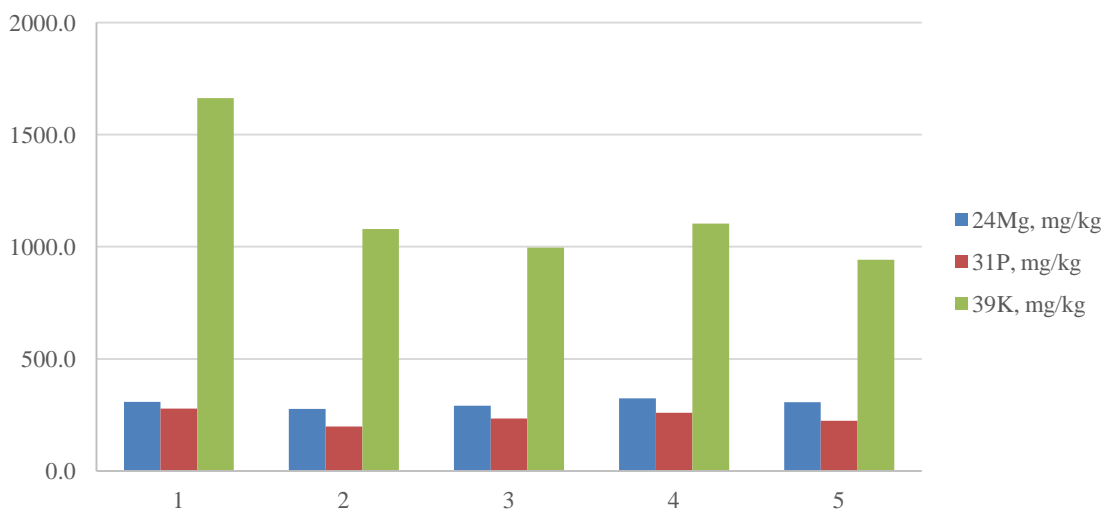
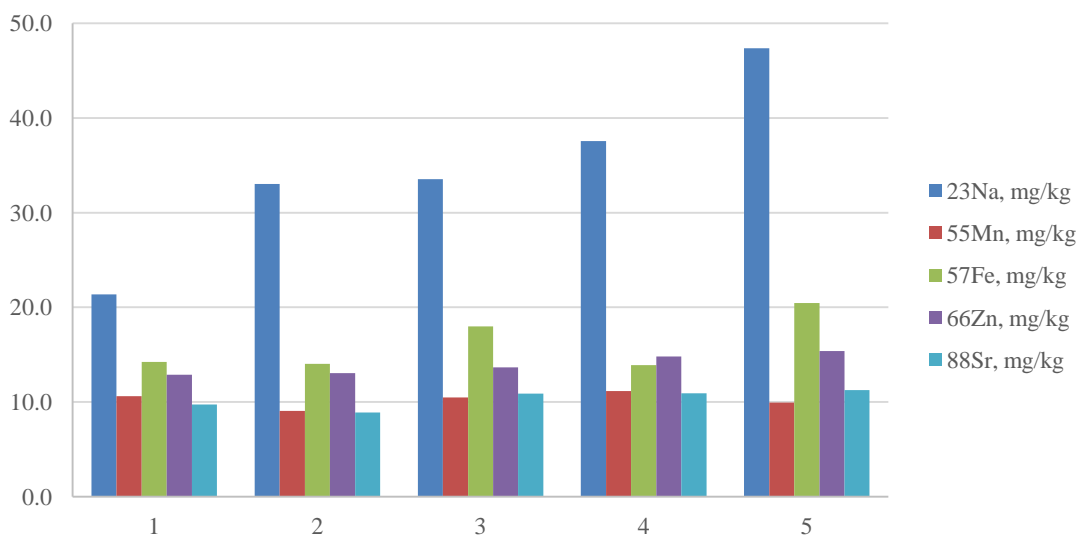
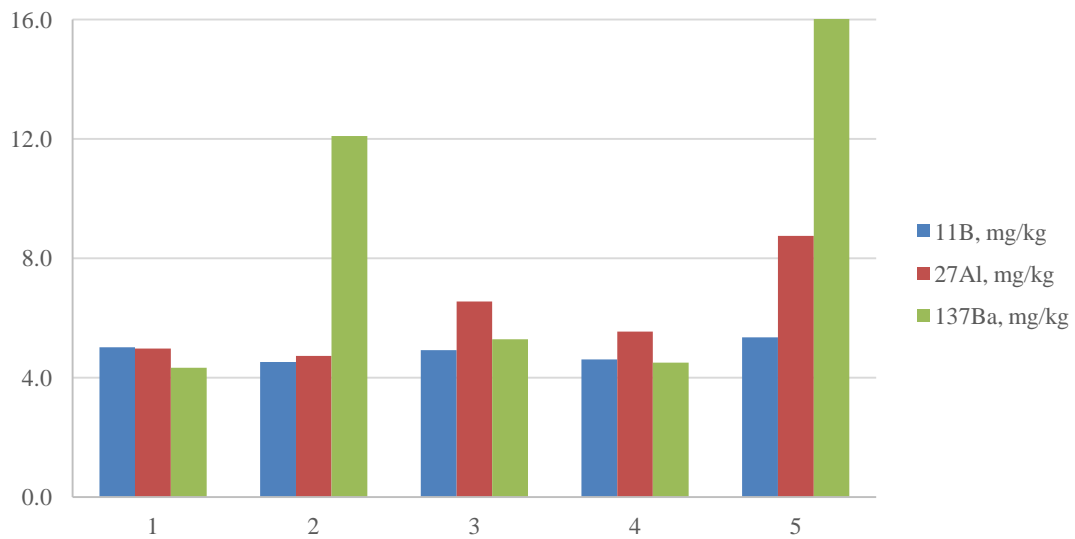
3 - 5. gadskārtas 2 paralēlie paraugi (agrīnā koksne, 2015. g.);

4 - vēlīnās koksnes (2015. g.) 2 paralēlie paraugi, kas atrodas starp 5. un 4. gadskārtu;

5 - 4. gadskārtas paraugs (2014. g.).

Grafiskai rezultātu noformēšanai, iegūtie rezultāti tika sadalīti 4 grupās:

- koncentrācijas līdz 16,1 mg/kg;
- koncentrācijas līdz 47,4 mg/kg;
- koncentrācijas līdz 1662,9 mg/kg;
- koncentrācijas līdz 8390,0 mg/kg.



3.2. att. Elementu koncentrācija agrīnā un vēlinā koksne

Elementu koncentrācijas izmaiņas starp gadskārtas agrīno un vēlīno koksnī

	1	2	3	4
Fe, B, Al, Sr	↓	↑	↓	↑
Ba	↑	↓	↓	↑
Na, Zn,	↑	↑	↑	↑
Mg, Mn, P, K	↓	↑	↑	↓

* 1 – 6. gadskārtas agrīnās koksnis un vēlīnās koksnis (kas atrodas starp 6. un 5. gadskārtu) koncentrācijas salīdzinājums;

2 – vēlīnās koksnis (kas atrodas starp 6. un 5. gadskārtu) un 5. gadskārtas agrīnās koksnis koncentrācijas salīdzinājums;

3 – 5. gadskārtas agrīnās koksnis un vēlīnās koksnis (kas atrodas starp 5. un 4. gadskārtu) koncentrācijas salīdzinājums;

4 – vēlīnās koksnis (kas atrodas starp 5. un 4. gadskārtu) un 4. gadskārtas agrīnās koksnis koncentrācijas salīdzinājums;

↓ - koncentrācija pazeminājās; ↑ - koncentrācija palielinājās.

