

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**ĶĒRPJU ĶĪMISKĀ SASTĀVA IZVĒRTĒJUMS
ATKARĪBĀ NO AUGŠANAS VIETAS**

BAKALAURA DARBS

Autore: **Baiba Gukālova**

Studenta apliecības Nr.: bg12010

Darba vadītāja: lekt. ķīm. mag. Zenta Balcerbule

Rīga

2017

ANOTĀCIJA

Ķērpju ķīmiskā sastāva izvērtējums atkarībā no augšanas vietas. Gukālova B., zinātniskā darba vadītāja ķīm. mag. lektore Balcerbule Z. Bakalaura darbs, 49 lpp., 16 attēli, 20 tabulas, 37 literatūras avoti. Latviešu valodā.

Darbā analizēti ķērpji, kas ievākti pie Baltijas jūras (Ventspilī), mežā (Ventspilī, Siguldā un pie Inčukalna gudrona dīķiem), pie ceļa (Ventspils zemes ceļš un Vidzemes šoseja) un pie Olaines attīrīšanas stacijas. Veicot ķērpju sauso mineralizāciju atomabsorbciometriski tika noteikta cinka, vara un mangāna koncentrācija, jonometriski hlorīdjonu saturs, fotometriski dzelzs jonu saturs un ar liesmas fotometriju nātrija jonu saturs. Rezultāti tika statistiski apstrādāti.

ĶĒRPJI, MINERĀLVIELAS, ATOMABSORBCIOMETRIJA, JONOMETRIJA, FOTOMETRIJA

ABSTRACT

Chemical composition of lichens depending on localization areal. Gukalova B., supervisor Chem. mag. lecturer Balcerbule Z. Bachelor's thesis 49 pages, 16 figures, 20 tables, 37 literature references. In Latvian.

Work analysed lichens samples from different types of places in Baltic sea (Ventspils), in forest (Ventspils, Sigulda and Incukalns tar ponds), near to road (Ventspils and Vidzeme highway) and Olaine treatment plant. Lichen samples were prepared using dry mineralization, zinc, copper and manganese concentrations were determined with atomic absorption spectroscopy, chloride content was determined by ionometry, iron content was determined spectrophotometrically and sodium concentration was determined using flame photometer.

LICHENS, MINERALS, ATOMIC ABSORPTION, IONOMETRY, PHOTOMETRY

SATURS

IEVADS	5
1. LITERATŪRAS APSKATS	6
1.1. Ķērpji un to daudzveidīgais pielietojums	6
1.2. Ķērpji kā gaisa tīrības bioindikatoru	8
1.3. Ķērpju ķīmiskais sastāvs	9
1.4. Paraugu sagatavošana	13
1.5. Atomabsorbcimetrija	14
1.7. Jonometrija	18
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	20
2.1. Izmantotā aparatūra un reaģenti	20
2.2. Ķērpju paraugu izvēle.....	21
2.3. Ūdens masas daļas noteikšana ķērpjos	25
2.4. Ķērpju sausā mineralizācija.....	26
2.5. Atomabsorbcimetriska Zn, Cu un Mn noteikšana	27
2.6. Jonometriska hlorīdjonu noteikšana	28
2.7. Nātrija jonu koncentrācijas noteikšana ar liesmas fotometru.....	28
2.8. Fotometriska dzelzs jonu koncentrācijas noteikšana.....	29
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	31
3.1. Mitruma saturs ķērpjos dažādās augšanas vietās.....	31
3.2. Pelnu saturs ķērpjos	32
3.3. Cinka, vara un mangāna jonu koncentrācijas ķērpjos	33
3.4. Hlorīdjonu koncentrācija ķērpjos	38
3.5. Nātrija un dzelzs jonu koncentrācijas ķērpjos	40
3.6. Analizēto elementu koncentrāciju salīdzinājums dažādās ķērpju sugās un vietās	44
SECINĀJUMI	46
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	47
PIELIKUMS	50

IEVADS

Ķērpji ir aļģes un sēnes savienošanās rezultāts. Pēc ārējā izskata ķērpji nelīdzinās ne aļģēm, ne sēnēm un to krāsa var būt dažāda. Pēc to izskata iedala kreves, lapu un krūmu ķērpjos.

Latvijā ir vairāk nekā 500 ķērpju sugas un 60 no tām ir aizsargājamas.

Mūsdienās ir liela nozīme ķērpjiem, jo tos izmanto lihenoindikācijā kā bioindikatorus. Ķērpji ir jutīgi pret gaisa piesārņojumu un to jutība ir atšķirīga dažādas sugas ķērpjiem. Lihenoindikācijas pamatprincips - jo tīrāks gaiss, jo vairāk ķērpju sugu aug noteiktā teritorijā.

Ķērpji tiek plaši pielietoti medicīnā. Islandes ķērpji aug arī Latvijas priežu mežos. Tos izmanto tēju ražošanā (Rīgas farmaceitiskā fabrika, Rūķīšu tēja, Dr. Pakalns u.c.), pretklepus sīrupa ražošanā (Dr. Pakalns, Dr. Müller PHARMA u.c.). No ķērpjiem ražo arī medicīnisko glikozi. Islandes ķērpjus, *Evernia prunastri* un *Evernia furfuracea* plaši izmanto parfimērijas rūpniecībā, piemēram, Chanel Nr. 5, smaržās [1]. Kā arī ķērpji ir augu valsts pionieri, jo aug uz visdažādākajām vietām un ir mājvieta kukaiņiem, kur pārziemot, piemēram, ērcēm un lapsenēm [2]. Ķērpjus var izmantot dažādos ēdienos un dzērienos [3].

Galvenokārt ķērpji sastāv no ūdens, organiskajām vielām (ogļhidrātiem, hemicelulozes, mannīta, umbilicīna, hitīna, aminoskābēm, C vitamīna, biotīna, nikotīnskābes), neorganiskām vielām (Cd; Cr; Cu; Fe; Mn; Ni; Pb; V; Zn) un dažādām ķērpjvielām.

Darba mērķis – izvērtēt minerālvielu saturu ķērpjos dažādās augšanas vietās un salīdzināt to daudzumu atšķirīgām ķērpju sugām

Darba uzdevumi:

1. Veikt literatūras izpēti par ķērpjiem, parauga sagatavošanu un analīzes metodēm;
2. Noteikt ūdens saturu dažādās vietās augušiem ķērpjiem;
3. Veikt ķērpju paraugu sauso mineralizāciju;
4. Atomabsorbciometriski noteikt cinka, vara un mangāna koncentrāciju ķērpjos ;
5. Jonometriski noteikt hlorīdjonu saturu ķērpjos;
6. Ar liesmas fotometriju noteikt nātrija saturu ķērpjos;
7. Fotometriski noteikt dzelzs saturu ķērpjos.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Ķērpji un to daudzveidīgais pielietojums

Lielākā ķērpju kolekcija Latvijā ir Latvijas Universitātes Bioloģijas fakultātes Botānikas katedrā. Lielu daļu no kolekcijas ir izveidojis Dr. habil. Alfons Piterāns. Vēl liela ķērpju kolekcija ir Daugavpils Universitātes Dzīvības zinātņu un tehnoloģiju institūta Botānikas laboratorijā [4].

Ķērpis ir aļģes (fotosintezējošā simbionta, zaļāļģes, zilaļģes, dzeltenāļģes, brūnāļģes) un sēnes (askusēnes, bazidījsēnes) savienošanās rezultāts. Šādu savstarpēju mijiedarbību sauc par simbiozi. Tā nosaukumu un raksturojumu pirmo reizi aprakstījis dārznieks S. Klevers 1860. gadā. Vēlāk literatūrā ķērpjus aprakstīja J. Ilsters, bet izmantot ķērpjus sāka tikai 20. gadsimta sākumā.

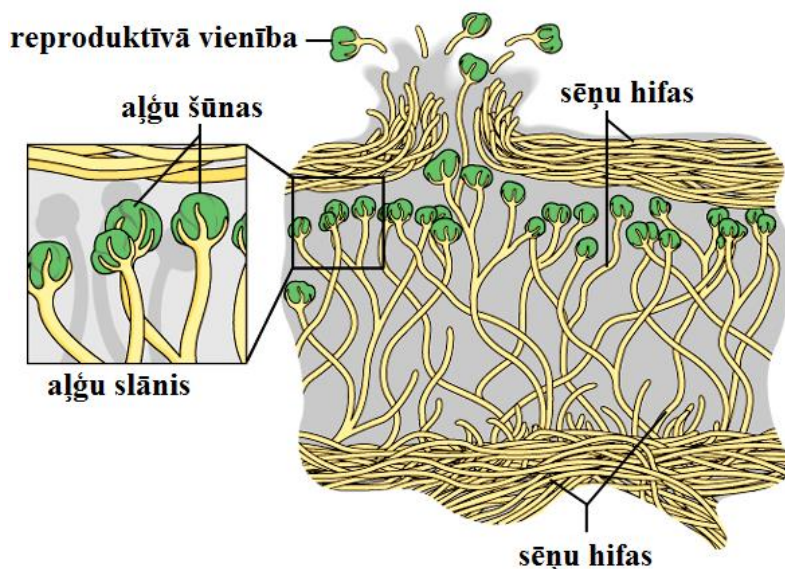
Pēc ārējā izskata nevar pateikt, ka ķērpis būtu daļa no sēnes vai aļģes. Lapoņa krāsas var būt dažādas: gaišpelēki, zilganpelēki, zaļganpelēki, dzeltenbrūni, brūni, dzelteni vai oranži. Tos pēc ārējā izskata iedala 3 grupās:

1. Kreves ķērpis ir plakans, līdzīgs plānai miziņai un ir cieši saaudzis ar substrātu. Tas ir gluds, plēvjveida, laponis ir tikko saskatāms. Substrāts ir virsma, pie kuras piestiprinās un uz kuras attīstās ķērpji. Dažiem šī veida ķērpjiem laponis var būt ieaudzis substrātā. Tādā gadījumā virs substrāta ir redzami tikai augļķermeņi svītriņu vai punktiņu veidā.

2. Lapu ķērpju laponim ir lapveida plātnītes vai lapas, kas ar apakšējās virsmas izaugumiem (rizoīdiem un rizīnām) piestiprinās pie substrāta. Monofiliem laponiem ir tikai viena lapveida plātne. Polifiliem laponiem ir ir daudzas lapveida plātnes. Lapu ķērpju laponi vairāk aiztur mitrumu, minerālvielas un organiskās vielas.

3. Krūmu ķērpji ir visaugstāk attīstītā un vissarežģītākā ķērpju grupa. To laponis aug vai nu augšup līdzīgi maziem krūmiņiem, vai arī uz leju, kā mazi “zariņi” nokarājoties lejup no pamata. Pie virsmas šie ķērpji ir piestiprināti tikai pamatnes vietā. To lapoņu garums var būt no dažiem milimetriem līdz pat 3 m.

Ķērpji spēj augt dažādās vietās: uz koku mizas, augu lapām, sūnām, jumtiem, augsnes, akmeņiem, porainiem ķieģeļiem un pat ūdenī. Epigeīdi aug uz augsnes, epilīti aug uz akmeņiem, klintīm, epifīti aug uz krūmu un koku mizām, epiksilusi aug uz koksnes, kas ir apstrādāta, epibrioīti aug uz sūnām, amfibiskie ķērpji aug ūdenī [5], [17].



1.1. att. Ķērpju uzbūve [6]

Aļģes un sēnes mijiedarbojas savā starpā, dodot labumu viens otram. Sēnes iespiežas aļģu šūnās, no kurienes saņem barības vielas. Sēnes aizsargā aļģes no saules stariem [7].

Pēc anatomiskās uzbūves izšķir homeomēros un heteromēros ķērpjus.

Ķērpji vairojas bezdzimumiski ar piknosporām un konīdijsporām, veģetatīvi ar sorēdijiem, izīdijām un fragmentāciju. Dzimumvairošanās notiek uz ķērpju laponiēm, kuru rezultātā attīstās augļķermeņi un sporas.

Ķērpjus klasificē pēc to laponos ietilpstošajām sēnēm – asku ķērpji un bazīdiju ķērpji.

Ķērpju augšana ir atkarīga no sugas un iedalījuma. Piemēram, krevu ķērpji aug lēni 1-2 mm gadā. Lapu un krūmu ķērpji nedaudz ātrāk 1-3 mm gadā. To lēnā augšana nodrošina ķērpjiem ilgumžīvu. Lapu un krūmu ķērpja mūža ilgums ir no 50-100 gadiem [8].

Ķērpji barojas no organiskajām vielām, ko iegūst no aļģēm, zilaļģes no gaisa spēj uzņemt slāpekli. Papildus slāpekli iegūst no ūdens šķīdumiem un substrāta - amonija sāļu, glutamīna, glutamīnskābes, asparagīnskābes veidā. Lai notiktu fotosintēze, nepieciešama temperatūra no +10 līdz +25°C. Minerālvielas tiek iegūtas no substrāta un nokrišņiem. Ķērpji uzkrāj radioaktīvas vielas, piemēram ⁹⁰Sr un ¹³⁷Cs. [9], [10], [11].

Ķērpju izmantošana ir ļoti dažāda. Ķērpji dabā ir mājvieta kukaiņiem, barība ziemeļbrīžiem, ligzdas materiāls putniem, augu valsts pionieri. Ķērpjus izmanto lihenindikācijā, jo tie ir jutīgi pret gaisa piesārņojumu un piesārņotā gaisā ķērpji neaug. Ķērpju sugas ir dažādi izturīgas pret gaisa piesārņojumu. Lihenometrijā pēta ķērpju vecumu, zinot to augšanas ātrumu. To var izmantot arheoloģijā, nosakot alu gravējumu vecumu. Tautas medicīnā ķērpju tēju izmanto pret klepu, pneimoniju un vēdera uzpūšanos. Medicīnā izmanto medicīniskās glikozes iegūšanā, antibiotiku ražošanā. Vēl ķērpji ietilpst zobu pastas, mutes skalojamā līdzekļa, kosmētisko līdzekļu, vannas sāls, sveču un pūdera sastāvā, kā arī ķērpjus

lieto matu skalošanā, dzijas krāsošanā, un kā smaržu fiksatoru. Pārtikā arī var izmantot ķērpjus, piemēram, ziemeļu tautas vārot piena zupu pievieno ķērpjus. Japānā un Ķīnā gatavo delikateses no ķērpjiem. Var izmantot dzēriena gatavošanā. Zviedrijā 1883. gadā ražoja brendiju no briežu ķērpja. Sibīrijā izmantoja alus ražošanā apiņu vietā [9].

Ķērpji Baltijas reģionā. Pirmo reizi vispārīgu ieskatu par ķērpjiem aprakstīja J. Fišers savos darbos 18. gs. otrajā pusē. Plašāk aprakstīja K. Heigelis, A. Brutāne, K. Millers. Zinātnieces A. Brutānes darbos minēts, ka Latvijā bija zināmas 362 ķērpju sugas. Vēlāk ķērpjus pētīja LU Botānikas un ekoloģijas katedras darbinieki. E. Vimba kopā ar A. Āboliņu publicēja Latvijas meža ķērpju un sūnu noteicēju. Vēlāk dažādu nozīmīgu teritoriju ķērpjus pētīja A. Piterāns, A. Žeiviniece, I. Berga u.c. Vislielāko Latvijas ķērpju herbāriju ir apkopojis A. Piterāns (vairāk nekā 20 000 ķērpju paraugu)

A. Piterāns 2001. gadā publicē pirmo Latvijas ķērpju konspektu. Apskatītajā Latvijas ķērpju sugu konspektā atrodamas 573 sugas, no kurām 34 ķērpju sugas iekļautas Latvijas Sarkanajā grāmatā [12].

Baltijas reģionā ir veikti un aprakstīti dažādi ķērpju pētījumi. Piemēram, Igaunijā ir dažādi atsevišķu sugu pētījumi, Lietuvā lihenoindikācijas metodes pētījumi. Tāpat arī Latvijā ir bijuši vairāki pētījumi par ķērpjiem, veidoti herbāriji un taksonomijas saraksti, kuri katru gadu tiek papildināti [13].

1.2. Ķērpji kā gaisa tīrības bioindikatori

Ķērpji ir jutīgi pret gaisa piesārņojumu, jo tie barības vielas un ūdeni uzņem no gaisa. Jo lielāks gaisa piesārņojums, jo mazāk ķērpju sugu un samazinās ķērpju augšanas platība. Ļoti piesārņotā gaisā ķērpji neaug. Lihenoindikācija – metode, ar kuru var noteikt gaisa piesārņotības pakāpi, izmantojot ķērpjus kā gaisa tīrības bioindikatorus. Ķērpji ir labi bioindikatori, jo uz gaisa piesārņojumu reaģē vidēji lēni.

Jelgavā lihenoindikācijas pētījumā (I. Straupe, A. Piterāns) pilsētu sadalīja kvadrātos un katrā izvēlējās kokus, lai noteiktu gaisa piesārņojumu [13].