Pēc 3.7. tabulas var skaidri redzēt, ka ir iegūtas 4 dažādās tendences. Un tikai vienā grupā ir tendences tiešā sakarība starp agrīno un vēlīno koksnī. Fe, B, Al, Sr gadījumā tika konstatēts koncentrācijas pazeminājums vēlīnajā koksnē un palielinājums agrīnajā. Na, Zn gadījumā tiek konstatēts koncentrācijas palielinājums no 6. uz 4. gadskārtu.

Literatūrā, kur bija noteiktas smago elementu koncentrācijas agrīnajā un vēlīnajā koksnē tika konstatēts, ka atsevišķi metāli (piemēram, Cr un As) ir stipri koncentrēti jaunā koksnē, savukārt citi elementi (piemēram, Pb, Cd un Zn) ir vienmērīgāk sadalīti visā koksnē[41]. Bet veiktajā darbā tika ņemti mazie iesvari, līdz ar to šo elementu koncentrācijas bija pārāk zemas lai to detektētu.

Daudzos gadījumos ir sastopama ļoti liela relatīvā kļūda starp mērījumiem. Tas īpaši attiecās uz Na. Dabas paraugiem, kas jau iepriekš minēts, pie zemām koncentrācijām relatīva kļūda ap 50 % ir bieža parādība.

Pirmkārt, darbā tika izmantoti ļoti mazi iesvari, otrkārt, koksne, kā paraugs, nav homogēna. Daudzos pētījumos bija novērota metālu daudzuma izkliede starp viena koka paraugiem.

Salīdzinot 1. un 2. eksperimentu var secināt, ka Na un Ca koncentrācijas 2. eksperimentā ir palielinātas (Na: 2,7 – 12 mg/kg pret 21,4 – 47,4 mg/kg; Ca: 132 – 156 mg/kg pret 752,1 – 904,4 mg/kg). Mn un Zn rezultāti gan 1., gan 2. eksperimentā ir līdzīgi (Mn: 11,6 – 14,5 mg/kg pret 9,1 – 11,2 mg/kg; Zn: 7,2 – 10,2 mg/kg pret 12,9 – 15,4 mg/kg). Toksisko

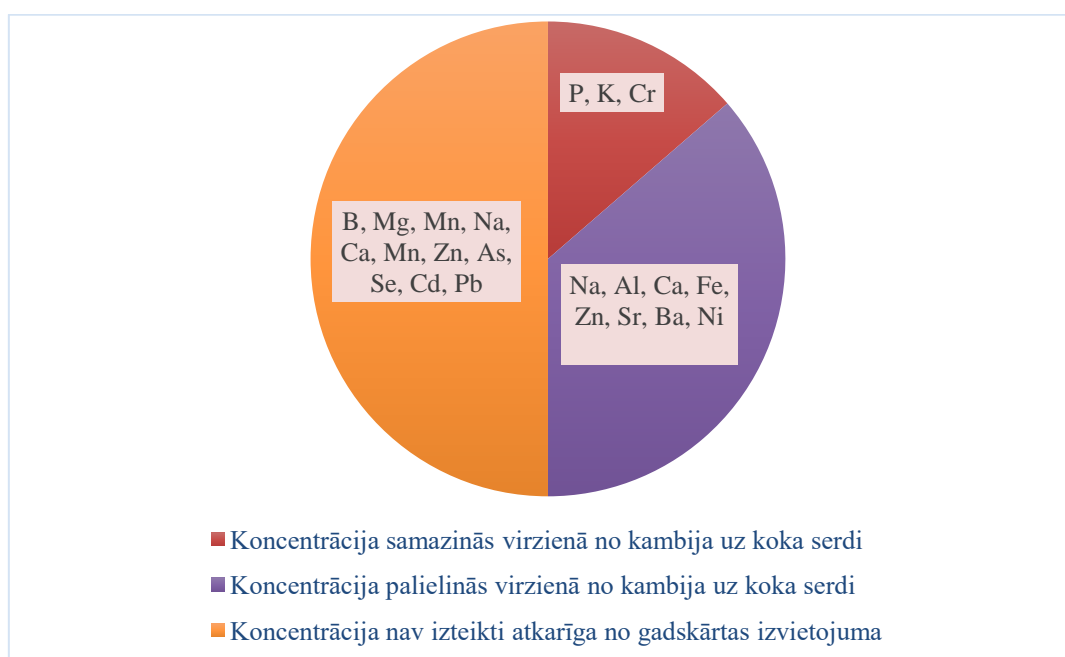
smago metālu (As, Se, Cd, Pb) koncentrācijas 2. eksperimenta bija pārāk zemas lai tos noteikt mazu iesvaru dēļ.

Salīdzinot iegūto elementu koncentrāciju ar literatūrā atrastajiem, var secināt, ka tās ir līdzīgas. Piemēram, Al koncentrācija koksnē (lit. dati) ir 9,4 mg/kg, bet šajā eksperimentā iegūta Al koncentrācija variē no 4,7 līdz 8,7 mg/kg. Literatūrā aprakstītā Zn koncentrācija ir 4,2 mg/kg, bet eksperimentā iegūtā ir no 12,9 līdz 15,4 mg/kg. Mn un Ba iegūtie dati ir nedaudz palielināti (Mn: 9,1 – 11,2 mg/kg pret lit. datiem – 2,5 mg/kg; Ba: 4,3 – 16,1 mg/kg pret 3,6 mg/kg). B iegūta koncentrācija ir no 4,5 – 5,3 mg/kg, bet literatūrā iegūta koncentrācija ir 6,2 mg/kg[42].

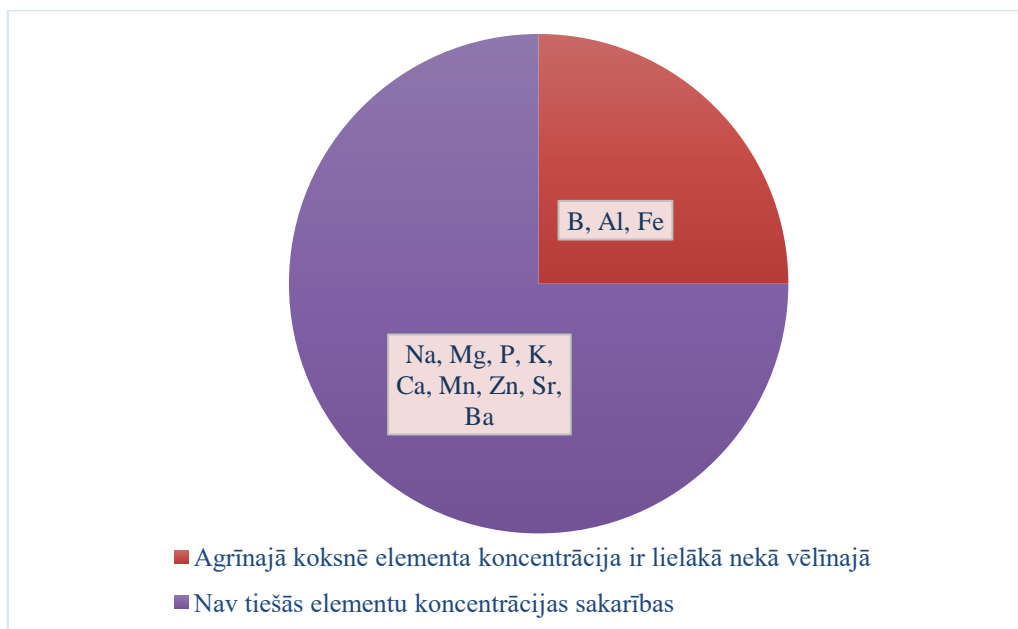
3.8. tabula

Elementu koncentrāciju tendences atkarībā no gadskārtas izvietojuma

1. eksperiments	Koncentrācija nav atkarīga no gadskārtām	Na, Ca, Mn, Zn, As, Se, Cd, Pb
	Koncentrācija palielinās no 2013. g.	Cr
	Koncentrācija pazeminās no 2013. g.	Ni
2. eksperiments	Koncentrācija nav atkarīga no gadskārtām	B, Mg, Mn
	Koncentrācija palielinās no 2014. g.	P, K
	Koncentrācija pazeminās no 2014. g.	Na, Al, Ca, Fe, Zn, Sr, Ba



3.3. att. Divu eksperimentu elementu koncentrāciju atkarības no gadskārtas izvietojuma apkopojums



3.4. att. Otrā eksperimenta elementu koncentrāciju atkarības no koksnes veida (agrīna un vēlīna) dati

1. eksperimentā nebija atrasta korelācija starp gadskārtas izvietojuma un koncentrāciju Na, Ca un Zn gadījumā, bet otrā eksperimentā ir skaidri redzama Na, Ca un Zn koncentrāciju palielināšana virzienā no kambija uz koka serdi.

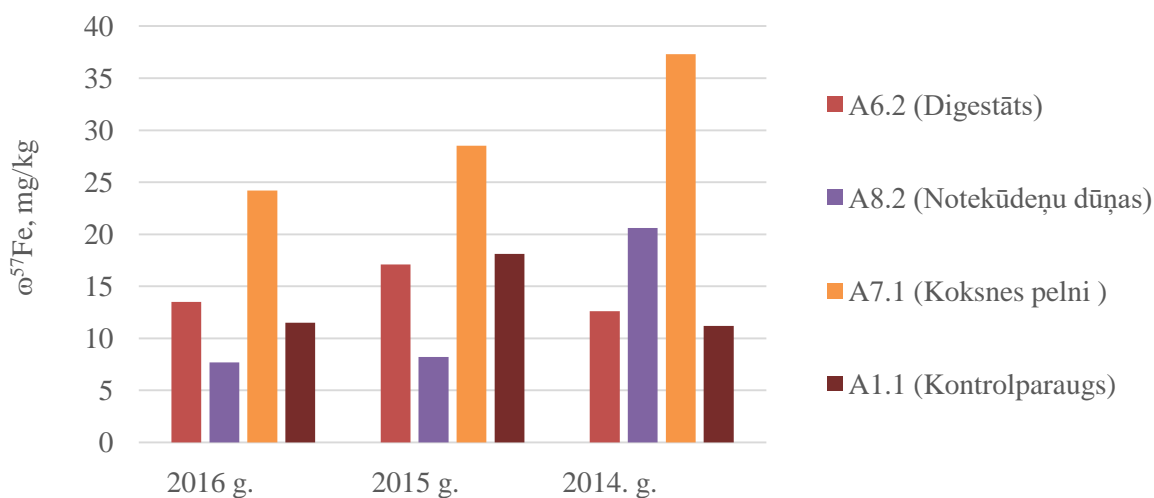
Literatūrā minēts, ka daži elementi var migrēt koku iekšienē, piemēram, P un K koncentrācijās samazinās virzienā no kambija uz koka serdi, turpretim Ca koncentrācija palielinās virzienā no kambija uz koka serdi. Dažiem citiem elementiem (piemēram, Zn, Al, Cu) ir nemainīga koncentrācija visās koksnes daļās. P, K, Ca, Zn, Al, Cu iegūtas tendences sakrīt ar literatūras datiem.

N, P un K - ir galvenie makroelementi, kas ierobežo augu augšanu, un ir svarīgi atzīmēt, ka to ietekme ir savstarpēji saistīta. Kriogēnās augsnēs galvenā ierobežojošā barības viela ir slāpeklis (N). K un P pieejamība var mainīties atkarībā no augsnes pH izmaiņām. Straujš K un P koncentrācijas pieaugums gada gredzenos var būt saistīts ar palielinātu šo elementu patēriņu kokos[39].

Salīdzinot elementu koncentrācijas dažādos paraugos (dažāds mēslojums) var secināt, ka vidēji vismazākās elementu koncentrācijas tika atrastas kontrolparaugā, tālāk seko notekūdeņu dūņas, digestāts un koksnes pelni. Viens no iemesliem ir mēslojuma veids un ņemšanas/ražošanas vietas. Piemēram, notekūdeņu dūņas tika iegūtas Aizkrauklē, kur nav lielas ražošanas un līdz ar to gaisa, ūdens piesārņošanas. Digestāts tika iegūts, anaerobi apstrādājot bioloģiskos materiālus, līdz ar to samazinās organisko vielu saturs, kas var

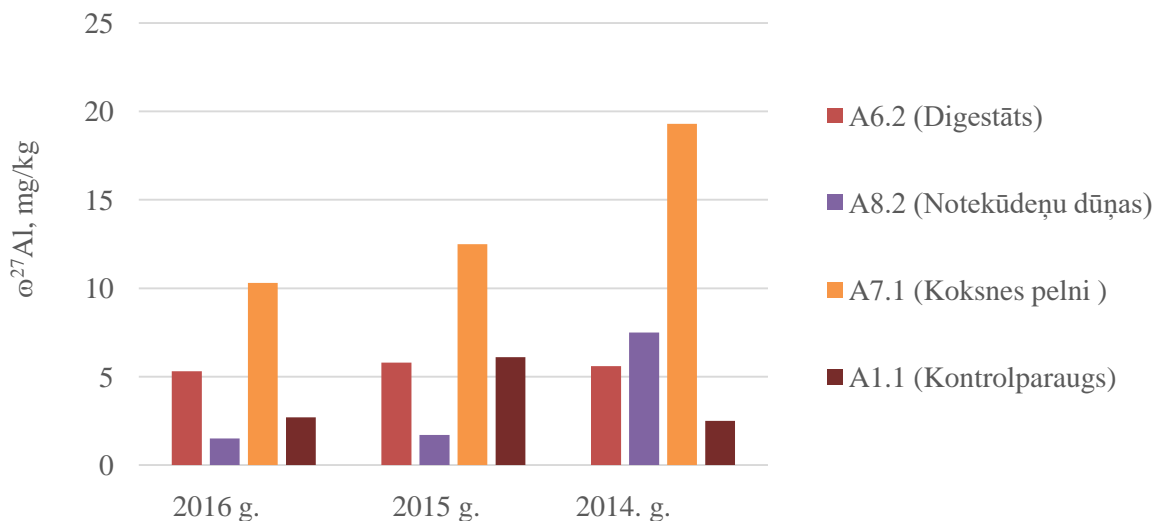
palielināt elementu koncentrāciju mēslojumā. Koka pelnos praktiski nav organisko vielu, līdz ar to paraugos, kas tika mēsloti ar koka pelniem, elementu koncentrācijas ir lielākās.