Viens no visbīstamākajiem izmešiem ķērpjiem ir SO₂. Tas dabiskā veidā rodas no vulkāniem un mākslīgā veidā sadedzinot organisko kurināmo. Sajaucoties ar ūdeni SO₂ veido vāju sērskābi, ko sauc par skābo lietu. Skābais lietus viegli iekļūst ķērpju laponī. SO₂ samazina aļģu fotosintēzi, tādējādi samazinās sēņu audu apgāde ar cukuru. Liela SO₂ daudzuma gadījumā aļģes nespēj saražot pietiekami daudz cukura un ķērpis aiziet bojā.

Lihenoindikācijas princips: jo lielāka ķērpju daudzveidība, jo tīrāks gaiss. Tas parāda ilggadēju gaisa piesārņojumu. Ķērpju jutība pret gaisa piesārņojumu ir atšķirīga dažādām ķērpju sugām – citas jutīgākas, citas mazāk jutīgas. Ļoti piesārņotās vietās galvenokārt aug

kreves ķērpji, bet lapu ķērpji aug ne tik piesārņotās vietās. Krūmu ķērpis aug tikai tur, kur gaiss ir vistīrākais [14].

1.3. Ķērpju ķīmiskais sastāvs

Ķērpji, galvenokārt, sastāv no ogļhidrātiem. Raksturīgākais polisaharīds ir lihenīns ($C_6H_{10}O_5$)_n, saukta arī par ķērpju cieti. Sēņu hifas sastāv no sifulīta, hemicelulozes, mannīta, saharozes, eritrīta un umbilicīna. Lapoņos atrodas pektīnvielas, tās uzsūc mitrumu, kā rezultātā ķērpji uzbriest. Hifās atrodas hitīns un aminoskābes (alanīns, lizīns, asparagīnskābe). Ķērpjos esošās aļģes ražo C vitamīnu, nikotīnskābi un biotīnu. Laponis satur 1-2% tauku un minerālsāļu, 0,5-3% olbaltumvielu. Metālisko elementu daudzumu ķērpjos skatīties 1.2. tabulā.

Dzīvsudrabs. Šis metāls ir viens no vismazākās koncentrācijas elementiem uz zemes un viens no visvairāk toksiskajiem piesārņotājiem, jo dzīvsudrabs spēj akumulēties dzīvajos organismos un uzkrāties vidē (Munteanu and Munteanu, 2007). Kā piesārņotājs, dzīvsudrabs tiek emitēts atmosfērā antropogēnos vai dabas procesos. Kā naturālo procesu piemērus var minēt: vulkāni, augsnes erozijas, bet antropogēnais piesārņojums rodas cilvēka darbības rezultātā, piemēram, ķīmiskai rūpnīcībai, izmantojot fosilo kurināmo Grangeon et al., 2012; Scerbo et al, 1999. Dzīvsudrabu var atrast atmosfērā, pārsvarā elementārā gāzveida formā Hg^0 (>90–99%) (Kono and Tomiyasu, 2009). Ķērpjus bieži izmanto, kā vides bioloģiskās uzraudzības (biomonitoringa) indikatorus, jo ķērpji uzturvielas uzņem tieši no gaisa. Ķērpjus bieži izmanto atmosfēras dzīvsudraba noteikšanai [16].

Sēra dioksīds. No gaisa piesārņojuma, vislielākā ietekme uz ķērpjiem ir SO_2 . Uz ķērpjiem SO_2 sāk iedarboties kaitīgi, kad tā koncentrācija sasniedz 0,08 – 0,10 mg/m³. Tiek traucēta fotosintēze, kas notiek ķērpju aļģēs, notiek hlorofila sairšana un sāk nīkt augļķermeņi. Tas viss liecina par ķērpju lēnu bojāeju. Ja gaiss ir stipri piesārņots un SO_2 koncentrācija gaisā sasniedz no 0,3 – 0,5 mg/m³, tad ķērpji tikpat kā neaug. Vietās, kur SO_2 koncentrācija ir no 0,05 – 0,2 mg/m³ var augt izturīgākie ķērpji, piemēram, dzeltenais sienas ķērpis. Normālā ķērpju zonā SO_2 koncentrācija ir mazāka par 0,05 mg/m³ [17].

Ķērpju analīzes dod norādes par atmosfēras $\delta^{34}S$. Paaugstināts kaitīgā SO_2 daudzums rodas emisijas rezultātā un tāpēc palielinās tā akumulācija ķērpjos. Lai noteiktu sēra izotopus ķērpju audos, izmanto masspektrometrijas metodi.

Ķērpjvielas. Ķērpjskābes jeb ķērpjvielas ķērpjos visvairāk atrodamas ziemā un pavasarī, vislabāk uzkrājas +12°C temperatūrā. Tās nogulsņējas uz sēņu hifām sīku kristālu veidā, tādējādi piešķirot ķērpjiem krāsu. Ir vairāk nekā 250 ķērpjvielas. No tām daļa atrodama tikai ķērpjos, bet daļa arī sēnēs. Ķērpjvielas rodas aļģēm sintezējot ogļhidrātus un sēnēm pārvēršot tos. Tās nosaka šūnu dalīšanos aļģēs un bioloģisko līdzsvaru laponī starp tās komponentiem.

Ķērpjvielas ir visvairāk ķērpjos, kas auguši saulainā vietā, tāpēc uzskata, ka tās samazina saules radiācijas ietekmi. Ķērpjvielas pasargā ķērpjus no baktērijām un parazītiem, tām piemīt antibakteriālas īpašības [17].

Mikroķīmiskās metodes ķērpju identificēšanai. Kvalitatīvās analīzes rezultātā noskaidro ir vai nav analītiskie signāli mainīgā lieluma intervālā. Analītiskie signāli var būt gāzu izdalīšanās, nogulsnes, krāsu maiņa, luminiscence [18]. Katra ķērpju suga satur sev raksturīgās ķērpjvielas. Kvalitatīvajā analīzē ķērpjus nosaka pēc ķērpjvielām, jo tās reaģējot ar dažādiem reaģentiem dod atšķirīgu krāsojumu [18]. Daži piemēri ķērpjvielām:

- ķērpjviela *parietin* (angliski), kas ir galvenais garozas pigments *Caloplaca* ķērpjiem un sekundārais blakusprodukts *Xanthoria parietina* ķērpjiem;
- ķērpjviela *siphlin* (angliski), tika iegūts no ķērpju sugas *Siphula ceratites*, kā divi jauni metabolīti *protosiphulin* (angliski) un *oxysiphulin* (angliski) [19].
- ķērpjviela *atranorin* (angliski)– viena no visbiežāk sastopamajām.

Mikroķīmiskās metodes, ko izmanto lihenologi, variē no ļoti lētām un vienkāršām līdz dārgām un sarežģītām. Daudzi lieliski lihenologi strādā ar četriem vienkāršiem reaģentiem, kurus apzīmē K, C, PD un I, skatīt 1.1. tabulu.

Citas ķērpju identificēšanas reakcijas var veikt arī turpat mežā uz vietas, ja nav iespējams ievākt paraugus. Par reakcijas analītisko signālu izmanto krāsu reakcijas ķērpju audos. Tās ir ātras, nespecifiskas reakcijas, ar kurām var noteikt galvenās ķērpjvielas. Iespējamās problēmas, kas varētu būt testiem, kas tiek veikti uz vietas:

- a) Nepietiekoši svaigs šķīdums. Risinājumam iesaka veikt papildus testu ar ķērpjiem, kam ir zināms ķīmiskais sastāvs.
- b) Nepietiekošas koncentrācijas ķērpjvielu daudzums.
- c) Reakcijas laiks. C un KC testiem reakcijas laiks ir ļoti īss, tajā ir jāpaspēj izdarīt nepieciešamo testu un novērot analītisko signālu (skatīt 1.1. tabulu).
- d) Krāsains ķērpju laponis, kas traucē noteikt vai reakcija ir bijusi pozitīva [20].

Vienkārši testi ķērpju identificēšanai [20]

Reģents/ tests	Formula	Pozitīva reakcija	Reaģējošās sugas	Piezīmes
K	10% KOH šķīdums, nevar būt duļķains	netīri dzeltens, sarkans, dažī paraugi lēni paliek sarkani, veido mikroskopiskus kristālus	<i>Phlyctis argena</i> (sarkans), <i>Pertusaria corallina</i> (spilgti dzeltens), <i>Cladonia polydactyla</i> (dzeltens), <i>Xanthoria parietina</i> (sarkans-violets)	Pievieno K, pēc brīža pārnes šķīdumu uz filtrpapīra un novēro bālu krāsu.
C	piesātināts CaCl ₂ O ₂ šķīdums, jāmaina katru nedēļu	rozā, sarkans, oranžs, reti zaļš	<i>Ochlolechia androgyna</i> , <i>Parmelia subaurifera</i> (rozā vai sarkans)	Īslaicīga reakcija, var novērot 1-2 sekunžu laikā
KC	Reaģents K, tad reaģents C tajā pašā vietā	rozā, sarkans, reti violets	<i>Hypogimnia physodes</i> (sarkans), <i>Pertusaria amora</i> (violets)	Pieliek K, tad pārnes šķīdumu uz filtrpapīra un pievieno C.
PD*	Uz pulksteņstikliņa izšķīdina dažus kristālus spirtā	dzeltens, oranžs, sarkans	<i>Parmelia sulcata</i> , <i>Hypogymnia physodes</i> (abām oranžs), <i>Cladonia pyxidata</i> (oranži sarkans)	PD ir toksisks, kancerogēns, reakcija var ilgt 1-2 min
I	0,5 g joda un 1,5 g KI, izšķīdina 100 mL destilēta ūdens	zils, violets, reti sarkans	<i>Porpidia tuberculosa</i> , <i>Lecidea lactea</i> (violets abām)	Sākumā apstrādāt ar K, nevar veikt uz lauka.
UV	UV lampa (350 nm)	fluorescence, parasti balts, zilgans vai oranžs	<i>Claonia portentosa</i> , <i>C. Squamosa</i> (bālgans)	Miza var traucēt fluorescencei, pamēģināt noņemt ārējo kārtu.

*PD (1,4-fenilēndiamīns (C₆H₄(NH₂)₂) šķīdums spirtā. 0,1 g izšķīdina 5 mL 95% spirta [17].

Anatomiskās uzbūves noteikšanai, jāizdara plāni auglķermeņa vai lapoņa iegriezumi. Uz lauka reaģentus var pievienot uzreiz ķērpjiem, izmantojot stikla pipeti, bet laboratorijā kapilārus. Testa rezultātus ir jāapskata ar rokas objektīvu vai arī binokulārā mikroskopā.

Dažu ķērpju krāsu reakcijas var būt maskētas tumšo pigmentu dēļ, tā porainās tekstūras dēļ vai arī ja reakcijas analītiskais signāls ātri izzūd. Tādos gadījumos lieto filtrpapīru kā bāzi reakcijās:

- ekstrakcija ar acetonu. Uz filtrpapīra uzliek ķērpju paraugu, uzpilda 6 pilienus acetona, ļaujot iepriekšējam šķīdumam izzūt;
- filtrpapīra izmantošana KC un CK reakcijās;
- sagatavošana zem mikroskopa [20].

Pārskats par metālisko elementu daudzumu ($\mu\text{g/g}$ sausai masai) atšķirīgās ķērpju sugās dažādās ģeogrāfiskās vietās [21]

Suga	Vieta	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn	Atsauce
<i>Hypogymnia physodes</i>	Zviedrija	1,1	-	28,2	832	-	2,6	22,6	-	232	Folkeson 1979
	Šveice	-	-	23	864	-	30	315	-	224	Garty and Amman 1987
	Šveice	-	30	41	1311	13	12	111	-	159	Garty and Amman 1987
	Slovēnija	1,05	5,78	-	1253	-	-	-	-	90,2	Jeran, 1996
<i>Cladonia rangiferina</i>	Slovēnija	0,5	-	14,5	442	-	1,5	22,8	-	102	Folkeson 1979
<i>Anaptychia ciliaris</i>	Grieķija	3,09	-	4,06	2153	48,37	-	8,60	-	31,22	Riga-Karandi-nos 1998
<i>Lobaria pulmonaria</i>	Grieķija	3,42	-	6,85	1103	65,32	-	9,76	-	28,16	Riga-Karandi-nos 1998
<i>Ramalina farinacea</i>	Grieķija	3,80	-	3,63	748	52,35	-	11,18	-	19,46	Riga-Karandi-nos 1998
<i>Ramalina duriaei</i>	Izraēla	-	11,7	13,6	-	-	49,5	165,4	-	59,6	Garty 1988
<i>Ramalina lacera</i>	Izraēla	-	6,53	7,34	1505	32,51	6,84	34,95	14,1	60,1	Garty 1988
<i>Evernia prunastri</i>	Roma	-	14,05	13,37	-	-	-	40	5,2	57,45	Bartoli 1994
<i>Parmelia sulcata</i>	Šveice	-	28,5	47,5	833,5	18	106	189	-	259	Garty un Amman 1987
<i>Parmelia caperata</i>	Vašingtona	1,2	3,8	-	1400	240	-	-	-	64	Olmez 1985
<i>Parmelia rudecta</i>	Vašingtona	-	4,6	-	1620	230	-	-	-	68	Olmez 1985
<i>Usnea filipendula</i>	Slovēnija	0,6	-	22,4	614	-	2,6	27,0	-	182	Garty un Amman 1987

1.4. Paraugu sagatavošana

Ņemot paraugus ir jāsaprot, ka dabas objekti ir neviendabīgi un to sastāvs ir atšķirīgs dažādās auga vietās, tāpēc ievācot paraugus jāzina, ko tieši grib noteikt un kura auga daļa ir nepieciešama. Paraugam jābūt reprezentatīvam, pareizi ievāktam, lai raksturotu objektu pilnībā. Analizējamam paraugam jābūt stabilam un pietiekamā daudzumā. Ja paraugus nav iespējams analizēt tuvākajās dienās, tad ir jāveic parauga konservēšana, kas nodrošina parauga nemainīgu sastāvu.

Lielākoties paraugus nevar analizēt uzreiz naturālā veidā, tāpēc paraugus no sākuma izžāvē, lai atbrīvotos no ūdens, tad seko paraugu homogenizēšana. Sagatavošanas metodes ir atkarīgas no analītiskās metodes, parauga koncentrācijas un matricas īpašībām. Atkarībā no vielas dabas izvēlas aparāturu. Ar hromatogrāfijas metodi var noteikt organiskās vielas, papildāro elektroforēzi izmanto DNS sekvencēšanai, spektroskopiju – metālu noteikšanai. Metāliskos elementus nosaka ar atomabsorbciometru, atomemisijas spektrometriju, jonu hromatogrāfu u.c. Tātad parauga sagatavošana ir atkarīga arī no noteikšanai izmantotajām aparatūras.

Sausā mineralizācija. Pārtikas un augu produktiem visbiežāk lieto sauso mineralizāciju, jo ar šo metodi var noārdīt daļu no biomasas. Gaistošiem metāliem nevar veikt sauso mineralizāciju, jo rodas vielu zudumi. Metode ir viegla un ērta, un to var lietot, lai noteiktu minerālvielu saturu paraugā. Pārpelnošanu parasti veic 500-550°C. Nepieciešamais laiks ir atkarīgs no parauga dabas un daļiņu izmēra. Nepieciešamais parauga daudzums sausai mineralizācijai ir no 1 - 5 g, atkarībā no minerālvielu daudzuma paraugā.

Slapjā mineralizācija. Matricas var noārdīt arī karsējot analizējamo paraugu stipru skābju klātbūtnē. Tā kā mineralizācijas rezultātā iegūst dzidru, bezkrāsainu šķīdumu, tad metodi var lietot atomabsorbciometriskai noteikšanai. Mineralizācijai parasti lieto slāpekļskābi un sālsskābi. Sērskābi parasti nelieto, lai neiegūtu mazšķīstošu savienojumu. Oksidēšanu var paātrināt ar ūdeņraža peroksīdu. Paraugu izžāvē, nosver un pārnes vaļējā traukā. Pakāpeniski pievieno reaģentu, trauku uzmanīgi karsē uz plītiņas pārklājot ar pulkstenstikliņu. Izšķīdinātu paraugu iztvaicē un pārnes mērkolbā un atšķaida ar skābi līdz atzīmei.

Mikroviļņu izmantošana. Zinātniskajos rakstos, lai novērtētu ķērpju ķīmisko elementu saturu tiek izmantota arī mineralizācijas metode, kurā tiek izmantota mikroviļņu enerģija. Ievāktos paraugus (2-3 g) no sākuma žāvē 60 °C temperatūrā 24 h, tad sasmalcina. Ņem iesvaru 300 mg, kuru izšķīdina 4 mL Merck slāpekļskābes un 4 mL MiliQ ūdenī, šķīdumu ievieto teflona traukā un veic mineralizāciju paaugstinātā spiedienā mikroviļņu krāsnī [22]. Mikroviļņi ir

elektromagnētiskais starojums, kuram piemīt viļņu garums 1 mm – 1 m. Mineralizācijas iekārtā ietilpst mikroviļņu krāsns, ģenerators, mineralizācijas trauciņu turētājs, kas rotē un ventilācijas sistēma. Mineralizācijas traukus gatavo no teflona vai arī cita polimēra materiāla, kas spēj izturēt augstu spiedienu un temperatūru. Tie neabsorbē mikroviļņu starojumu, bet šķīdumi, kas atrodas šajos traukos mikroviļņu starojumu absorbē. Magnetrons ģenerē mikroviļņu starojumu. Materiāla dielektriskās konstantes nosaka to, kāpēc mikroviļņu starojums ir atšķirīgs dažādām vielām un materiāliem. Polāras vielas absorbē mikroviļņus, rotācijas rezultātā dipoli pielāgojas elektriskajam laukam, tāpēc notiek šķīduma sasilšana [23].