Kaut arī lietotie mēslošanas līdzekļi saturēja diezgan atšķirīgu barības vielu daudzumu, rezultāti parādīja, ka mēslošanas procedūras lielākoties neietekmē makroelementu un dažu mikroelementu koncentrāciju hibrīdapsēs. Daļu mikroelementu (piemēram, Fe, Al, Mn un Sr) uzkrāšanos hibrīdapsē ietekmē mēslojuma veids, kas ir parādīts 3.5. – 3.8. att., bet, piemēram,



3.5. att. Fe koncentrācija hibrīdapsēs gadskārtās, atkarībā no mēslojuma veidā

Dzelzs gadījumā ir redzams, ka Fe koncentrācija ir lielāka paraugos, kas tika mēsloti ar koksnes pelniem, tālāk seko digestāts, notekūdeņu dūņas un kontrolparaugs, kur koncentrācija mainās atkarībā no gadskārtas.



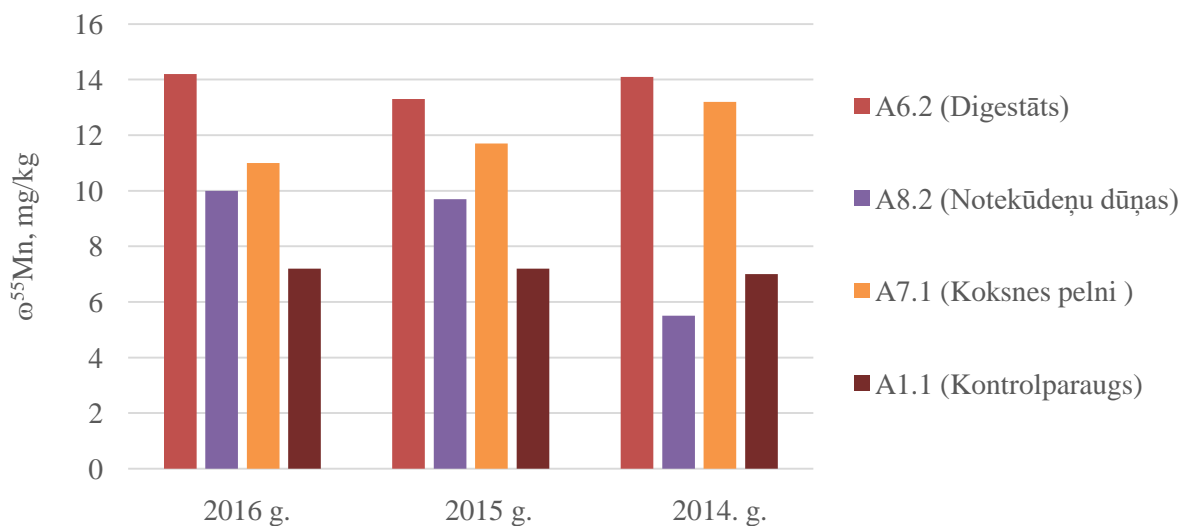
3.6. att. Al koncentrācija hibrīdapsēs gadskārtās, atkarībā no mēslojuma veida

Alumīnija gadījumā tā koncentrācija ir vislielākā paraugā, kas tika mēslots ar koksnies pelniem, tālāk seko digestāts. Paraugā, kas tika mēslots ar digestātu, Al koncentrācija ir līdzīga visās gadskārtās. Kontrolparaugā un paraugā, kas tika mēslots ar notekūdeņu dūņām ir viszemākā Al koncentrācija un tā mainās atkarībā no gadskārtas.



3.7. att. Sr koncentrācija hibrīdapses gadskārtās, atkarībā no mēslojuma veida

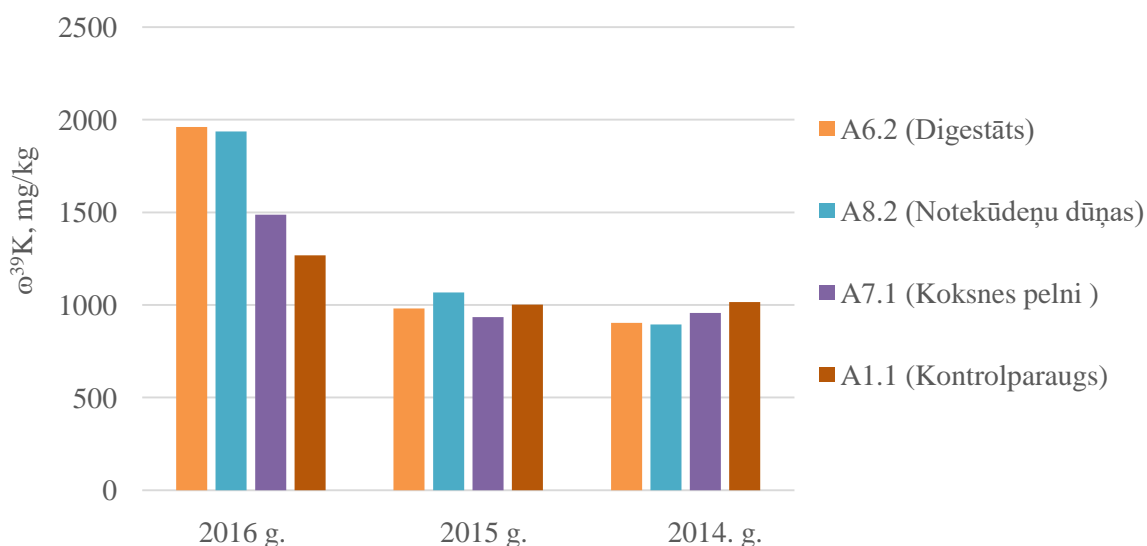
Viszemākā Sr koncentrācija ir kontrolparaugā, lielākās koncentrācijas ir ar notekūdeņu dūņām un digestātu mēslotajos paraugos un vislielākās Sr koncentrācijas, kā Al un Fe gadījumā, ir paraugā, kas bija mēslots ar koksnies pelniem.



3.8. att. Mn koncentrācija hibrīdapses gadskārtās, atkarībā no mēslojuma veidā

Vislielākā Mn koncentrācija ir paraugos, kas bija mēsloti ar digestātu un koksnies pelniem (tikai Mn gadījumā elementa koncentrācija ir lielākā ar digestātu mēslotajā paraugā), tālāk

koncentrācija pazeminās notekūdeņu dūņās, un vismazākā Mn koncentrācija tika noteikta kontrolparaugā.



3.9. att. K koncentrācija hibrīdapses gadskārtās, atkarībā no mēslojuma veidā

Pēc 3.9. att. var redzēt, ka K gadījumā, elementa koncentrācija ir mazāk atkarīga no mēslojuma veida un daudz vairāk no gadskārtas izvietojuma (jo tālāk no serdes, jo lielāka koncentrācija).

Pēc iegūtajiem datiem var secināt, ka pētījumā hibrīdapses koksnes elementāro saturu vairāk ietekmēja koksnes pelnu vai digestāta nekā notekūdeņu dūņu izmantošana (salīdzinot ar kontrolparaugu).

SECINĀJUMI

1. No iegūtajiem testēšanas rezultātiem var secināt, ka vissastopamākie makroelementi hibrīdapsē ir Ca (132 – 904 mg/kg), Mn (9,1 – 14,4 mg/kg), Zn (7,2 – 15,4 mg/kg), K (943 – 1663 mg/kg), P (198 – 278 mg/kg);
2. No četriem toksiskajiem metāliskajiem elementiem (As, Se, Cd, Pb) vissastopamākie elementi hibrīdapsē ir Cd un Pb, ar koncentrāciju diapazonu no 0,24 mg/kg līdz 0,32 mg/kg kadmija gadījumā un 0,12 mg/kg – 0,49 mg/kg svina gadījumā;
3. As un Se koncentrācijas hibrīdapsē ir līdzīgas (0,009 – 0,011 mg/kg un 0,010 – 0,013 mg/kg);
4. Fe, B, Al, Sr ir vairāk koncentrēti agrīnā koksne un mazāk vēlīnā koksne;
5. Salīdzinot elementu koncentrācijas dažādos paraugos, (dažāds mēslojums) var secināt, ka vidēji vismazākās elementu koncentrācijas ir hibrīdapses kontrolparaugā, tālāk seko notekūdeņu dūņas, digestāts un koksnes pelni;
6. Mēslošanas procedūras neietekmē makroelementu un dažu mikroelementu koncentrāciju hibrīdapsēs, izņemot Fe, Al, Mn un Sr;
7. Cr, P un K koncentrācijas samazinās virzienā no kambija uz koka serdi, kas var būt saistīts ar palielinātu šo elementu izmantošanu dzīvības procesu uzturēšanā un to lielo “kustīgumu”;
8. Al, Fe, Sr, Ba koncentrācijas hibrīdapsē palielinās virzienā no kambija uz koka serdi.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Lo Dico, G. M.; Galvano, F.; Dugo, G.; D'ascenzi, C.; Macaluso, A; Vella, A.; Giangrosso, G.; Cammilleri, G.; Ferrantelli, V. Toxic metal levels in cocoa powder and chocolate by ICP-MS method after microwave-assisted digestion. *Food chem.* **2017**, *245*, 1163-1168.
2. Par ātraudzīgām hibrīdapsēm: <http://www.videsvestis.lv> [skatīts 15.06.2019.]
3. Ruppert H. M; Wischow D. Tree rings - a questionable indicator of heavy metal pollution in air or soil. *Geochmica et Cosmochimica Acta.* **2006**.
4. Bertins M., Bardule A. , Busa L., Viksna A., Lazdina D., Ansone-Bertina L. Impact of different fertilisers on elemental content in young hybrid aspen stem wood. *Agronomy Research.* **2020**, *18*.
5. Zunde M. The Relevance and Validity of Dendrochronological Dating of Historical Wooden Structures: Examples from Latvia. *Journal of the Institute of Latvian History / Institute of Latvian History Magazine.* **2018**, *107*, 26-61.
6. M.J.C. Walker. Publisher: John Wiley & Sons, Chichester. Quaternary dating methods. *Journal of Quaternary Science*, **2005**, *22*, 121 - 133.
7. Vaganov E.A., Hughes M.K., Shashkin A.V. Growth dynamics of conifer tree rings. *Ecological Studies.* 2006; 351.
8. Krebs, Ch.J. *Ecology: the experimental analysis of distribution and abundance, 5th edition.* San Francisco, CA, USA: Benjamin Cummings, 2001; 695.
9. Kaennel M., Schweingruber F.H. *Multilingual Glossary of Dendrochronology. Terms and Definitions in English, German, French, Spanish, Italian, Portuguese and Russian.* Berne, Stuttgart, Vienna, 1995; 467.
10. Mauriņa H. *Augu fizioloģija.* Rīga: Zvaigzne, 1987; 358.
11. Карпавичюс И. Чувствительность (изменчивость) отдельных деревьев сосны в нормальных и болотных условиях среды. Пространственные изменения климата и годовичные кольца деревьев. Каунас: Институт ботаники Литовской ССР, 1981; 62-68.
12. Schweingruber F.H. *Tree rings and environmental dendroecology.* Birmensdorf, Swiss Federal Institute for Forest, Snow and Landscape Research. Berne, Stuttgart, Vienna, Haupt, 1996; 609 pp.
13. Leuschner H. H., Bauerochse A., Metzler A. Environmental change, bog history and human impact around 2900 B.C. in NW Germany – preliminary results from a

- dendroecological study of a sub-fossil pine woodland at Campemoor, Dümmer Basin. *Vegetation History and Archaeobotany*, **2007**, *16*, 183-195.
14. Eklund M.; Bergbäck B.; Lohm U. Historical Cadmium and Lead Pollution Studied in Growth Rings of Oak Wood. *Environ Hist.* **1996**, 347-357.
 15. Lepp N. W. The potential of tree-ring analysis for monitoring heavy metal pollution patterns. *Environ Pollut.* **1970**, 49-61.
 16. Sensuła, B. Wilczyński, S. Monin, L. Allan, M. Pazdur, A. Fagel, N. Variations of tree ring width and chemical composition of wood of pine growing in the area nearby chemical factories. *Geochronometria.* **2017**, *44*, 226 - 239.
 17. Peterson, David L., Anderson, Darren R. *Content of chemical elements In tree rings of lodgepole pine and whitebark pine from a subalpine Sierra Nevada forest.* Res. Paper PSW-20. Berkeley, CA: Pacific Southwest Research Station, Forest Service, U.S. Department of Agriculture; 1990; 1 - 9.
 18. Титов А. Ф.; Таланова В. В.; Казнина Н. М. *Физиологические основы устойчивости растений к тяжелым металлам.* Петрозаводск, 2011; 5-40.
 19. Koksnes uzbūve:
http://talmaciba.llkc.lv/pluginfile.php/8108/mod_resource/content/1/Koksnes%20uzb%C5%ABve.pdf [skatīts 17.01.2020.]
 20. Биологический энциклопедический словарь:
https://dic.academic.ru/dic.nsf/dic_biology/1351/%D0%93%D0%9E%D0%94%D0%98%D0%A7%D0%9D%D0%AB%D0%95 [skatīts 15.06.2019.]
 21. Rings as Keys to the Past: A Case of Dendroarchaeology:
https://sciencecases.lib.buffalo.edu/cs/files/dendro_flip.pdf [skatīts 17.01.2020.]
 22. The Advantages and Disadvantages of Hybrid Poplar:
<https://www.thoughtco.com/the-hybrid-poplar-1343352> [skatīts 04.05.2020.]
 23. J. Smilga, M. Zeps, L. Sisenis, J. Kalnins, A. Adamovics, J. Donis.. Agronomy Research, Profitability of hybrid aspen breeding in Latvia. *Agronomy Research.* **2015**. *13*(2), 430–435.
 24. A. Tullus, A. Rytter, L. Tullus, M. Weih. Short-rotation forestry with hybrid aspen (*Populus tremula* L.×*P. tremuloides* Michx.) in Northern Europe. *Scandinavian Journal of Forest Research.* **2012**. *27*, 10-29.
 25. Barnes, R. M.; Junior, D. S.; Krug, F. J. Comments on Conventional Open and Closed Systems for Sample Preparation. In: *Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination*; Flores E. M. M., Ed.; Universidade Federal de Santa Maria: Santa Maria, 2014; pp 51