Ekstrakcija. Parauga sagatavošanu var veikt izmantojot arī ekstrakciju. Ķērpju paraugus sasmalcina, izmantojot, blenderi vai piestu. Sasmalcinātos paraugus ieber aizveramā ekstrakcijas traukā, pievieno 5 mL šķīdinātāju (ūdeni vai ekstrahentu). Ekstrakciju veic, izmantojot mikroviļņu starojumu, apstarošanas jauda ne vairāk kā 20 W, 75 °C temperatūrā 15 min. Tālāk iegūtais ekstrakcijas šķīdums tiek filtrēts, koncentrēts vakuumā. Šķīdināšanai var izmantot acetonu, dietilēteri, heksānu u.c. šķīdinātājus [24].

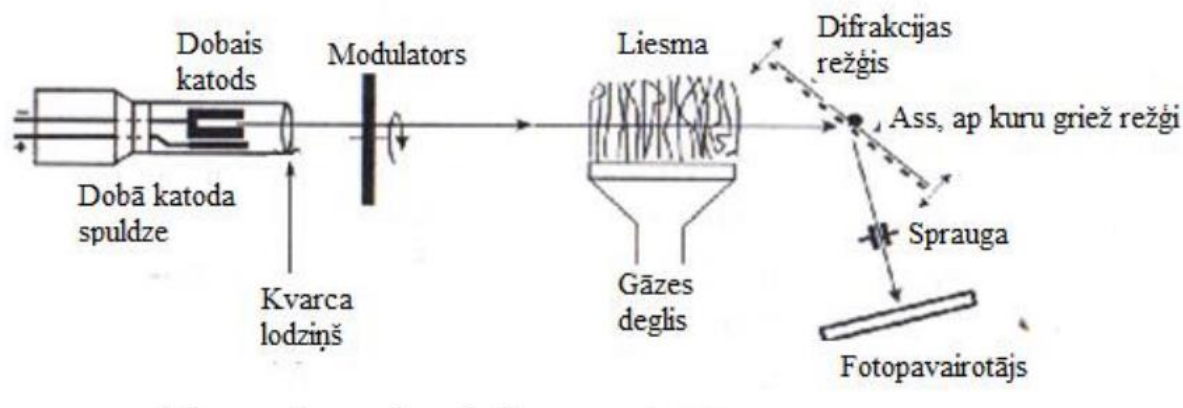
Iespējamās kļūdas. Vislielākās analīzes darba kļūdas ir tieši parauga ņemšanā, uzglabāšanā un sagatavošanā. Veicot parauga mineralizāciju visbiežāk sastopamās kļūdas un vielu zudumus rada agresīvie koncentrētas skābes apstākļi. Gaistošu vielu zudumi var būt šķīdinot paraugus. Arī sorbcijas dēļ, ja ilgstoši uzglabā ļoti atšķaidītus šķīdumus var rasties vielu zudumi. Atkarībā no trauka sastāva, uz tā virsmas var rasties adsorbcija, nogulsnešanās un jonu apmaiņa. Sausās mineralizācijas procesā vielas zudumi var rasties, ja komponenti saistās ar tīģeļa materiālu [25].

1.5. Atomabsorbcimetrija

Jau 1940. gadā zinātnieks Preuss ar atomabsorbcimetrijas metodi analizēja ģeoloģiskos paraugus un noteica metāliskos elementus. Viņš izmantoja elektrotermālo metodi, kuru vēlāk pētīja Hanss Massman 20. gadsimta 50-tajos gados. Izmantojot mineralizāciju tika noteiktas elementu zīmes. Elektrotermālās krāsniņas ir veidotas no materiāla, kas labi vada elektrību. Analizējamā viela atrodas noslēgtā kivetē. Ar atomabsorbcimetriju var analizēt paraugu, kas satur vairākus elementus, tie netraucē viens otram. Var noteikt elementu zīmes

Metodes pamatā ir metāliskā elementa gaismas absorbcijas izmaiņas pie dažādām elementu koncentrācijām. Mērījumi dažādiem metāliem notiek pie dažādiem viļņu garumiem. Atomtvaiks absorbē caurplūstošo gaismu. Elektrotermālās iekārtās paraugs paliek kivetē, bet liesmas atomabsorbcimetrā paraugs sadeg liesmā. Par gaismas avotu

izmanto dobā katoda lampu vai arī bezelektroda lampu. Lampām ir noteikts viļņa garums un dažādiem elementiem vajag dažādas lampas [26].



1.2. att. Liesmas atomabsorbciometra shematisks attēlojums [27]

Lampas katodā ir izveidots 2-3 mm dziļš dobums. Šajā dobumā atrodas nosakāmā elementa veidota vienkārša viela. Lampa ir piepildīta ar neonu vai argonu un tās gāzes spiediens ir 10^2 Pa. Starp katodu un anodu ir nepieciešams 400-600 V liels spriegums, lai rastos inertas gāzes joni, kas triecas pret atomiem, kas atrodas katoda dobumā. Atomi tiek ierosnāti. Kad elektroni atgriežas sākotnējā stāvoklī, tiek izstarota gaisma, kādu absorbē liesmas atomtvaiks.

Atomtvaika gaismas absorbcija ir proporcionāla absorbējošo atomu koncentrācijai un šī elementu jonu koncentrācijai analizējamā šķīdumā.

Ar atomabsorbciometru var noteikt ap 70 elementiem. Analizējamo šķīdumu jonu koncentrācijas parasti ir daži $\mu\text{g/mL}$ (ppm).

Liesmas atomabsorbciometrijā liesmu veido deggāze un oksidētājgāze. Parasti kā oksidētājgāzi izmanto gaisu un kā deggāzi acetilēnu. Pēc 1.3. tabulas redzams, ka ar šādu liesmu var sasniegt $2700\text{ }^\circ\text{C}$ lielu temperatūru. Temperatūras paaugstināšanai, kā oksidētājgāzi izmanto nevis gaisu, bet slāpekļa (I) oksīdu (N_2O).

Elementu noteikšanai ķērpjos, izmantojot atomabsorbciometriju, var veikt gan paraugu sagatavošanu mikroviļņos, gan sauso mineralizāciju. Ar abām metodēm iegūtie rezultāti ir līdzīgi [28].

Liesmas temperatūra atkarībā no liesmas sastāva [29]

Liesmas temperatūra, °C	Deggāze	Oksidētājgāze
2400 - 2700	Acetilēns	Gaiss
2900 – 3100	Acetilēns	Slāpekļa (I) oksīds
3300 – 3400	Acetilēns	Skābeklis
2300 – 2400	Ūdeņradis	Gaiss
2800 – 3000	Ūdeņradis	Skābeklis

Katram elementam ir vajadzīgs savs gaismas avots – bezelektroda vai dobā katoda lampa. Dobā katoda lampas kalpošanas laiks ir līdz 10000 mA • h. Ir arī multielementu lampas, ar kurām iespējams noteikt līdz 5 elementiem. Elementu noteikšanai katrai lampai ir noteikts viļņu garums [18]. Viļņu garumus un noteikšanas robežas skatīt 1.4. tabulā.

1.4. tabula

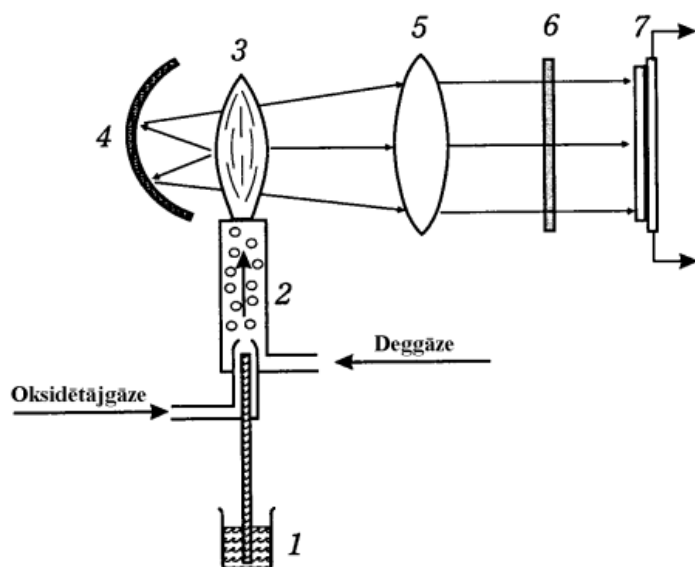
Viļņu garumi un noteikšanas robežas salīdzinājums atomspektrometriskām metodēm [26]

Elements	Viļņu garums, λ , nm	Noteikšanas robežas, ng/mL				
		LAAS *	ETAAS *	Liesmas emisija	ICP emisija	ICP MS
Zn	213,9	1	0,01	200	0,1	0,008
Cu	324,8	2	0,1	10	0,04	0,03
Mn	279,5	2	0,02	15	0,01	0,6
Fe	248,3	6	0,5	50	0,09	0,45
Ag	328,1	3	0,002	20	0,2	0,003
Al	309,3	30	0,2	5	0,2	0,06
Ba	553,6	20	0,5	2	0,01	0,002
Ca	422,7	1	0,5	0,1	0,0001	2
Cd	228,8	1	0,02	2000	0,07	0,003
Cr	357,9	4	0,06	5	0,08	0,02
K	766,5	2	0,1	3	75	1
Mg	285,2	0,2	0,004	5	0,003	0,15
Mo	313,3	5	1	100	0,2	0,03
Na	589	0,2	0,04	0,1	0,1	0,05
Ni	232,0	3	1	600	0,2	0,005
Pb	283,3	5	0,2	200	1	0,007
Sn	224,6	15	10	300	1	0,02
V	318,4	1	0,01	200	0,1	0,008

*LAAS – liesmas atomabsorbcimetrija, ETAAS – elektrotermālā atomabsorbcimetrija

1.6. Liesmas fotometrija

Liesmas fotometrija ir galvenā metode sārņu un sārņzemju elementu noteikšanai. Metodes pamatā atoma ārējie elektroni liesmas ietekmē paceļas uz augstākiem enerģijas līmeņiem un atgriežas, tādējādi izstarojot gaismu pie noteikta viļņu garuma. Atkarībā no liesmas temperatūras var analizēt dažādus elementus, piemēram, sārņu un sārņzemju metālus analizē 180°C. Temperatūra tiek regulēta mainot gāzes vai veidojot gāzu maisījumus. Liesmas fotometrijas izmantošanai traucē dažādi anjoni, kas ir parauga šķīdumā, piemēram, fosfāti, sulfāti. Traucējošos efektus rada arī elementa jonizācija. Liesmas fotometrijai paraugi ir jāšķīdina dejonizētā ūdenī. Parasti metodi izmanto, lai noteiktu kāliju, nātriju, kalciju, litiju un stronciju. Ar šo metodi var noteikt kālija daudzumu ūdenī. Metode ir ātrāka un precīzāka, salīdzinot ar parasto fotometriju [30]. Pierādīšanas robežas parasti ir daži desmiti vai simti ng/mL, tās atkarīgas no nosakāmā elementa un to noteikšanas apstākļiem.



1 – analizējамais šķīdums; 2 – izsmidzināšanas kamera; 3 – liesma; 4 – sfēriskais spogulis; 5 – lēca; 6 – gaismas filtrs; 7 – fotoelements.

1.3.att. Liesmas fotometra uzbūves shēma [31]

Analizējamās vielas šķīdumu (1) izsmidzina kamerā (2), kurā kopā ar gāzes maisījumu veidojas stabils aerosols, tas nokļūst liesmā (3). Liesmā ūdens iztvaiko un cietviela sadalās atomos. Liesmas temperatūrai ir jābūt lielākai, kā tad, kad notiek tikai termodisociācija, bet tā nevar būt tik liela, lai sāktos atomu termojonizēšanās.

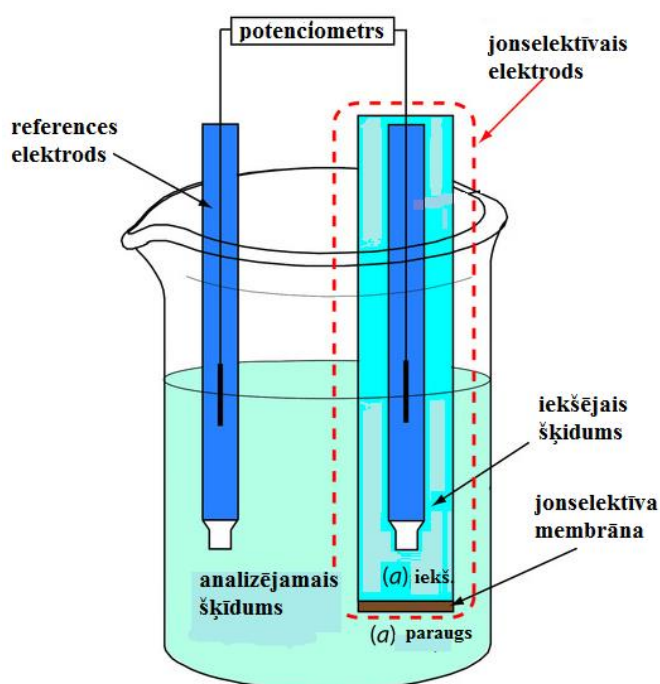
Sfēriskais spogulis (4) ir nepieciešams, lai varētu izmantot lielāku emitētās gaismas daļu. Lēca (5) pārvērš starojumu paralēlos staros. Gaismas filtrs (6) laiž cauri analizējamā

elementa intensīvāko staru un aiztur citu elementu atomu emitētos starus. Fotoelements (7) dod strāvu, kas ir proporcionāla emisijas līnijas intensitātei [18].

Liesmas fotometrijas noteikšanas robežas ir augstākas salīdzinājumā ar liesmas atomabsorbcimetriju, skatī 1.4. tabulu.

1.7. Jonometrija

Metodes pamatā ir elektrodzinēj spēka (EDS) mērīšana galvaniskajam elementam. Tas sastāv no indikatorelektroda un salīdzināšanas elektroda. EDS lielums ir atkarīgs no aktivitātes indikatorelektroda jonvadošās fāzes joniem, kas nosaka elektroda potenciālu.



1.4. att. Jonselektīvais elektrods elektrodzinēj spēka mērījumos [32]

Jonometriski nosaka ne tikai aktivitāti, bet arī koncentrāciju. Tad kalibrēšanas grafikos uz x ass atliek koncentrācijas skaitliskās vērtības negatīvos logaritmus $pC = -\lg C$.

Jonometrijas izmantošanai ir nepieciešama piemērotu indikatorelektrodu lietošana. Plaši lieto jonselektīvos membrānelektrodus. Modificējot stikla elektroda stikla sastāvu tiek iegūti elektrodi Li^+ , Cs^+ , Tl^+ , Rb^+ , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ag^+ noteikšanai. Rūpnieciski ražo dažādus jonselektīvos elektrodus, organisko katjonu (anjonu) noteikšanai, fermentselektīvos elektrodus.

Cauri jonselektīvajai membrānai iziet arī citi joni, kas var traucēt nosakāmā jona precīzas koncentrācijas noteikšanu. Selektivitātes koeficienti norāda, cik liela ir traucējošā jona ietekme. Jo mazāka ir selektivitātes koeficienta vērtība, jo mazāka ir to ietekme uz nosakāmā jona mērīšanu. Traucējošos jonus dažādiem jonselektīvajiem elektrodiem skatīt 1.5. tabulā [18].

Cieto membrānu elektrodi. Membrānas sastāv no ūdenī mazšķīstošiem vai nešķīstošiem sāļiem. Hlorīdjonselektīvā elektroda membrāna sastāv no AgCl. Tā ir plāna plāksnīte, kas sastāv no monokristāla, tā ir jutīga pret Cl⁻ joniem, kas nofiksēta kristāliskajā režģī. Kristāliskajām membrānām ir augstāka selektivitāte, salīdzinot ar šķīdru membrānu elektrodiem.

Šķīdru membrānu elektrodi. Šķīdrā membrāna šiem elektrodiem ir šķīdinātāja slānis, kas nešķīst analizējamā šķīdumā. Ja organiskajai vielai ir augsta viskozitāte, tad paaugstinās membrānas izturība. Jo lielāka jona kompleksa stabilitāte, jo augstāka selektivitāte [29].