26. Джесси, Л. Б.; Кингстон, Г. М.; Низ, Э. Д.; Коллинз, М. Дж.; Мэттес, С. А.; Уайт, Р. Т.; Блек, С. С.; Бэбо, Д. М.; Стир, П. А.; Паттерсон, К. И.; Вейллон, К.; Закариа-Михэн, З.; Стеркен, Э. Ф.; Флloyd, Т. С.; Манчестер, Д. П.; Лабрек, Дж. М. *Пробоподготовка в микроволновых печах: Теория и практика*; Пер. с англ. Кубакова И. В.; Под ред. Кингстона Г. М.; Джесси Л. Б.; М.: Мир, 1991, стр. 23-188
27. Milestone Product Line:
<http://www.wbg.cas.cn/gglabplat/ggsyptlabxgxz/201906/P020190605548182481302.pdf> [skatīts 13.05.2020.]
28. <https://www.laboreszkozkatalogus.hu/prospektus/Milestone/Milestone-ETHOS-One-EN.pdf> [skatīts 13.05.2020.]
29. Atomic Spectroscopy – A Guide to Selecting the Appropriate Technique and System: https://www.perkinelmer.com/PDFs/Downloads/BRO_WorldLeaderAAICPMSICPM_S.pdf [skatīts 20.06.2019.]
30. Hitachi High-Technologies. Principle of ICP Mass Spectrometry: <https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/icp/descriptions/icp-ms.html> [skatīts 20.06.2019.]
31. A. Bardule, M. Bērtiņš, L. Busa, D. Lazdina, A. Viksna, M. Tvrdonova, V. Kanický, T. Vaculovic. Variation of major elements and heavy metals occurrence in hybrid aspen (*Populus tremuloides* Michx. × *P. tremula* L.) tree rings in marginal land. *iForest - Biogeosciences and Forestry*. **2020**. 13, 24-32.
32. Масс-спектрометры с индуктивно связанной плазмой моделей 7800 ICP-MS и 8900 ICP-MS Triple Quad: <https://all-pribors.ru/docs/74125-19.pdf> [skatīts 12.05.2020.]
33. The detection capabilities of ICP-MS: <https://www.intechopen.com/books/drug-discovery-concepts-to-market/biomedical-and-pharmaceutical-applications-of-inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry-icp-ms-> [skatīts 20.06.2019.]
34. High Performance Radio Frequency Generator Technology for the Thermo Scientific iCAP 7000 Plus Series ICP-OES: <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/TN-43334-ICP-OES-RF-Generator-iCAP-7000-Plus-Series-TN43334-EN.pdf> [skatīts 20.06.2019.]
35. Aceto, M. The Use of ICP-MS in Food Traceability. In: *Advances in Food Traceability Techniques and Technologies*; Espineira, M.; Santaclara, F. J., Ed.; Woodhead Publishing Limited: Sawston, 2016; pp 138

36. Martin R., Steven N., Macfie S., Jones K. W., Feng H., Trembley C. High variability of the metal content of tree growth rings as measured by synchrotron micro X-ray fluorescence spectrometry. *X-Ray Spectrometry*. **2006**. 35, 57 - 62.
37. Миронова А., Рихванов Л., Барановская Н., Судыко А. Годовые кольца сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris L.*) - индикатор геохимической обстановки и хронологического изменения химического элементного состава окружающей среды. *Izvestiya Tomskogo Politekhnicheskogo Universiteta Inzhiniring Georesursov*. **2020**. 331, 106-116.
38. Watmough S. A., Hutchinson T. C. Analysis of tree rings using inductively coupled plasma mass spectrometry to record fluctuations in a metal pollution episode. *Environ Pollut*. **1996**. 93, 93-102.
39. Grachev A. M., Vaganov E. A., Leavitt S., Panyushkina I., Chebykin E., Shishov V., Zhuchenko N., Knorre A., Hughes M., Naurzbaev M. Methodology for Development of a 600-Year Tree-Ring Multi-Element Record for Larch from the Taymir Peninsula, Russia. *Journal of Siberian Federal University*. **2013**. *Biology 1*, 61-72.
40. Beramendi-Orosco L. E., Rodriguez-Estrada M. L., Morton-Bermea O., Romero F. M., Gonzalez-Hernandez G., Hernandez-Alvarez E. Correlations between metals in tree-rings of *Prosopis juliflora* as indicators of sources of heavy metal contamination. *Applied Geochemistry*. **2013**. 39, 78–84.
41. D. J. Brabander, N. Keon, R. H. R. Stanley, and H. F. Hemond Intra-ring variability of Cr, As, Cd, and Pb in red oak revealed by secondary ion mass spectrometry: Implications for environmental biomonitoring. *PNAS*. **1996**, 14635 – 14640;
42. Turkyilmaz, A., Sevik, H., Isinkaralar, K. Use of tree rings as a bioindicator to observe atmospheric heavy metal deposition. *Environ Sci Pollut Res*. **2019**, 26: 5122.

Maģistra darbs " Makroelementu un smago metālisko elementu sastopamības variācijas hibrīdapsē " izstrādāts Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē. Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autore: _____ Jūlija Puncule
(personiskais paraksts)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai Darba vadītājas:

Prof. Artūrs Vīksna: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Recenzents:
Doc. Agnese Osīte _____
(personiskais paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: _____
(datums)

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: _____ Vija Gutāne
(personiskais paraksts)

Darbs aizstāvēts maģistra gala pārbaudījuma komisijas sēdē:
_____ protokols Nr. _____ (ieraksta sekretārs)
(datums) (protokola Nr.)

Komisijas sekretāre, lektore: _____
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)

Paraugu iesvari

Nr. p. k.	Paraugs	m, g
1	Tukšais paraugs	
2	A6.2	0,1074
3		0,1048
4		0,0361
5		0,0366
6		0,0908
7		0,0879
8		0,0415
9		0,0363
10		0,1246
11		Tukšais paraugs
12	A7.1	0,1229
13		0,1547
14		0,0541
15		0,0721
16		0,1109
17		0,1133
18		0,0605
19		0,087
20		0,1457
21	Tukšais paraugs	
22	A8.2	0,1063
23		0,1845
24		0,1456
25		0,1516
26		0,1678
27		0,2364
28		0,1409
29		0,1998
30		0,1204

31	Tukšais paraugs	
32	A1.1	0,2834
33		0,218
34		0,1098
35		0,1342
36		0,1916
37		0,212
38		0,1219
39		0,1404
40		0,2153

Kalibrēšanas dati

w, µg/L	CPS				
	²³ Na	⁴⁴ Ca	⁵² Cr	⁵⁵ Mn	⁶⁰ Ni
0	14908,1	103,3	416,7	210,0	104,4
0,5	11468,1	280,0	7997,9	3347,1	4980,9
2	12956,1	677,8	33610,6	14758,1	21204,5
10	26325,2	3089,2	163335,9	71969,1	103968,8
100	134512,6	27102,6	1763826,8	743192,9	1077570,4
Korelācija	0,9987	0,99990	0,99995	0,999990	0,999988
w, µg/L	CPS				
	⁶⁶ Zn	⁷⁵ As	⁷⁸ Se	¹¹¹ Cd	²⁰⁸ Pb
0	2949,2	3,3	16,0	11,0	803,3
0,5	2809,2	1110,4	116,7	4127,3	127087,3
2	9377,7	4801,5	478,0	17661,6	554685,7
10	44122,4	23024,2	2247,2	87502,1	2711648,2
100	439333,9	244656,1	23533,8	915448,5	28641699,7
Korelācija	0,99997	0,99997	0,99998	0,99998	0,99997

Ar ICP-MS noteiktās metālu koncentrācijas analizējamās hibrīdapses paraugu šķīdumos

Nr. p. k.	Paraugs	$\omega_{\text{Na}}, \mu\text{g/L}$	$\omega_{\text{Ca}}, \mu\text{g/L}$	$\omega_{\text{Cr}}, \mu\text{g/L}$	$\omega_{\text{Mn}}, \mu\text{g/L}$	$\omega_{\text{Ni}}, \mu\text{g/L}$
1	Tukšais	2,560	0,544	0,246	0,105	0,164
2	3. gadskārta (2013. g.)	38,849	1456,569	2,413	144,404	36,933
3		23,892	1656,542	2,586	135,573	12,374
4	4. gadskārta (2014. g.)	28,153	1321,681	1,604	112,334	3,919
5		127,690	1518,732	2,999	137,012	16,595
6	5. gadskārta (2015. g.)	142,302	1228,478	2,073	104,586	5,973
7		100,706	1608,911	2,815	144,996	9,213
8	6. gadskārta (2016. g.)	109,709	1536,997	1,873	149,749	5,721
9		33,438	1550,553	3,565	134,792	3,501
Nr. p. k.	Paraugs	$\omega_{\text{Zn}}, \mu\text{g/L}$	$\omega_{\text{As}}, \mu\text{g/L}$	$\omega_{\text{Se}}, \mu\text{g/L}$	$\omega_{\text{Cd}}, \mu\text{g/L}$	$\omega_{\text{Pb}}, \mu\text{g/L}$
1	Tukšais	0,893	0,167	0,133	0,138	0,174
2	3. gadskārta (2013. g.)	141,266	0,224	0,194	3,734	2,160
3		84,605	0,233	0,230	3,564	1,953
4	4. gadskārta (2014. g.)	68,098	0,190	0,191	3,042	1,266
5		107,771	0,209	0,192	3,636	4,760
6	5. gadskārta (2015. g.)	65,907	0,193	0,205	2,208	2,097
7		84,922	0,195	0,233	3,664	9,071
8	6. gadskārta (2016. g.)	99,141	0,190	0,216	2,745	1,527
9		90,835	0,209	0,191	2,179	1,131

Ar ICP-MS precizētas metālu koncentrācijas analizējamās hibrīdapses paraugu šķīdumos

Nr. p. k.	Paraugs	ω_{Na} , $\mu\text{g/L}$	ω_{Ca} , $\mu\text{g/L}$	ω_{Cr} , $\mu\text{g/L}$	ω_{Mn} , $\mu\text{g/L}$	ω_{Ni} , $\mu\text{g/L}$
1	3. gadskārtā (2013. g.)	37,249	1456,229	2,260	144,339	36,831
2		22,292	1656,202	2,432	135,508	12,272
3	4. gadskārtā (2014. g.)	26,553	1321,341	1,450	112,268	3,816
4		126,090	1518,392	2,845	136,947	16,493
5	5. gadskārtā (2015. g.)	140,702	1228,137	1,920	104,521	5,870
6		99,106	1608,571	2,661	144,930	9,110
7	6. gadskārtā (2016. g.)	108,109	1536,657	1,719	149,683	5,619
8		31,838	1550,213	3,411	134,726	3,398
Nr. p. k.	Paraugs	ω_{Zn} , $\mu\text{g/L}$	ω_{As} , $\mu\text{g/L}$	ω_{Se} , $\mu\text{g/L}$	ω_{Cd} , $\mu\text{g/L}$	ω_{Pb} , $\mu\text{g/L}$
1	3. gadskārtā (2013. g.)	140,708	0,119	0,111	3,648	2,052
2		84,047	0,128	0,147	3,478	1,844
3	4. gadskārtā (2014. g.)	67,540	0,085	0,108	2,956	1,157
4		107,213	0,104	0,109	3,550	4,652
5	5. gadskārtā (2015. g.)	65,349	0,088	0,122	2,122	1,989
6		84,364	0,091	0,150	3,578	8,963
7	6. gadskārtā (2016. g.)	98,583	0,085	0,133	2,659	1,418
8		90,277	0,104	0,108	2,093	1,022

Kalibrēšanas dati

	¹¹ B	²³ Na	²⁴ Mg	²⁷ Al	³¹ P	³⁹ K
w, µg/L	CPU					
0	536,7	41977,8	2050,2	1816,8	370,0	128056,6
0,5	540,0	35188,9	2657,0	1870,2	330,0	123902,1
1	600,0	38684,8	2953,7	2196,9	466,7	124876,9
5	1263,4	49810,6	8746,3	4167,4	566,7	132703,9
50	9139,9	204357,6	76644,9	27524,7	2600,3	236248,9
100	17658,2	369472,0	151539,2	53659,4	4987,7	347868,5
1000	161936,0	3366570,8	1462956,5	477065,4	41798,0	2285088,3
Korelācija	0,99995	0,999994	0,999993	0,999907	0,99986	0,99998
	⁴³ Ca	⁵⁵ Mn	⁵⁷ Fe	⁶⁶ Zn	⁸⁸ Sr	¹³⁷ Ba
w, µg/L	CPU					
0	560,7	1680,2	1026,7	6615,1	526,7	530,0
0,5	522,0	12255,8	1790,2	10327,5	12539,5	5344,6
1	928,0	21484,3	1203,4	15719,5	23224,1	9820,6
5	1952,7	107553,3	59470,0	46394,5	113258,7	47054,0
50	18407,9	1055671,6	46263,6	430379,2	1185044,5	494332,8
100	33705,9	2174729,0	91209,7	846746,1	2452980,8	985695,6
1000	307270,6	19876820,1	834007,2	7612029,5	22092502,2	8866455,9
Korelācija	0,99988	0,999912	0,996	0,99988	0,99988	0,99986