1.5. tabula

Cieto un šķīdru membrānu jonselektīvo elektrodu salīdzinājums [29]; [33]

Joni	Koncentrācijas robeža (M)	Membrāna	pH apgabals	Traucējošie joni
F ⁻	10 ⁻⁶ - 1	LaF ₃	5-8	OH ⁻
Cl ⁻	10 ⁻⁴ - 1	AgCl	2-11	CN ⁻ , S ²⁻ , I ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻
Br ⁻	10 ⁻⁵ - 1	AgBr	2-12	CN ⁻ , S ²⁻ , I ⁻ ,
I ⁻	10 ⁻⁶ - 1	AgI	3-12	S ²⁻
CN ⁻	10 ⁻⁶ - 10 ⁻²	AgI	11-13	S ²⁻
S ²⁻	10 ⁻⁵ - 1	Ag ₂ S	13-14	-
Ca ²⁺	5•10 ⁻⁷ -1	-	-	Sr ²⁺ ; Cu ²⁺ ; Ni ²⁺
NO ₃ ⁻	7•10 ⁻⁶ -1	-	-	ClO ₄ ⁻ ; I ⁻ ; Cl ⁻ ; F ⁻ ; CO ₃ ²⁻ ;
K ⁺	10 ⁻⁶ -1	-	-	Na ⁺ ; Cs ⁺ ; H ⁺ ; Li ⁺
Ca ²⁺ + Mg ²⁺	5•10 ⁻⁶ -10 ⁻³	-	-	Na ⁺ ; K ⁺ ; Ni ²⁺ ; Sr ²⁺ ; Ba ²⁺

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Izmantotā aparatūra un reaģenti

Iekārtas:

- Analītiskie svāri „Precisa xB220A”, precizitāte $\pm 0,0001$ g;
- Laboratorijas svāri „KERN 440-33N”, $m_{\max} = 500$ g, precizitāte $\pm 0,01$ g;
- Mufelis „Prodryn”, $t_{\max} = 950$ °C, $t_{\text{interv.}} = 50$ °C
- Žāvēšanas skapis „Mettler”, temperatūras intervāls 0 - 220 °C
- Plītiņa „Alaska”
- Atomabsorbciometrs Perkin Elmer precisely AAnalyst 2000 ATOMIC Absorption Spectrometer
- pH meter AD 1405
- Fotometrs КФК-3, λ diapazons 315 – 990 nm
- Liesmas fotometrs Flame photometer Jenway

Reaģenti:

- Slāpekļskābe, 65% Suprapur, Merck;
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ standartšķīdums, ražotājs Merck, $\gamma_{\text{Cu}}=1001\pm 1$ mg/L;
- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ standartšķīdums, ražotājs Merck, $\gamma_{\text{Zn}}=1002\pm 2$ mg/L
- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ standartšķīdums, ražotājs Merck, $\gamma_{\text{Mn}}=1002\pm 2$ mg/L
- NaNO_3 standartšķīdums, ražotājs Merck, $\gamma_{\text{Na}}=1001\pm 5$ mg/L
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ standartšķīdums, ražotājs Merck, $\gamma_{\text{Fe}}=1000\pm 3$ mg/L
- Sulfosalicilskābes dihidrāts
- 13 M amonjaka ūdens šķīdums
- NaCl

Izmantotie trauki:

- Porcelāna bļodiņas;
- 100 mL B klases mērkolbas ($\pm 0,10$ mL);
- 50 mL A klases mērkolbas ($\pm 0,06$ mL); 25 mL A klases mērkolbas ($\pm 0,06$ mL)
- 5 mL, 10 mL Mora pipetes;
- mērpipetes $2 \pm 0,02$ mL; $5 \pm 0,04$ mL; $10 \pm 0,06$ mL
- Petri trauciņi
- 100 mL cilindrs ($\pm 0,5$ mL)

2.2. Ķērpju paraugu izvēle

2016.gada rudenī ievākti ķērpji, lai izvērtētu ķērpju ķīmisko sastāvu Ventspilī un Ventspils novadā. 2017.gada martā ievākti paraugi Vidzemē un Olainē, lai salīdzinātu ķērpju ķīmisko sastāvu dažādās Latvijas vietās.

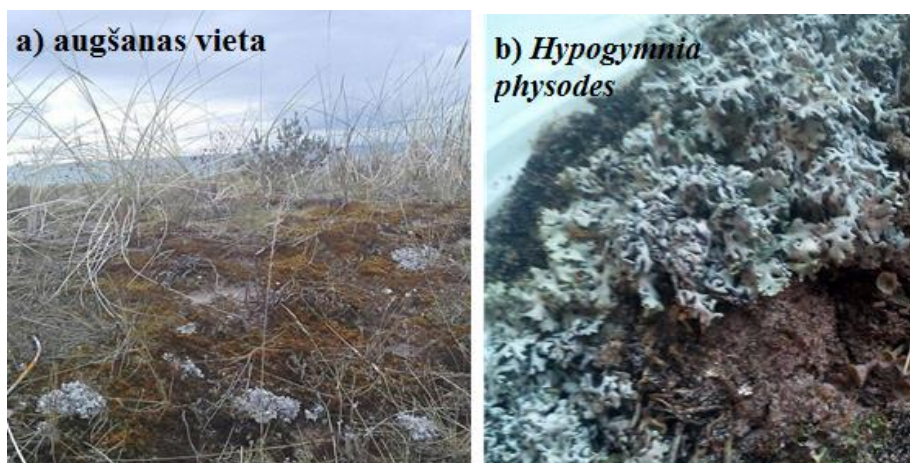
Sugas noteiktas vizuāli, salīdzinot ievāktos ķērpjus ar bildēm un aprakstiem.

Ķērpji ievākti attiecīgi:

- 1) Pie Baltijas jūras, Ventspilī, zemē auguši, skatīt 2.1. att.
- 2) Mežā (dažādos Latvijas novados) zemē auguši ķērpji, atšķirīgas arī to sugas:
 - ✓ Ventspils, priežu mežs, skatīt 2.2. att.
 - ✓ Inčukalna gudrona dīķu apkārtnē, skatīt 2.4. att.,
 - ✓ Siguldas novads, jauktu koku mežs, skatīt 2.6. att. a variants
 - ✓ Olaine, pie attīrīšanas iekārtas, lapu koku mežs, skatīt 2.7. att.
- 3) Pie ceļa zemē auguši ķērpji (vienādas sugas *Cladina rangiferina*):
 - ✓ Ventspilī pie zemes ceļa, (2.3.att. parādīta vieta un ķērpju sugas vizuālais izskats)
 - ✓ pie Vidzemes šosejas, skatīt 2.5.att.
- 4) Uz koka (2 dažādas ķērpju sugas)
 - ✓ Siguldas novads, attēloti 2.6.att. b variants
 - ✓ Olaine, pie attīrīšanas iekārtas, skatīt 2.7.att.

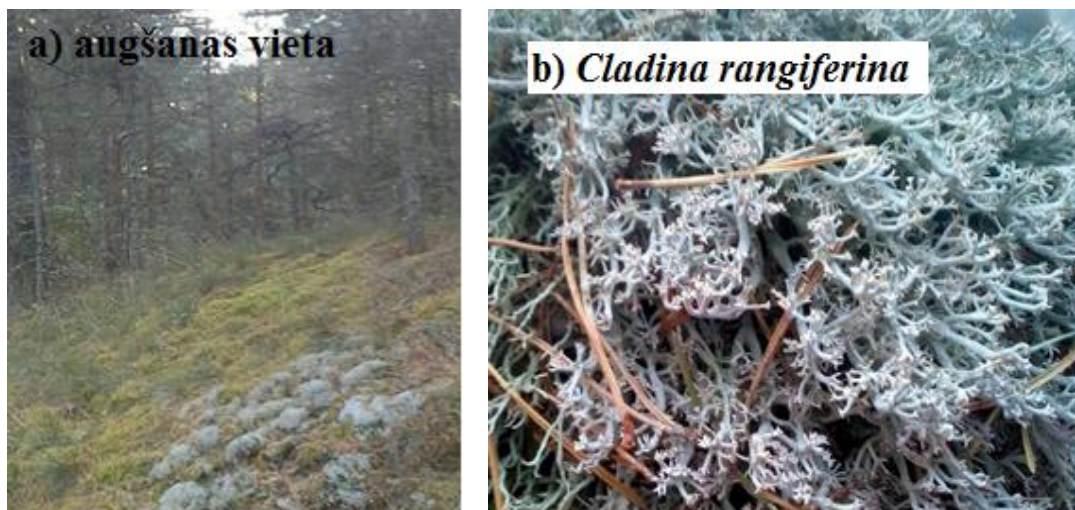
Ievākto ķērpju paraugu raksturojums:

- 2016.gada rudenī tika ievākti ķērpju paraugi Ventspilī, pie Baltijas jūras (Ventas kreisajā krastā), netālu no Ventspils robežas. Ķērpju atrašanās vieta bija apmēram 40 m no jūras, pakalnā. Sāļais jūras ūdens šo ķērpju vietu varēja apskatīt vienīgi padomju laikā, kad Baltijas jūras ūdens līmenis pacēlās daudz augstāk. Ķērpji jūras tuvumā aug maz.



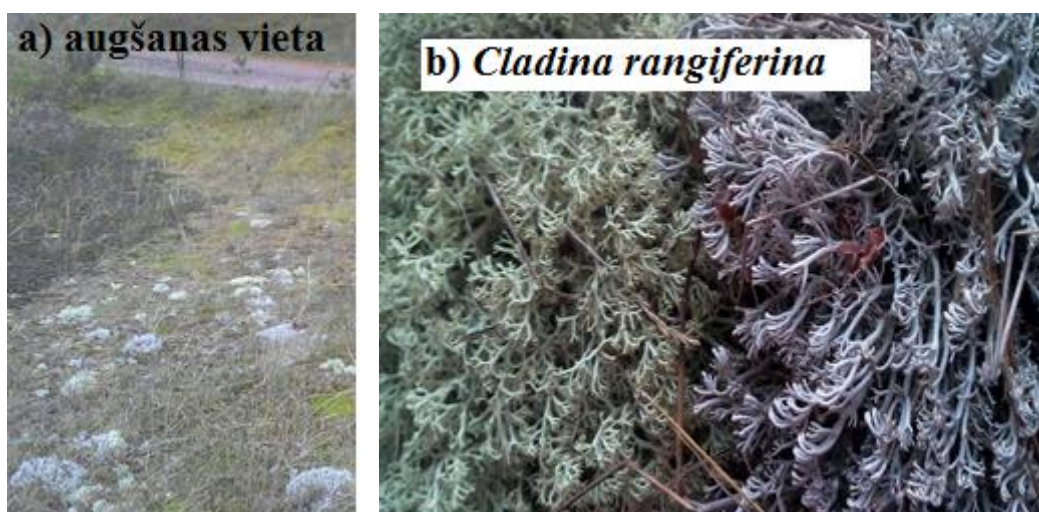
2.1. att. Pie Baltijas jūras ievāktie ķērpji

- 2016.gada rudenī tika ievākti ķērpju paraugi Ventspils mežā (Ventas kreisajā krastā), netālu no Katoļu un Pareizticīgo kapiem. Mūsdienās šeit vairs neatrodas neviens vidi piesārņojošs objekts. Padomju laikā šajā vietā bija kara aizliegtā zona un nedaudz tālāk arī armijas bāze.



2.2. att. Ventspils mežā augušie ķērpji

- 2016.gada rudenī tika ievākti ķērpju paraugi Ventspils novadā, mežā pie zemes ceļa (Ventas kreisajā krastā), netālu no Ventspils robežas. Ķērpji atradās aptuveni 10 m no ceļa. Tas ir vecais Ventspils-Liepāja ceļš, Saules ielas galā. Autotransporta satiksme nav intensīva.



2.3. att. Pie zemes ceļa Ventspils priežu mežā augošie ķērpji

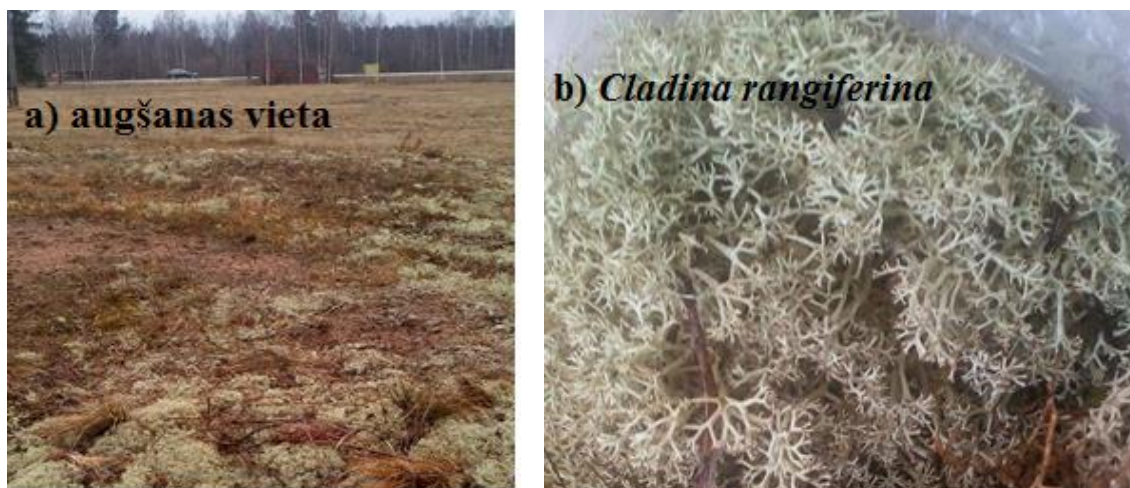
- 2017.gada martā tika ievākti ķērpju paraugi Inčukalna novadā, gudrona dīķa apkārtnē. Ķērpji auga pie paša gudrona dīķa žoga, tas ir apmēram 30 m no gudrona dīķa. Ievācot

ķērpjus tika novērots, ka pie gudrona dīķa ķērpji auga ļoti daudz, ķērpji vizuāli izskatījās kupli, veidoja lielus krūmus.



2.4. att. Pie gudrona dīķa augušie ķērpji

- 2017.gada martā tika ievākti ķērpju paraugi pie Vidzemes šosejas, Siguldas novadā. Ķērpju atrašanās vieta ir netālu no pieturvietas “Vangaži”. Paraugi tika ievākti aptuveni 100 m no šosejas. Ķērpji auga smilšainā vietā, pakalnā, lauka malā, tuvumā nebija mežs.



2.5. att. Pie šosejas augušie ķērpji

- 2017.gada martā tika ievākti ķērpju paraugi mežā, Siguldas novadā. Pie Vangažu ciemata. Salīdzinot ar visām ķērpju ievākšanās vietām, šeit bija visgarākie ķērpji. Par meža tīro gaisu liecināja klaiņājošas dzērves.



2.6. att. Siguldas novadā auguši ķērpji

2017.gada martā ievāktie paraugi, Olainē, pie attīrīšanas iekārtas. Tā ir pilsētas nomale, aptuveni 1 km no Olaines robežas. Novēroju, ka šajā vietā ķērpji aug ļoti maz, tie ir reti, lai gan augsne ir līdzīga kā citur augušiem ķērpjiem un augšanas vieta piemērota. Blakus ir grantēts ceļš, bet autotransporta satiksme nav intensīva. Gar attīrīšanas iekārtām tek novadgrāvis, tā tuvumā ir nepatīkama smaka. Kā potenciāli piesārņota vieta Olainē varētu būt notekūdeņu attīrīšanas iekārtas, kurās izmanto filtrējošus dūņu laukus [34].



2.7. att. Pie Olaines attīrīšanas stacijas augušie ķērpji

2.3. Ūdens masas daļas noteikšana ķērpjos

Visus ķērpju paraugus žāvēja žāvējamā skapī (100 °C), skatīt 2.1. tabulu.

2.1. tabula

Mitruma noteikšana ķērpjos (žāvēšana 100 °C)

Augšanas vieta		Ievākšanas gads	m _{mitri} , g	m _{sausī} , g	W _{ūdens} , %	W _{vid} , %	Sn, %
Pie jūras	Ventspils	2016.	0,7249	0,4892	32,51	31	3
			1,3580	0,9719	28,43		
Uz koka	Siguldas novads	2017.	2,2019	0,9689	56,00	54,6	1,4
			2,0758	0,9433	54,56		
			2,0953	0,9797	53,24		
	Olaines attīrīšanas iekārtas	2017.	1,2750	1,1420	10,43	10,8	0,4
			1,8484	1,6468	10,91		
			2,0044	1,7806	11,17		
Mežā	Ventspils	2016.	1,2869	0,9853	23,44	25	3
			1,3291	1,0208	23,20		
			1,3080	0,9300	28,90		
	Inčukalna gudrona dīķis	2017.	5,1144	1,9190	62,48	62,5	0,7
			6,7555	2,5749	61,88		
			5,4291	1,9951	63,25		
	Siguldas novads	2017.	3,9784	1,7953	54,87	55,5	0,6
			4,9351	2,1692	56,05		
			4,8406	2,1562	55,46		
	Olaines attīrīšanas iekārtas	2017.	1,2361	1,0696	13,47	13,3	0,9
			1,1442	1,0040	12,25		
			0,9656	0,8299	14,05		
Pie ceļa	Vidzemes šoseja	2017.	4,4066	1,8964	56,96	60	5
			6,1447	2,5619	58,31		
			4,1221	1,4173	65,62		
	Ventspils zemes ceļš	2016.	1,3042	0,8844	32,19	31	2
			1,8219	1,2478	31,51		
			0,9805	0,7087	27,72		
			1,1442	1,0040	12,25		
			0,9656	0,8299	14,05		

Aprēķinu formula un piemērs 1.paraugam, kas ievākts pie jūras:

$$m_{\text{ūdens}} = m_{\text{mitri}} - m_{\text{gaissausi}} = 0,7249 \text{ g} - 0,4892 \text{ g} = 0,2357 \text{ g}$$

$$W_{\text{ūdens, \%}} = (m_{\text{ūdens}}/m_{\text{mitri}}) \cdot 100 = (0,2357 \text{ g}/0,7249) \cdot 100 = 32,51\%$$

Pie jūras ievāktajiem ķērpjiem mitrums ir 33% (pēc 2.1. tabulas), atbilstoši, sausa parauga masa ir: $W_{\text{sausne}} = 100\% - W_{\text{ūdens}} = 100\% - 33\% = 67\%$

Citiem paraugiem žāvēto ķērpju masa izrēķināta līdzīgi.