**Ar ICP-MS noteiktā makroelementu un smago metālu koncentrācija hibrīdapses
gadskārtās (starp agrīno un vēlīno koksni)**

Paraugs	Nr. p. k.	$\omega^{11}\text{B}$, mg/kg	$\omega^{23}\text{Na}$, mg/kg	$\omega^{24}\text{Mg}$, mg/kg	$\omega^{27}\text{Al}$, mg/kg	$\omega^{31}\text{P}$, mg/kg	$\omega^{39}\text{K}$, mg/kg
A6.2	1	4,8	22,4	320,2	5,3	294,5	1960,9
	r, %	3,15	29,58	1,49	37,40	2,38	5,23
	2	2,1	22,3	231,9	3,9	174,7	936,3
	r, %	23,68	2,87	10,92	5,65	20,50	17,51
	3	3,9	21,8	265,5	5,8	217,8	981,6
	r, %	5,59	12,53	2,69	8,08	2,78	0,09
	4	1,6	17,2	288,3	6,1	259,3	1134,1
	r, %	55,37	25,76	8,45	3,70	1,72	4,53
A7.1	5	2,5	20,8	242,6	5,6	198,1	903,5
	1	4,3	31,2	322,6	10,3	282,5	1486,4
	r, %	1,91	16,99	1,96	25,75	2,20	7,55
	2	4,5	43,5	331,8	8,9	249,5	978,6
	r, %	5,41	34,59	3,82	9,77	5,17	4,56
	3	4,2	35,2	337,7	12,5	269,7	934,7
	r, %	0,25	2,22	1,09	1,51	4,48	0,74
	4	3,9	27,9	352,4	10,4	265,5	975,5
A8.2	r, %	2,45	22,15	0,04	10,74	3,12	4,91
	5	4,5	31,1	354,7	19,3	258,8	956,3
	1	5,8	9,3	296,3	1,5	281,1	1936,9
	r, %	11,67	3,61	2,81	42,32	2,16	1,98
	2	6,1	16,1	261,4	2,0	173,9	1250,9
	r, %	17,66	35,39	0,27	13,98	3,08	2,37
	3	6,3	13,8	269,9	1,7	224,9	1068,2
	r, %	3,94	2,64	3,33	8,12	10,48	2,52
A1.1	4	6,2	41,7	306,9	2,2	255,3	1157,0
	r, %	6,15	52,08	0,39	18,84	0,36	6,30
	5	9,4	116,2	312,6	7,5	215,2	895,2
	1	5,2	22,6	293,4	2,7	255,3	1267,5
	r, %	3,37	35,32	1,88	13,57	1,39	0,78
	2	5,5	50,3	284,9	4,0	194,0	1152,6
	r, %	8,02	59,83	2,43	27,04	5,69	7,56
	3	5,3	63,3	294,6	6,1	224,8	1002,1
	r, %	5,81	69,29	5,33	33,34	6,60	6,79
	4	6,8	63,5	347,4	3,5	260,4	1148,1
	r, %	8,10	67,56	4,61	31,62	10,08	13,08
	5	5,0	21,4	316,4	2,5	225,0	1015,6
	r, %						
	Nr. p. k.	$\omega^{43}\text{Ca}$, mg/kg	$\omega^{55}\text{Mn}$, mg/kg	$\omega^{57}\text{Fe}$, mg/kg	$\omega^{66}\text{Zn}$, mg/kg	$\omega^{88}\text{Sr}$, mg/kg	$\omega^{137}\text{Ba}$, mg/kg

A6.2	1	841,0	14,2	13,5	17,1	11,2	5,8
	r, %	10,99	9,96	28,86	5,87	2,90	4,06
	2	666,5	10,1	9,9	11,6	8,1	15,7
	r, %	5,93	30,63	33,32	33,87	19,47	2,02
	3	853,0	13,3	17,1	11,7	11,8	5,9
	r, %	1,88	1,56	14,83	21,56	1,28	31,64
	4	900,1	14,3	12,3	14,9	11,5	5,6
	r, %	2,45	0,79	26,85	20,24	2,00	23,42
A7.1	5	798,8	14,1	12,6	15,3	11,3	54,6
	1	818,8	11,0	24,2	9,1	12,1	7,5
	r, %	4,50	0,71	18,16	4,84	8,65	10,58
	2	827,2	11,4	23,7	11,0	11,7	29,2
	r, %	5,48	0,55	10,25	13,61	4,49	63,16
	3	876,6	11,7	28,5	12,7	12,8	10,6
	r, %	2,83	4,42	1,20	6,78	1,56	1,31
	4	943,6	12,7	21,7	14,7	13,0	7,7
r, %	0,17	0,66	8,02	11,24	0,80	11,77	
A8.2	5	963,6	13,2	37,3	11,5	15,2	5,9
	1	687,6	10,0	7,7	8,9	9,7	2,4
	r, %	3,99	3,05	19,66	1,06	5,76	13,47
	2	732,9	7,8	8,6	9,8	9,1	1,8
	r, %	1,97	5,80	9,59	3,01	3,50	20,14
	3	790,5	9,7	8,2	10,2	11,4	2,5
	r, %	4,04	9,50	8,79	3,53	3,50	0,47
	4	859,8	10,7	8,0	10,9	11,3	2,4
r, %	1,16	7,49	12,89	2,60	1,80	9,49	
A1.1	5	907,1	5,5	20,6	15,2	9,4	1,6
	1	690,9	7,2	11,5	16,3	5,9	1,6
	r, %	1,92	10,17	10,29	1,83	6,30	5,64
	2	781,6	7,0	13,8	19,7	6,6	1,7
	r, %	3,77	2,36	0,88	1,97	2,52	1,14
	3	891,6	7,2	18,1	20,0	7,6	2,2
	r, %	11,97	6,52	17,83	0,82	0,71	8,84
	4	939,4	6,9	13,5	18,7	7,8	2,2
r, %	5,89	5,36	18,78	4,11	3,15	3,33	
	5	948,0	7,0	11,2	19,5	9,2	2,5

* 1 - 6. gadskārtas 2 paralēlie paraugi (agrīnā koksne, 2016. g.);

2 – vēlīnās koksnes (2016. g.) 2 paralēlie paraugi, kas atrodas starp 6. un 5. gadskārtu;

3 - 5. gadskārtas 2 paralēlie paraugi (agrīnā koksne, 2015. g.);

4 - vēlīnās koksnes (2015. g.) 2 paralēlie paraugi, kas atrodas starp 5. un 4. gadskārtu;

5 - 4. gadskārtas paraugs (2014. g.).