2.4. Ķērpju sausā mineralizācija

Mufelī 500 °C izkarsēja porcelāna bļodiņas ķērpju paraugu pārogļošanai. Bļodiņas atdzesēja eksikatorā un nosvēra uz analītiskajiem svāriem. Izzāvētos ķērpjus saberza pietā un iesvarus nosvēra uz analītiskajiem svāriem, skatīt 2.2. tabulu.

Bļodiņas ar paraugiem karsēja uz plītiņas, pakāpeniski paaugstinot temperatūru. Karsēja paraugus, līdz ķērpji pārogļojās un kļuva melni. Bļodiņas ar pārogļotiem ķērpjiem ievietoja mufelī un karsēja apmēram 9 stundas līdz baltiem pelniem, pakāpeniski paaugstinot temperatūru līdz 500 °C. Bļodiņas ar baltiem ķērpju pelniem atdzesēja eksikatorā un nosvēra.

2.2. tabula

Pelnu saturs noteikšana ķērpjos

Augšanas vieta		m _{iesv.} , g	m _{pelni} , g	W _{pelni} , %	W _{vid} , %	Sn, %
Pie jūras	Ventspils	0,4218	0,1211	28,71	27	3
		0,8678	0,2535	29,21		
		0,6707	0,1429	21,31		
		0,7823	0,2197	28,08		
		0,8683	0,2396	27,59		
Uz koka	Siguldas novads	0,9098	0,0312	3,43	3,49	0,05
		0,9406	0,0332	3,53		
		0,9747	0,0342	3,51		
	Olaines attīrīšanas iekārtas	1,5178	0,0441	2,91	2,99	0,08
		1,1250	0,0338	3,00		
		1,7861	0,0546	3,06		
Mežā	Ventspils	0,9320	0,0249	2,67*	1,13	0,14
		0,9963	0,0103	1,03		
		0,8862	0,0109	1,23		
	Inčukalna gudrona dīķis	1,9372	0,0491	2,53	2,51	0,02
		2,4189	0,0604	2,50		
		1,9799	0,0496	2,51		
	Siguldas novads	1,8100	0,0632	3,49	3,0	0,7
		2,1407	0,0725	3,39		
		2,1131	0,0464	2,20		
	Olaines attīrīšanas iekārtas	0,9922	0,0553	5,57	5,3	0,4
		1,1039	0,1554	14,08*		
		0,8344	0,0415	4,97		
Pie ceļa	Vidzemes šoseja	1,8447	0,0908	4,92	5,5	0,6
		2,5906	0,1372	5,30		
		1,4238	0,0875	6,15		
	Ventspils zemes ceļš	0,8212	0,0389	4,74	5,5	0,6
		1,1856	0,0708	5,97		
		0,6564	0,0372	5,67		

* rupja kļūda, aprēķināta pēc Diksona kritērijas ar varbūtību 10% un 90%.

Pelnu masas daļu (%) ķērpjos rēķina sekojoši ($m_{\text{žāvēti}}$ ir ņemtais žāvēto iesvars):

$$W_{\text{pelni}} = (m_{\text{pelni}} / m_{\text{žāvēti}}) \cdot 100\% = (0,1211 / 0,4218) \cdot 100\% = 28,71\%$$

kur $m_{\text{žāvēti}}$ ir žāvēti ķērpji, ņēma iesvaru.

2.5. Atomabsorbciometriskā Zn, Cu un Mn noteikšana

Šķīdumu gatavošana.

- Lai pagatavotu $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ šķīdumu ar koncentrāciju $\gamma_{\text{Zn}}=100$ mg/L, 50 mL mērkolbā iemērīja 5,00 mL $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ standartšķīduma ar koncentrāciju $\gamma_{\text{Zn}}=1002\pm 2$ mg/L, un atšķaidīja ar dejonizētu ūdeni līdz atzīmei. Lai pagatavotu šķīdumus ar koncentrācijām $\gamma_{\text{Zn}^{2+}}=1$ mg/L; $\gamma_{\text{Zn}^{2+}}=2$ mg/L; $\gamma_{\text{Zn}^{2+}}=4$ mg/L; $\gamma_{\text{Zn}^{2+}}=6$ mg/L, $\gamma_{\text{Mn}^{2+}}=8$ mg/L, 100 mL mērkolbās iemērīja atbilstoši 1,00 mL; 2,00 mL; 4,00 mL; 6,00 mL; 8,00 mL pagatavotā šķīduma ar koncentrāciju $\gamma_{\text{Zn}}=100$ mg/L un atšķaidīja ar dejonizētu ūdeni līdz atzīmei.
- Lai pagatavotu $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ šķīdumu ar koncentrāciju $\gamma_{\text{Cu}}=100$ mg/L, 50 mL mērkolbā iemērīja 5,00 mL $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ standartšķīduma ar koncentrāciju $\gamma_{\text{Cu}}=1001\pm 2$ mg/L, atšķaidīja ar dejonizētu ūdeni līdz atzīmei. Tālākā atšķaidīšanas gaita ir identiska kā cinka gadījumā.
- Lai pagatavotu $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ šķīdumu ar koncentrāciju $\gamma_{\text{Mn}}=100$ mg/L, 50 mL mērkolbā iemērīja 5,00 mL $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ standartšķīduma ar koncentrāciju $\gamma_{\text{Mn}}=1002\pm 2$ mg/L, un atšķaidīja ar dejonizētu ūdeni līdz atzīmei. Tālākā atšķaidīšanas gaita ir identiska kā cinka gadījumā.
- Absorbcijas mērījumus veica ar liesmas atomabsorbciometru (Perkin Elmer precīslīniju AAAnalyst 2000 ATOMIC Absorption Spectrometer). Kā deggāzi izmantoja acetilēnu (2,50 L/min) un kā oksidētājgāzi gaisu (10,00 L/min). Mn^{2+} jonus mēra pie viļņa garuma 279,48 nm, Zn^{2+} jonus 213,86 nm, Cu^{2+} jonus pie 324,75 nm.

2.3. tabula

Mērījumi Zn, Cu un Mn kalibrēšanas grafika iegūšanai ar liesmas atomabsorbciometru

Nr.p.k.	γ , mg/L	Zn noteikšana		Cu noteikšana		Mn noteikšana	
		A_{vid}	Sn	A_{vid}	Sn	A_{vid}	Sn
1.	1,00	0,288	0,005	0,062	0,002	0,081	0,002
2.	2,00	0,553	0,009	0,1257	0,0006	0,140	0,003
3.	4,00	1,027	0,003	0,2293	0,0006	0,272	0,005
4.	6,00	1,56	0,12	0,3417	0,0006	0,364	0,005
5.	8,00	1,9	0,3	0,434	0,002	0,474	0,003

Konstruēja kalibrēšanas grafiku $A=f(\gamma)$. Kalibrēšanas grafiki ievietoti 1. pielikumā, attiecīgi 1., 2. un 3. attēls.

Pirms pelnu šķīdumu analīzes uzņēma kalibrēšanas grafiku, veica absorbcijas mērījumus sākot ar mazāko koncentrāciju, beidzot ar lielāko. Kad dati kalibrēšanai tika iegūti, veica analizējamo ķērpju pelnu šķīdumu mērīšanu, atšķaidīšana nebija nepieciešama. Iegūtie mērījumu rezultāti skatāmi 3.1., 3.2. un 3.3. tabulā.

2.6. Jonometriskā hlorīdjonu noteikšana

Lai iegūtu hlorīdjonu kalibrēšanas grafiku, 100 mL mērkolbās pagatavoja NaCl šķīdumus ar koncentrācijām 0,5; 0,1; 0,05; 0,01; 0,005; 0,001; 0,0005 un 0,0001 mol/L, 2017.gada paraugiem papildus tika pagatavotas koncentrācijas 0,0001; 0,00005 un 0,00001. Veica potenciāla mērījumus ar hlorīdjonu jonoselektīvo elektrodu "Adrona" pagatavotajiem šķīdumiem sākot ar zemāko koncentrāciju. No jonometra nolasīja elektrodzinējspēku. Turpināja mērījumus koncentrāciju palielināšanās virzienā (skatīt 2.4. tabulu).

Analizējamā šķīduma (pārpelnotie un izšķīdinātie ķērpju paraugi 25 mL mērkolbā) potenciāla mērījumus veica ar hlorīdjonu jonoselektīvo elektrodu, līdzīgi kā uzņemot kalibrēšanas grafiku. Elektrodus kārtīgi nomazgāja ar dejonizētu ūdeni un ievietoja vārglāzītē, kurā ieliets analizējamais šķīdums. No jonometra nolasīja elektrodzinējspēku. Pirms katra mērījuma elektrodus kārtīgi noskaloja ar dejonizētu ūdeni. Iegūtie mērījumu rezultāti skatāmi 3.5. tabulā.

2.4. tabula

Mērījumi kalibrēšanas grafiku iegūšanai jonometriskai hlorīdjonu noteikšanai

C, mol/L	pC	2016.gada paraugiem	2017.gada paraugiem
		E, mV	E, mV
0,00001	5,00	-	271
0,00005	4,30	-	242
0,0001	4,00	-	231
0,0005	3,30	215	203
0,001	3,00	200	181
0,005	2,30	164	159
0,01	2,00	147	140
0,05	1,30	109	116
0,1	1,00	93	96
0,5	0,30	58	61

Izmantojot 2.4. tabulu, tika konstruēti kalibrēšanas grafiki ($E=f(pC)$). Tie ievietoti 1. pielikumā, kā 4. attēls (2016.gada paraugiem) un kā 5. attēls (2017.gada paraugiem).

2.7. Nātrija jonu koncentrācijas noteikšana ar liesmas fotometru

Kalibrēšanas taisnes iegūšana. 0,1 mg/mL nātrija jonu standartšķīduma pagatavošanai, 100 mL mērkolbā ar Mora pipeti iemērīja 10,00 mL NaNO₃ standartšķīdumu ($\gamma_{Na}=1,001$

mg/mL), uzpildīja mērkolbu līdz atzīmei ar dejonizētu ūdens un samaisīja. Lai uzņemtu kalibrēšanas grafiku sešās 50 mL mērkolbās ar mērpipeti iemērīja 1,0 mL, 2,0 mL, 4,0 mL, 6,0 mL, 7,0 mL, 8,0 mL nātrija jonu standartšķīdumu ($\gamma_{\text{Na}} = 0,1 \text{ mg/mL}$), mērkolbas atšķaidīja ar dejonizētu ūdeni un samaisīja. Analīzes veikšanai izmantoja liesmas fotometru Flame photometer Jenway. Kā gāzes maisījumu izmantoja propāna un gaisa maisījumu. Liesmas fotometra filtrs $\lambda=766 \text{ nm}$. Rezultāti apkopoti 2.5. tabulā.

2.5. tabula

Kalibrēšanas grafiks nātrija jonu noteikšanai ar liesmas fotometru

Nr. p.k.	V, mL	γ , mg/L	Intensitāte, iedaļas
1.	0,50	1,00	16,5
2.	1,00	2,00	32,9
3.	2,00	4,00	49,7
4.	3,00	6,00	73,0
5.	3,50	7,00	80,4
6.	4,00	8,00	91,2

Izmantojot 2.5. tabulu, tika konstruēts kalibrēšanas grafiks ($\text{Intensitāte} = f(\gamma_{\text{Na}})$), tas ievietots 1. pielikumā, 6. attēlā.

Paraugu analīze. Analizējamiem ķērpju pelnu šķīdumu paraugiem bija nepieciešama atšķaidīšana aptuveni 8 reizes. 50 mL mērkolbā ar mērpipeti iemērīja 6,5 mL pelnu šķīdumu, uzpildīja kolbu līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni un samaisīja. Rezultāti apkopoti 3.6. tabulā.

2.8. Fotometriska dzelzs jonu koncentrācijas noteikšana

Šķīdumu pagatavošana.

- 0,1 mg/mL dzelzs(III) standartšķīduma pagatavošanai, 100 mL mērkolbā ar Mora pipeti iemērīja 10 mL dzelzs(III) standartšķīdumu ($\gamma=1,000 \text{ mg/mL}$), uzpildīja mērkolbu līdz atzīmei ar dejonizētu ūdens un samaisīja.
- 0,01 mg/mL dzelzs(III) standartšķīduma pagatavošanai, 100 mL mērkolbā ar Mora pipeti iemērīja 10 mL dzelzs(III) standartšķīdumu $\gamma=0,1 \text{ mg/mL}$, uzpildīja mērkolbu līdz atzīmei ar dejonizētu ūdens un samaisīja.
- 10% sulfosalicilskābes šķīduma pagatavošanai uz laboratorijas svāriem nosvēra 11,65 g sulfosalicilskābes dihidrātu, izšķīdināja vārglāzē 100 mL dejonizēta ūdens.
- 6 M amonjaka ūdens šķīduma pagatavošanai ar mērcilindru iemērīja 46 mL 13 M amonjaka ūdens šķīdumu un atšķaidīja vārglāzē ar dejonizētu ūdeni līdz 100 mL atzīmei.

Kalibrēšanas taisnes iegūšana. Lai uzņemtu kalibrēšanas grafiku sešās 50 mL mērkolbās ar mērpipeti iemērīja 0,5 mL, 1,0 mL, 2,0 mL, 4,0 mL, 6,0 mL, 8,0 mL dzelzs (III) jonu standartšķīdumu ($\gamma_{Fe} = 0,01 \text{ mg/mL}$), pievienoja aptuveni 10 mL dejonizēta ūdens. Katrā mērkolbā pievienoja 3,00 mL 10% sulfosalicilskābes šķīdumu un 5,00 mL 6M amonjaka šķīdumu. Mērkolbas uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni. Šķīdumus samaisīja. Gaismas absorbciju mērīja pie viļņu garuma 416 nm, izmantojot 3 cm kivetes. Kā salīdzināšanas šķīdumu izmantoja dejonizētu ūdeni. Rezultāti apkopoti 2.6. tabulā.

2.6. tabula

Mērījumi kalibrēšanas grafika iegūšanai fotometriskai dzelzs jonu noteikšanai

Nr.p.k.	V _{standartsķ.} , mL	γ_{Fe} , mg/L	A
1.	0,50	0,10	0,040
2.	1,00	0,20	0,067
3.	2,00	0,40	0,130
4.	4,00	0,80	0,258
5.	6,00	1,20	0,378
6.	8,00	1,60	0,502

Izmantojot 2.6. tabulas datus, tika konstruēts kalibrēšanas grafiks ($A=f(\gamma_{Fe})$), tas ievietots 1. pielikumā, 7. attēls.

Koncentrācijas kalibrēšanas grafika šķīdumiem rēķinātas pēc sekojoša vienādojuma:

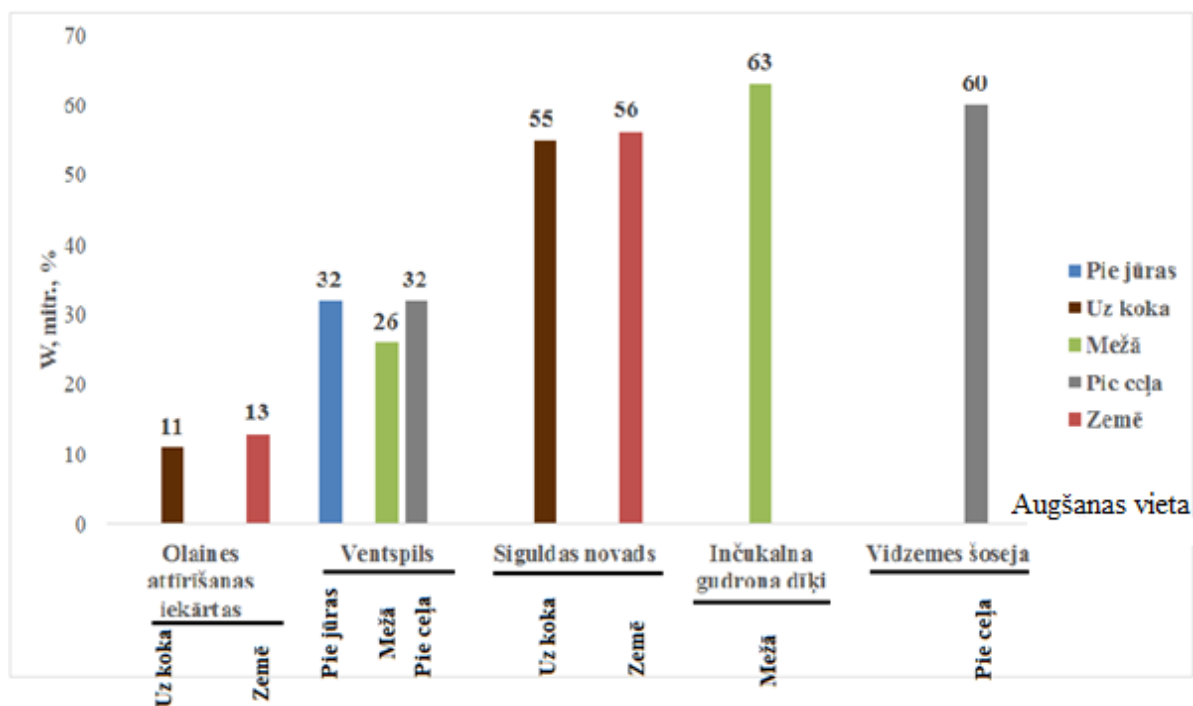
$$\gamma_{Fe} = \frac{0,01 \text{ mg/mL} \cdot 0,50 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} = 0,0001 \text{ mg/mL} = 0,1 \text{ mg/L}$$

Paraugu analīze. 25 mL mērkolbās ar mērpipeti iemērīja 1,50 mL un 2,00 mL analizējamā ķērpju pelnu šķīduma, kas iepriekš sagatavots, izmantojot sauso mineralizāciju. Pievienoja aptuveni 5 mL dejonizēta ūdens, 3,00 mL 10% sulfosalicilskābes šķīdumu, 5,00 mL 6 M amonjaka ūdens šķīdumu, uzpildīja mērkolbas līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni un samaisīja. Ar spektrofotometru izmērīja analizējamo šķīdumu gaismas absorbciju pie viļņa garuma 416 nm, izmantojot 3 cm kivetes. Kā salīdzināšanas šķīdumu izmantoja līdzīgā veidā gatavotu šķīdumu, kas satur visus reagentus, izņemot paraugu. Dzelzs(III) masas koncentrācijas paraugos noteica, izmantojot kalibrēšanas grafika vienādojumu $y=0,309x+0,007$. Rezultāti apkopoti 3.7. tabulā.

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. Mitruma saturs ķērpjos dažādās augšanas vietās

Tika noteikts ūdens saturs ķērpjos atkarībā no augšanas vietas: pie jūras, uz koka, mežā, pie ceļa un pie Olaines attīrīšanas stacijas. Skatīt 3.1. attēlu.



3.1. att. Rezultāti par ūdens izdalīšanos no ķērpjiem 100°C temperatūrā

Vismazākais mitruma saturs ir ķērpjiem, kas ievākti Olainē (no 11 - 13 %), tāpēc, ka Olainē ievāktie paraugi tika sadalīti un nosvērti 2 dienas pēc to ievākšanas, atstājot paraugus aiztaisītā polietilēna maisiņā. Ventspilī ievāktu paraugu mitrums arī ir līdzīgs savā starpā (no 26 - 32 %), skatīt 3.1. att.

2016.gada septembra otrajā pusē tika ievākti paraugi, kas atrodas Ventspilī. Septembra mēnesī vidējā gaisa temperatūra Latvijā bija 13,1 °C, tas ir 1,4 °C virs mēneša normas. Nokrišņu daudzums septembra mēnesī sasniedza 21,5 mm, mēneša norma ir 66,3 mm, tātad tas ir 68% zem mēneša normas. 2016.gada septembris bija sausākais septembra mēnesis kopš 1949.gada. Tas arī izskaidro to, ka 2016.gada septembrī ievāktie paraugi ir sausāki nekā 2017.gada ievāktie [35].

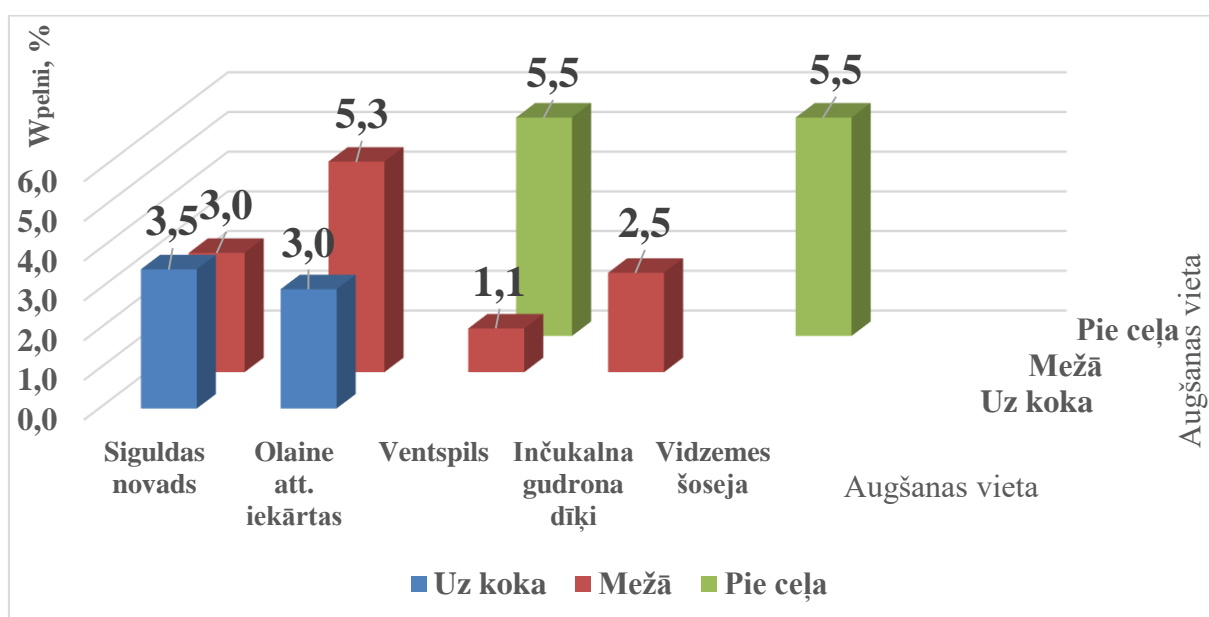
Vidzemē ievāktiem paraugiem ir vislielākais mitrums (no 55 - 63 %), jo paraugi tika ievākti 2017.gada martā kad tikko bija nokūsis sniegs, tādēļ zeme un ķērpji bija slapji.

Ja salīdzina Siguldā ievāktos paraugus, kas ievākti no koka (ar mitrumu 55 %) un zemē augušie (mitrums 56 %), tad var secināt, ka ūdens saturs ķērpjos abos gadījumos ir vienāds. Līdzīga aina vērojama arī Ventspilī ievāktiem ķērpjiem.

2017.gada martā tika ievākti paraugi Vidzemē un Olainē. Vidējā gaisa temperatūra bija 2,1 °C, tas ir 2,3 °C virs mēneša normas. Kopējais nokrišņu daudzums 2017.gada martā bija 43,4 mm, mēneša norma ir 39,4 mm, tātad tas ir 10 % virs mēneša normas. Tas arī izskaidro to, ka Vidzemē (Siguldas novads, Inčukalns un Vidzemes šoseja) ievāktie paraugi bija ļoti mitri (no 55 - 63 %) [35].

3.2. Pelnu saturs ķērpjos

Lai iegūtu pelnu šķīdumus, paraugus izšķīdināja 2 mL 65% HNO₃ un kvantitatīvi pārnesa 25 mL mērkolbā. Tad uzpildīja kolbas līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni un samaisīja. Rezultāti par pelnu masas daļām analizētajos ķērpjos parādīti 3.2. attēlā.



3.2. att. Pelnu saturs (%) ķērpjos dažādās augšanas vietas

Pelnu saturs ir atkarīgs no ķērpju augšanas vietas. 3.2. attēlā parādītajos ķērpjos pelnu saturs ir no 1,7 – 5,5 %, bet ieskatoties 2.2.tabulā var redzēt, ka pie jūras augušiem ķērpjiem pelnu saturs ir 27 ± 3 %, kas ir aptuveni 5 reizes lielāks nekā pārējiem ķērpjiem. Iespējams, ka lielais minerālvielu saturs jūras tuvumā augušiem ķērpjiem ir saistīts ar NaCl daudzumu, kas varētu tikt iegūts no sāļā jūras ūdens.

Ķērpjiem, kas ievākti Ventspils mežā ir vismazākais minerālvielu daudzums (1,1 %).

Ja salīdzina savā starpā ķērpjus, kas auguši uz koka (Sigulda un Olaine), tad minerālvielu daudzums ir līdzīgs (3,5 % un 3,0 % attiecīgi), tāpat pie ceļa un mežā augušiem ķērpjiem (5,5 %).

Pie Olaines attīrīšanas stacijas ievāktiem ķērpjiem pelnu saturs uz zemes augušiem ķērpjiem ir gandrīz 2 reizes lielāks nekā no koka ņemtiem ķērpjiem (5,3 % un 3,0 %).

Iespējams, ka no attīrīšanas iekārtas augsnē migrē dažādas minerālvielas, kuras neuzsūcas koka stumbrā, kas bija aptuveni 1,5 m no zemes.

Siguldā uz koka un zemē auguļiem ķērpjiem pelnu saturs ir apmēram vienāds (3,5 % un 3,0 %). Pēc iegūtajiem rezultātiem var arī secināt, ka pie ceļa ievāktiem paraugiem pelnu saturs ir lielāks, nekā mežā auguļiem paraugiem.

3.3. Cinka, vara un mangāna jonu koncentrācijas ķērpjos

Vara, cinka un mangāna koncentrācijas mineralizētajos ķērpju paraugos tika noteiktas ar liesmas atomabsorbciometru.

Cinks. Cinka koncentrāciju (mg/L), aprēķināja pēc kalibrēšanas grafika taisnes vienādojuma $y=0,236x+0,078$, skatīt pielikuma 1.attēlu. Iegūtie rezultāti apkopoti 3.1.tabulā.

3.1. tabula

Cinka saturs ($\mu\text{g/g}$) ķērpjos dažādās augšanas vietās

Augšanas vieta		Suga	$m_{\text{iesv.}}$, g	$\gamma_{\text{Zn}\pm\text{Sn}}$, mg/L	W_{Zn} , $\mu\text{g/g}$	$W_{\text{Zn,vid}\pm\text{Sn}}$, $\mu\text{g/g}$
Pie jūras	Ventspils	<i>Hypogymnia physodes</i>	0,6707	0,85±0,02	31,68	30,1±1,8
			0,7823	0,883±0,009	28,22	
			0,8683	1,05±0,02	30,28	
Uz koka	Siguldas novads	<i>Xanthora parietina</i>	0,9098	2,50±0,06	68,59	61±7
			0,9406	2,27±0,05	60,36	
			0,9747	2,14±0,04	54,82	
	Olaines attīrīšanas iekārtas	<i>Hypogymnia physodes</i>	1,5178	1,41±0,07	23,14	34±9
			1,1250	1,83±0,06	40,56	
			1,7861	2,68±0,05	37,53	
Mežā	Ventspils	<i>Cladina rangiferina</i>	0,9320	0,44±0,10	11,75	12,0±1,2
			0,9963	0,529±0,009	13,27	
			0,8862	0,390±0,012	10,99	
	Inčukalna gudrona dīķis	<i>Cladina rangiferina</i>	1,9372	1,10±0,03	14,25	17±2
			2,4189	1,77±0,05	18,26	
			1,9799	1,43±0,03	18,03	
	Siguldas novads	<i>Cladina rangiferina</i>	1,8100	2,86±0,05	39,51	38±4
			2,1407	2,87±0,12	33,47	
			2,1131	3,42±0,09	40,45	
	Olaines attīrīšanas iekārtas	<i>Evernia pruastris</i>	0,9922	2,4±0,2	60,53	57±5
			1,1039	2,24±0,05	50,83	
			0,8344	1,96±0,02	58,71	
Pie ceļa	Vidzemes šoseja	<i>Cladina rangiferina</i>	1,8447	1,940±0,008	26,30	21±5
			2,5906	1,80±0,07	17,32	
			1,4238	1,13±0,02	19,77	
	Ventspils zemes ceļš	<i>Cladina rangiferina</i>	0,8212	0,503±0,010	15,30	12±3
			1,1856	0,428±0,012	9,02	
			0,6564	0,306±0,011	11,64	

Cinka masas daļas aprēķināšanas piemērs 1.paraugam (pie jūras):

$$W_{Zn} = \frac{\gamma_{Zn} \cdot V_{kolb} \cdot 1000}{m_{ies\ var.}} = \frac{0,85\text{mg/L} \cdot 0,025\text{L} \cdot 1000}{0,6707\text{g}} = 31,68\text{mg/kg} = 31,68\mu\text{g/g}$$

Varš. Vara koncentrāciju (mg/L), aprēķināja pēc kalibrēšanas grafika taisnes vienādojuma $y=0,053x+0,015$, skatīt pielikuma 2. attēlu. Iegūtie rezultāti apkopoti 3.2 tabulā.

3.2. tabula

Vara saturs ($\mu\text{g/g}$) ķerpijos dažādās augšanas vietās

Augšanas vieta		suga	miesv., g	$\gamma_{Cu\pm Sn}$, mg/L	W_{Cu} , $\mu\text{g/g}$	$W_{Cu,vid,}$ $\pm Sn\ \mu\text{g/g}$
Pie jūras	Ventspils	<i>Hypogymnia physodes</i>	0,6707	0,498 \pm 0,009	18,58	15 \pm 4
			0,7823	0,447 \pm 0,016	14,27	
			0,8683	0,374 \pm 0,019	10,76	
Uz koka	Siguldas novads	<i>Xanthora parietina</i>	0,9098	0,995 \pm 0,015	27,33	22 \pm 5
			0,9406	0,843 \pm 0,016	22,41	
			0,9747	0,682 \pm 0,003	17,50	
	Olaines attīrīšanas iekārtas	<i>Hypogymnia physodes</i>	1,5178	1,66 \pm 0,02	25,18	27 \pm 7
			1,1250	1,58 \pm 0,06	34,07	
			1,7861	1,567 \pm 0,029	21,27	
Mežā	Ventspils	<i>Cladina rangiferina</i>	0,9320	0,474 \pm 0,010	12,71	11 \pm 2
			0,9963	0,442 \pm 0,014	11,10	
			0,8862	0,330 \pm 0,002	9,31	
	Inčukalna gudrona dīķis	<i>Cladina rangiferina</i>	1,9372	1,51 \pm 0,02	18,86	18 \pm 2
			2,4189	1,480 \pm 0,009	15,30	
			1,9799	1,46 \pm 0,04	18,48	
	Siguldas novads	<i>Cladina rangiferina</i>	1,8100	1,432 \pm 0,012	19,78	16 \pm 3
			2,1407	1,323 \pm 0,014	15,46	
			2,1131	1,20 \pm 0,03	14,16	
	Olaines attīrīšanas iekārtas	<i>Evernia pruastris</i>	0,9922	1,811 \pm 0,016	41,59	41 \pm 5
			1,1039	1,70 \pm 0,03	35,68	
			0,8344	1,67 \pm 0,02	46,34	
Pie ceļa	Vidzemes šoseja	<i>Cladina rangiferina</i>	1,8447	1,47 \pm 0,02	19,87	20 \pm 5
			2,5906	1,44 \pm 0,02	13,86	
			1,4238	1,411 \pm 0,005	24,78	
	Ventspils zemes ceļš	<i>Cladina rangiferina</i>	0,8212	0,448 \pm 0,004	13,65	15 \pm 4
			1,1856	0,564 \pm 0,003	11,90	
			0,6564	0,512 \pm 0,004	19,50	

Vara masas daļas aprēķināšanu veic līdzīgi kā cinka gadījumā.

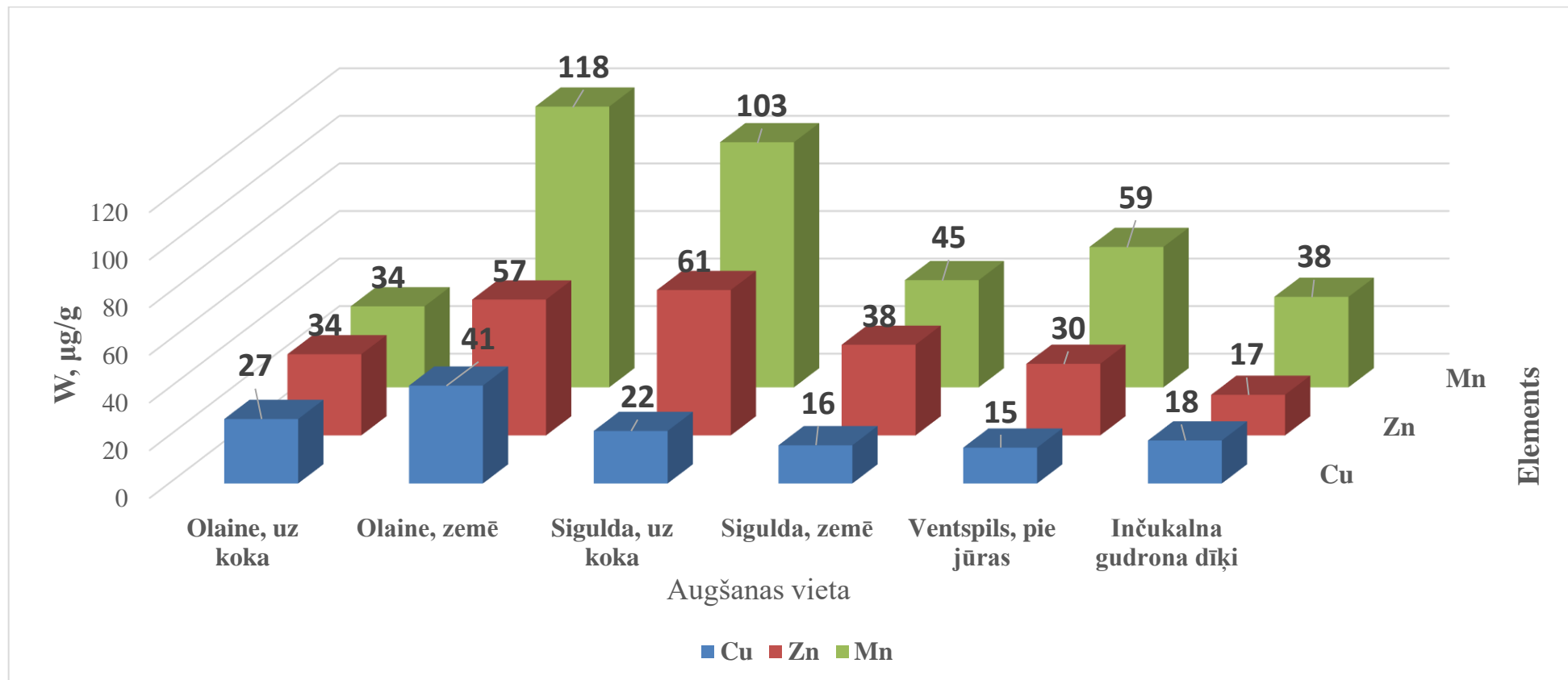
Mangāns. Mangāna koncentrāciju (mg/L), aprēķināja pēc kalibrēšanas grafika taisnes vienādojuma $y=0,056x+0,032$, skatīt pielikuma 3. attēlu. Iegūtie rezultāti apkopoti 3.3. tabulā.

Mangāna saturs ($\mu\text{g/g}$) ķērpjos dažādās augšanas vietās

Augšanas vieta		suga	m _{iesv.} , g	$\gamma_{\text{Mn}\pm\text{Sn}}$, mg/L	W _{Mn} , $\mu\text{g/g}$	W _{Mn,vid} , $\pm \text{Sn } \mu\text{g/g}$
Pie jūras	Ventspils	<i>Hypogymnia physodes</i>	0,6707	1,75 \pm 0,03	65,33	59 \pm 9
			0,7823	1,93 \pm 0,04	61,60	
			0,8683	1,69 \pm 0,04	48,66	
Uz koka	Siguldas novads	<i>Xanthora parietina</i>	0,9098	4,20 \pm 0,03	115,36	101 \pm 13
			0,9406	3,68 \pm 0,09	97,85	
			0,9747	3,48 \pm 0,02	89,13	
	Olaines attīrīšanas iekārtas	<i>Hypogymnia physodes</i>	1,5178	2,15 \pm 0,02	35,47	34 \pm 3
			1,1250	1,65 \pm 0,04	36,60	
			1,7861	2,19 \pm 0,04	30,64	
Mežā	Ventspils	<i>Cladina rangiferina</i>	0,9320	1,030 \pm 0,018	27,63	28 \pm 7
			0,9963	1,404 \pm 0,008	35,23	
			0,8862	0,757 \pm 0,012	21,36	
	Inčukalna gudrona dīķis	<i>Cladina rangiferina</i>	1,9372	2,72 \pm 0,04	35,09	38 \pm 4
			2,4189	3,462 \pm 0,015	35,78	
			1,9799	3,39 \pm 0,05	42,84	
	Siguldas novads	<i>Cladina rangiferina</i>	1,8100	3,557 \pm 0,015	49,13	45 \pm 4
			2,1407	3,50 \pm 0,05	40,86	
			2,1131	3,71 \pm 0,05	43,88	
	Olaines attīrīšanas iekārtas	<i>Evernia pruastris</i>	0,9922	5,52 \pm 0,03	139,02	118 \pm 18
			1,1039	4,662 \pm 0,014	105,57	
			0,8344	3,66 \pm 0,05	109,79	
Pie ceļa	Vidzemes šoseja	<i>Cladina rangiferina</i>	1,8447	1,24 \pm 0,03	16,73	16 \pm 2
			2,5906	1,47 \pm 0,03	14,17	
			1,4238	1,06 \pm 0,02	18,59	
	Ventspils zemes ceļš	<i>Cladina rangiferina</i>	0,8212	0,6300 \pm 0,018	19,18	17 \pm 3
			1,1856	0,68 \pm 0,02	14,40	
			0,6564	0,48 \pm 0,06	18,40	

Mangāna masas daļas aprēķināšanu veic līdzīgi kā cinka gadījumā.

Kopainu par vara, cinka un mangāna saturu analizētajos ķērpjos no dažādām augšanas vietām parāda 3.3.attēls.



3.3. att. Vara, cinka un mangāna saturs ($\mu\text{g/g}$) ķērpjos dažādās augšanas vietās

Pēc grafika var novērot, ka Olainē uz koka augušiem ķērpjiem Cu, Zn un Mn koncentrācija ir mazāka nekā zemē augušiem ķērpjiem, atšķirība Cu un Zn gadījumā ir ~2 reizes, bet Mn gadījumā apmēram 3,5 reizes.

Vismazākā Cu, Zn un Mn koncentrācija ir pie ceļa augušiem ķērpjiem – gan Vidzemes šosejas tuvumā, gan pie Ventspils zemes ceļa (skatīt 3.1. – 3.3. tabulas).

Olainē uz koka augušie ķērpji pēc vizuālā izskata atbilst sugai *Hypogymnia physodes* (pūslīšu hipogimnija).

- Saskaņā ar literatūras datiem [21] šīs sugas ķērpjos Zviedrijā Cu saturs ir 28,2 µg/g, bet noteiktā Cu koncentrācija Olainē augušiem ķērpjiem (45 µg/g,) ir salīdzināma ar rezultātiem no Šveices par Cu saturu (41 µg/g,) minētās sugas ķērpjos.
- Noteiktais Zn saturs (118 µg/g,) Olainē augušos ķērpjos *Hypogymnia physodes* ir ~ 2 reizes mazāks nekā Zviedrijā un Šveicē pētītajos, bet ir salīdzināms ar Slovēnijā analizētajiem šīs sugas ķērpjiem (90,2 µg/g,).

Olainē zemē augušie ķērpji pēc vizuālā izskata atbilst sugai *Evernia prunastri* (plūmju evernija). Iegūtie rezultāti par cinka koncentrāciju atbilst Romā augušajiem ķērpjiem (57 µg/g). Vara koncentrācija Olainē zemē augušajiem ķērpjiem ir lielāka nekā Romā augušajiem (41 µg/g un 13 µg/g), skatīt 1.3. un 3.2. tabulu.

Mežā (Ventspilī, Siguldas novadā un pie Inčukalna gudrona dīķiem) un pie ceļa ievāktajiem ķērpjiem suga ir *cladina rangiferina* (briežu kladīna). Iegūtie rezultāti vara koncentrācijai ķērpjos ir salīdzināma ar šīs sugas ķērpjiem, kas ir auguši Slovēnijā (skatīt 1.2. tabulu). Cinka saturs Slovēnijā augušajiem ķērpjiem ir ~3 reizes lielāks, nekā Latvijā augušajiem.

Pēc literatūras apskatā norādītās 1.2. tabulas var secināt, ka dažādas sugas ķērpjos cinka, vara un mangāna saturs ir atšķirīgs. Tas atkarīgs arī no augšanas vietas.

3.4. tabula

Dažu elementu masas daļu (µg/g) salīdzinājums dažādu sugu ķērpjos [21]

Ķērpju suga	Iegūtie rezultāti, W µg/g			Literatūras dati, W µg/g		
	Cu	Zn	Mn	Cu	Zn	Mn
<i>Hypogymnia physodes</i>	15-27	30-34	34-59	23-41	90-232	13
<i>Evernia prunastri</i>	41	57	118	13	57	-
<i>Cladina rangiferina</i>	11-20	12-38	17-45	15	102	-

3.4. Hlorīdjonu koncentrācija ķērpjos

Hlorīdjonu saturs ķērpjos tika noteikts izmantojot jonometrijas metodi. Hlorīdjonu saturu ķērpjos dažādās augšanas vietās skatīt 3.5. tabulā.

3.5. tabula

Hlorīdjonu saturs ($\mu\text{g/g}$) ķērpjos dažādās augšanas vietās

Augšanas vieta		E, mV	pC	C, mol/L	mCl (paraugā), g	W, $\mu\text{g/g}$	W _{vid,±Sn} $\mu\text{g/g}$	
Pie jūras	Ventspils	214	3,67	0,000215	0,000190	283,89	285±15	
		212	3,62	0,000239	0,000212	270,46		
		208	3,53	0,000295	0,000261	300,88		
Uz koka	Siguldas novads	232	4,08	0,000083	$7,37 \cdot 10^{-5}$	74,29	89±18	
		228	3,99	0,000103	$9,10 \cdot 10^{-5}$	82,45		
		228	3,99	0,000103	$9,10 \cdot 10^{-5}$	109,08		
	Olaines attīrīšanas iekārtas	213	3,65	0,000226	0,000201	132,24	117±22	
		209	3,55	0,000280	0,000248	220,30*		
		215	3,69	0,000204	0,000181	101,13		
Mežā	Ventspils	285	4,61	$2,43 \cdot 10^{-5}$	$2,15 \cdot 10^{-5}$	23,12	23±6	
		278	4,48	$3,30 \cdot 10^{-5}$	$2,92 \cdot 10^{-5}$	29,34		
		294	4,78	$1,64 \cdot 10^{-5}$	$1,46 \cdot 10^{-5}$	16,42		
	Inčukalna gudrona dīķis	251	4,52	0,000031	$2,71 \cdot 10^{-5}$	13,97	15±3	
		250	4,49	0,000032	$2,85 \cdot 10^{-5}$	11,80		
		246	4,40	0,000040	$3,52 \cdot 10^{-5}$	17,80		
	Siguldas novads	250	4,49	0,000032	$2,85 \cdot 10^{-5}$	15,76	16,9±1,4	
		246	4,40	0,000040	$3,52 \cdot 10^{-5}$	16,46		
		244	4,36	0,000044	$3,92 \cdot 10^{-5}$	18,53		
	Olaines attīrīšanas iekārtas	235	4,15	0,000071	$6,29 \cdot 10^{-5}$	63,42	66±2	
		232	4,08	0,000083	$7,37 \cdot 10^{-5}$	66,77		
		237	4,20	0,000064	$5,66 \cdot 10^{-5}$	67,87		
	Pie ceļa	Vidzemes šoseja	249	4,47	0,000034	$3,01 \cdot 10^{-5}$	16,31	17,1±1,4
			240	4,26	0,000055	$4,83 \cdot 10^{-5}$	18,66	
			254	4,58	0,000026	$2,31 \cdot 10^{-5}$	16,23	
Ventspils zemes ceļš		246	3,88	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$1,18 \cdot 10^{-5}$	143,55	111±30	
		250	3,95	$1,12 \cdot 10^{-4}$	$9,90 \cdot 10^{-5}$	83,52		
		258	4,10	$7,88 \cdot 10^{-4}$	$6,99 \cdot 10^{-5}$	106,46		

* rupja kļūda, aprēķināta pēc Diksona kritērijas ar varbūtību 10% un 90%.

pC 2016.gadā ievāktajiem paraugiem (Ventspils, mežā un pie ceļa) aprēķina pēc kalibrēšanas taisnes vienādojuma $y=52,84x+41,18$, bet 2017.gadā ievāktajiem paraugiem (visiem pārējiem) pēc taisnes vienādojuma $y=44,21x+52,82$

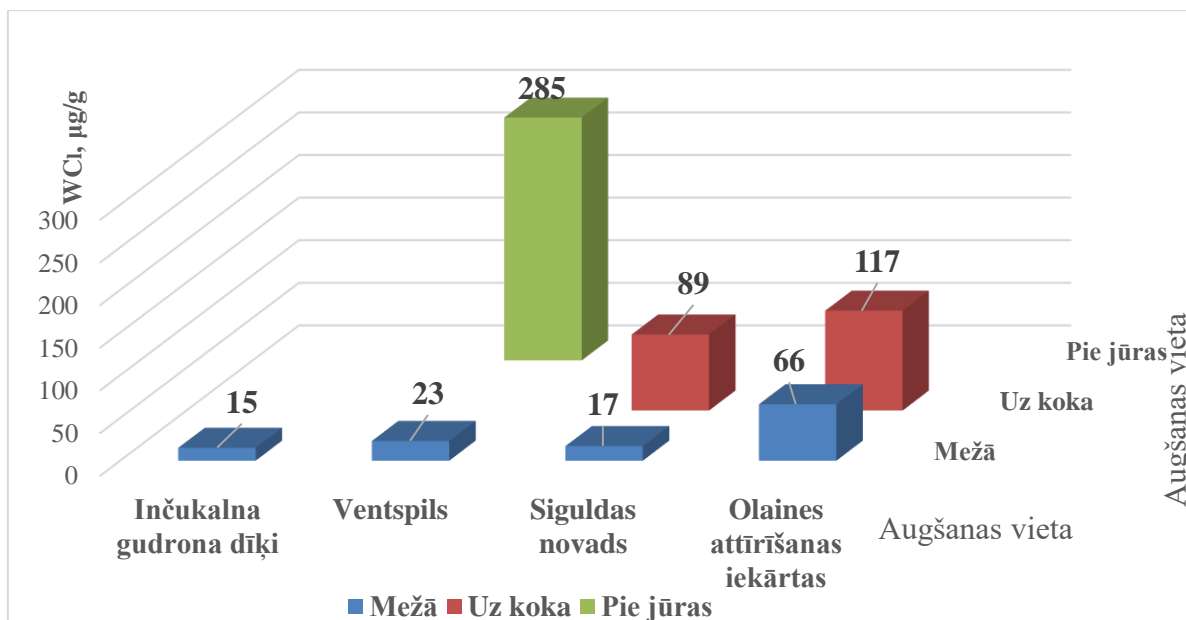
Aprēķina formulas un piemērs pie jūras ievāktam paraugam:

$$C = 10^{-pC} = 10^{-3,67} = 0,000215 \text{ mol} / L$$

$$n = C \cdot V = 0,000215 \text{ mol} / L \cdot 0,025 L = 5,37 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

$$m_{Cl} = n \cdot M = 5,37 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot 35,453 \text{ g} / \text{mol} = 0,000190 \text{ g}$$

$$\omega_{Cl} = \frac{m_{Cl} \cdot 1000}{m_{\text{sauss, paraugs}}} = \frac{0,000190 \text{ g} \cdot 1000}{0,6707 \text{ g}} = 0,283 \text{ mg} / \text{g} = 283,89 \mu\text{g} / \text{g}$$



3.4. att. Hlorīdjonu saturs (μg/g) salīdzinājums ķērpjos dažādās augšanas vietās

Pēc grafika (skatīt 3.4. att.) var redzēt, ka hlorīdjonu daudzums gandrīz 2 reizes lielāks pie jūras ievāktajiem ķērpjiem nekā pie Olaines attīrīšanas stacijas no koka ievāktajiem (attiecīgi 285 μg/g un 117 μg/g) un 10 reizes lielāks nekā mežā augušiem ķērpjiem (Ventspils, Inčukalna gudrona dīķi un Siguldas novads). Tas skaidrojams ar jūras tuvumu, NaCl varētu tikt iegūts no sāļā jūras ūdens.

Uz koka augušiem ķērpjiem hlorīdjonu saturs ir vairāk nekā zemē augušajiem, par to liecina paraugi gan no Olaines, gan no Siguldas novada (uz koka 117 μg/g un 89 μg/g, zemē 66 μg/g un 17 μg/g). Tā kā hlorīdjonus saturoši sāļi ir labi šķīstoši ūdenī, tad no augsnes virskārtas, kurā sniedzas ķērpju sakņu sistēma tie tiek izskaloti gan ar lietus ūdeņiem, gan ar sniegu.

Salīdzinot pie ceļa ievāktos paraugus (skatīt 3.4. tabulu) var secināt, ka pie Vidzemes šosejas ievāktajiem paraugiem hlorīdjonu saturs ir vairāk kā 6 reizes mazāks nekā Ventspilī pie zemes ceļa augušajiem ķērpjiem (17 μg/g un 111 μg/g). Ventspilī pie ceļa ķērpjos hlorīdjonu saturs ir lielāks, nekā mežā augušajiem, jo pie ceļa ievāktie paraugi atrodas tuvāk jūrai, nekā mežā ievāktie paraugi.

Pie Olaines attīrīšanas stacijas ievāktiem ķērpju paraugiem hlorīdjonu saturs ir lielāks, nekā citur mežā zemē un uz koka ievāktajiem paraugiem.

3.5. Nātrija un dzelzs jonu koncentrācijas ķērpjos

Nātrija saturs ķērpjos. Nātrija jonu koncentrācija mineralizētajos ķērpju paraugos tika noteikta izmantojot liesmas fotometriju. Iegūtos rezultātus skatīt 3.6. tabulā.

Pēc kalibrēšanas taisnes vienādojuma $y=10,36x+8,93$ aprēķina analizējamā šķīduma koncentrāciju, piemēram, ja intensitāte=26,2 iedaļas, tad $\gamma=1,67$ mg/L. Aprēķinot masu jāņem vērā pelnu šķīduma atšķaidījums.

Aprēķinu formula ar piemēru pie jūras ievāktajam pirmajam paraugam:

$$1. \quad m_{Na} = \gamma \cdot V_{kolb.1} \cdot \left(\frac{V_{kolb.2}}{V_{pipet.}} \right) = 1,67 \text{ mg/L} \cdot 0,025 \text{ L} \cdot \left(\frac{50 \text{ mL}}{6,5 \text{ mL}} \right) = 0,321 \text{ mg}$$

$$2. \quad m_{Na, \text{mg/kg}} = m_{Na, \text{mg}} \cdot 1000 / m_{iesv.} = 0,321 \text{ mg} \cdot 1000 / 0,6707 \text{ g} = 479 \text{ mg/kg} = 479 \text{ } \mu\text{g/g}$$

3.6. tabula

Nātrija saturs ($\mu\text{g/g}$) ķērpjos dažādās augšanas vietās, izmantojot liesmas fotometriju

Augšanas vieta		$m_{iesvar.}$ g	Intens. iedaļas	γ_{Na} , mg/L, peln. šķ.	m_{Na} , mg, pelnu šķ.	W_{Na} , $\mu\text{g/g}$, saus.	W_{Na} , $\mu\text{g/g}$, vid \pm Sn
Pie jūras	Ventspils	0,6707	26,2	1,67	0,321	479	518 \pm 42
		0,7823	30,6	2,09	0,402	514	
		0,8683	35,2	2,54	0,488	562	
Uz koka	Sigulda	0,9098	38,7	2,87	0,553	607	589 \pm 81
		0,9406	34,3	2,45	0,471	501	
		0,9747	43,6	3,35	0,643	660	
	Olaines attīrīšanas iekārtas	1,5178	55,7	4,51	0,868	572	682 \pm 138
		1,1250	59,7	4,90	0,942	838	
		1,7861	70,3	5,92	1,139	638	
Mežā	Inčukalna gudrons	1,9372	27,6	1,80	0,347	179	176 \pm 11
		2,4189	30,3	2,06	0,397	164	
		1,9799	28,7	1,91	0,367	185	
	Sigulda	1,8100	32	2,23	0,428	237	253 \pm 15
		2,1407	38,5	2,85	0,549	256	
		2,1131	39,3	2,93	0,564	267	
	Olaines attīrīšanas iekārtas	0,9922	41,7	3,16	0,608	613	618 \pm 8
		1,1039	46,2	3,60	0,692	627	
		0,8344	36,5	2,66	0,512	613	
Pie ceļa	Vidzemes šoseja	1,8447	19,2	0,99	0,191	103	134 \pm 39
		2,5906	25,9	1,64	0,315	122	
		1,4238	22,6	1,32	0,254	178	

Iegūtie rezultāti apkopoti 3.5. attēlā.

Nātrija saturs visvairāk ir Olainē augušajiem ķērpjiem, gan no zemes ņemtiem paraugiem, gan no koka, (618 µg/g – 682 µg/g).

Siguldas novadā uz koka augušiem ķērpjiem nātrija saturs ir aptuveni 2 reizes lielāks nekā mežā zemē augušajiem (589 µg/g – 253 µg/g).

Tāpat arī pie jūras augušajiem ķērpjiem nātrija saturs ir augstāks, nekā mežā augušajiem (518 µg/g). Tā kā pie Vidzemes šosejas ir vismazākais nātrija saturs, tad var secināt, ka automaģistrāles radītais piesārņojums neietekmē nātrija saturu ķērpjos (134 µg/g). Tāpat arī Inčukalna gudrona dīķa radītais piesārņojums neietekmē nātrija saturu ķērpjos (176 µg/g).

Literatūras datos minētā nātrija jonu koncentrācija ir no 13-483 µg/g [36]. Iegūtie rezultāti nātrija jonu koncentrācijai ir no 134-618 µg/g.

Salīdzinot nātrija jonu koncentrāciju starp sugām (skatīt 3.6. tabulu), var secināt, ka:

- a) Siguldas novadā uz koka augušiem ķērpjiem *Xanthora parietina* nātrija jonu koncentrācija (583 µg/g) ir salīdzināma ar *Hypogymnia physodes* (pie jūras un Olainē, uz koka) nātrija jonu koncentrāciju (518 – 682 µg/g) un *Evernia pruai* (Olaine, zemē) augušajiem ķērpjiem (618 µg/g)
- b) Sugai *Cladina rangiferina* ir vismazākā nātrija jonu koncentrācija (134-253 µg/g).

Dzelzs. Dzelzs(III) jonu koncentrācija tika noteikta fotometriski ar sulfosalicilskābi.

Aprēķinu formulas ar piemēru pie jūras ievāktajam pirmajam paraugam (skatīt 3.7. tabulu):

1. Pēc kalibrēšanas taisnes vienādojuma $y=0,309x-0,007$ ($y=A$ un $x=\gamma$) aprēķina analizējamā šķīduma koncentrāciju, piemēram, ja $A=0,297$, tad $\gamma=0,9360$ mg/L.
2. Dzelzs masa pelnu šķīdumā

$$m_{Fe} = \gamma_{Fe} \cdot V_{kolbal} \cdot \left(\frac{V_{kolba2}}{V_{pipete}} \right) = 0,9360 \text{ mg/L} \cdot 0,025 \text{ L} \cdot \left(\frac{25 \text{ mL}}{1,5 \text{ mL}} \right) = 0,3900 \text{ mg}$$

3. Dzelzs masas daļa (µg/g) ķērpjos,

$$m_{Fe, \text{mg/kg}} = m_{Fe, \text{mg}} \cdot 1000 \text{ g} / m_{\text{iesvars}} = 0,3900 \text{ mg} \cdot 1000 \text{ g} / 0,6707 \text{ g} = 581,48 \text{ µg/g}$$

Dzelzs saturs ($\mu\text{g/g}$) ķērpjos dažādās augšanas vietās

Augšanas vieta		m_{iesvars} , g	A_{vid}	γ_{Fe} , mg/L	Atšķaidījums, mL	m_{Fe} ,mg, pelnu šķ.	W_{Fe} , $\mu\text{g/g}$	W_{Fe} , $\mu\text{g/g}$, vid \pm Sn
Pie jūras	Ventspils	0,6707	0,297	0,9360	25:1,5	0,3900	581,48	584 \pm 78
		0,7823	0,393	1,2463		0,5193	663,79	
		0,8683	0,335	1,0588		0,4412	508,09	
Uz koka	Sigulda	0,9098	0,226	0,7065	25:1,5	0,2944	323,57	346 \pm 36
		0,9406	0,278	0,8746		0,3644	387,43	
		0,9747	0,243	0,7615		0,3173	325,52	
	Olaines attīrīšanas iekārtas	1,5178	0,267	0,8390	25:1,5	0,3496	230,33	216 \pm 40
		1,1250	0,214	0,6677		0,2782	247,31	
		1,7861	0,235	0,7356		0,3065	171,61	
Mežā	Inčukalna gudrona dīķis	1,9372	0,445	1,4144	25:2	0,4420	228,16	228 \pm 21
		2,4189	0,504	1,6050		0,5016	207,36	
		1,9799	0,495	1,5760		0,4925	248,74	
	Sigulda	1,8100	0,585	1,8668	25:2	0,5834	322,31	313 \pm 24
		2,1407	0,709	2,2676		0,7086	331,03	
		2,1131	0,604	1,9282		0,6026	285,16	
	Olaines attīrīšanas iekārtas	0,9922	0,408	1,2948	25:2	0,4046	407,79	455 \pm 55
		1,1039	0,489	1,5566		0,4864	440,64	
		0,8344	0,433	1,3756		0,4299	515,18	
Pie ceļa	Vidzemes šoseja	1,8447	0,345	1,0911	25:2	0,3410	184,84	191 \pm 5
		2,5906	0,506	1,6115		0,5036	194,39	
		1,4238	0,279	0,8778		0,2743	192,67	

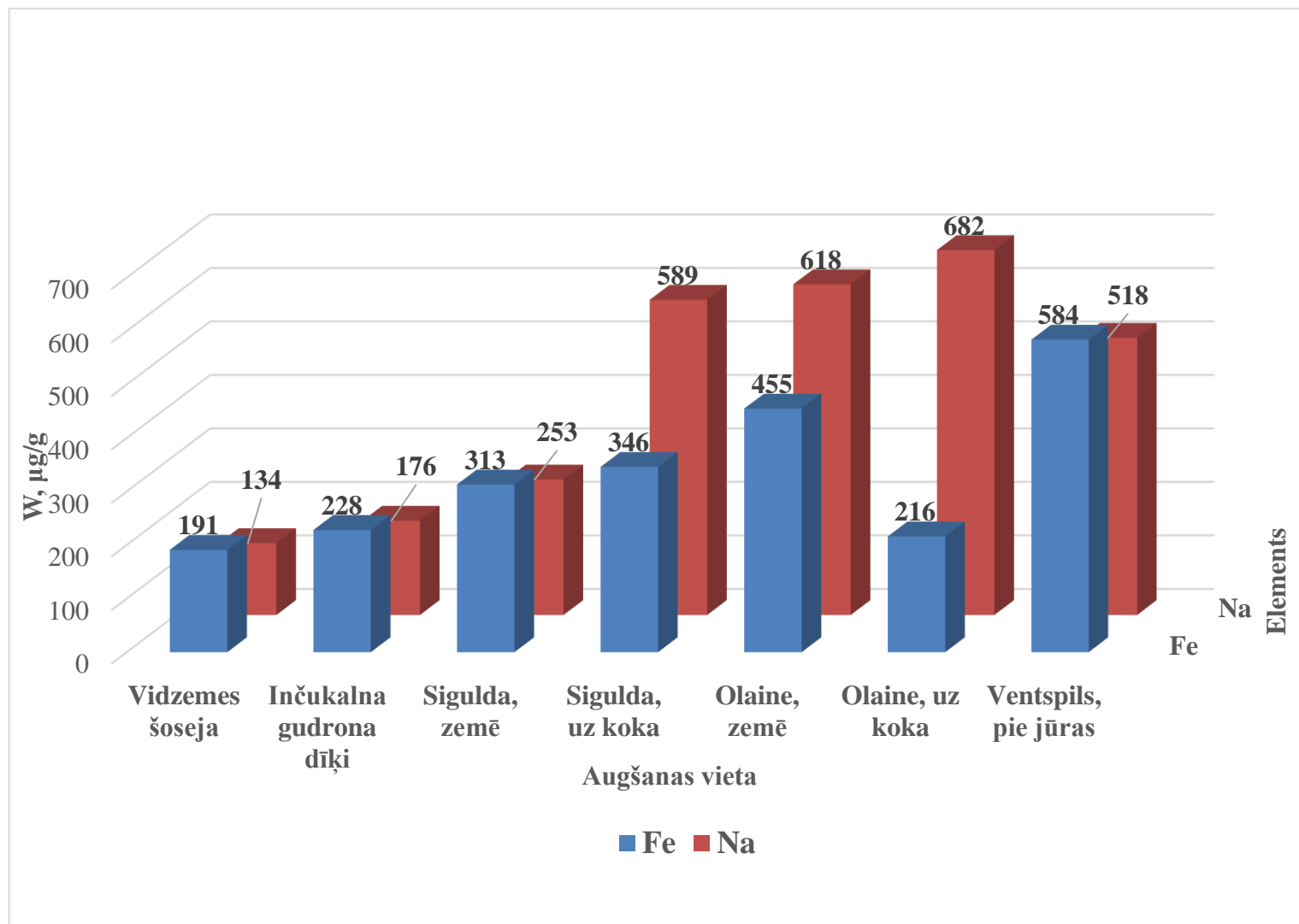
Iegūtie rezultāti apkopoti 3.5. attēlā.

Dzelzs saturs visvairāk ir paraugiem, kas ievākti Ventpilī pie jūras un Olainē pie attīrīšanas iekārtas zemē augušiem ķērpjiem (584 $\mu\text{g/g}$ un 455 $\mu\text{g/g}$).

Paraugiem, kas auguši uz koka vislielākais dzelzs saturs ir Siguldas novadā augušiem ķērpjiem, nevis Olainē augušiem, kā tas bija gaidāms (346 $\mu\text{g/g}$ un 216 $\mu\text{g/g}$).

Literatūras datus minētais dzelzs saturs analizētajām sugām (*Briežu kladīna* un *Pūslīšu hipogimnija*) ir no 442-1311 $\mu\text{g/g}$. Tas atkarīgs gan no augšanas vietas, gan no sugas. *Briežu kladīnai* dzelzs saturs ķērpjos ir minēts mazāks, nekā *puslīšu hipogimnijai*.

Iegūtie rezultāti dzelzs saturam ķērpjos ir no 191 - 455 $\mu\text{g/g}$ *Cladina rangiferina* un 216 – 584 $\mu\text{g/g}$ *Hypogymnia physodes*, 455 $\mu\text{g/g}$ *Evernia pruai*, 346 $\mu\text{g/g}$ *Xanthora parietina*.



3.5. att. Dzelzs un nātrija jonu saturs ($\mu\text{g/g}$) salīdzinājums ķērpjos dažādās augšanas vietās

3.6. Analizēto elementu koncentrāciju salīdzinājums dažādās ķērpju sugās un vietās

Iegūtie rezultāti dažādās ķērpju sugās. Ļoti piesārņotās vietās galvenokārt aug kreves ķērpji, bet lapu ķērpji aug ne tik piesārņotās vietās. Krūmu ķērpis aug tikai tur, kur gaiss ir vistīrākais [14]. Olainē zemē aug krūmu ķērpis *Evernia pruastri*, bet bakalaura darbā nav veikti pētījumi, kas dotu informāciju par gaisa kvalitāti tieši Olainē.

3.8. tabula

Noteikto elementu saturs ($\mu\text{g/g}$) salīdzinājums starp dažādām ķērpju sugām

Suga	Iedalījums	Cu	Zn	Mn	Cl	Na	Fe	Vieta
<i>Xanthora parietina</i>	lapu ķērpis	22±5	61±7	101±13	89±18	589±81	346±36	Sigulda, uz koka
<i>Evernia pruastri</i>	krūmu ķērpis	41±5	57±5	118±18	66±2	618±8	455±55	Olaine, zemē
<i>Hypogymnia physodes</i>	lapu ķērpis	15±4	30,1±1,8	59±9	285±15	518±42	584±78	Ventspils pie jūras
		27±7	34±9	34±3	117±22	682±138	216±40	Olaine, uz koka
<i>Cladina rangiferina</i>	krūmu ķērpis	11±2	12,0±1,2	28±7	23±6	-	-	Ventspils, mežā
		18±2	17±2	38±4	15±3	176±11	228±21	Inčukalna gudrona dīķi
		16±3	38±4	45±4	16,9±1,4	253±15	455±55	Sigulda, zemē
		20±5	21±5	16±2	17,1±1,4	134±39	191±5	Vidzemes šoseja
		15±4	12±3	17±3	111±30	-	-	Ventspils, pie ceļa

Salīdzinot iegūtos rezultātus starp ķērpju sugām, var secināt, ka krūmu ķērpjiem *Cladina rangiferina* jeb *Briežu kladīna* ir vismazākais vara ($11 - 20 \mu\text{g/g}$), cinka ($12 - 38 \mu\text{g/g}$), mangāna ($16 - 45 \mu\text{g/g}$), hlorīdjonu ($15 - 111 \mu\text{g/g}$), nātrija ($134 - 253 \mu\text{g/g}$) un arī dzelzs ($191 - 455 \mu\text{g/g}$) saturs. Šie ķērpji, kas tika analizēti šajā darbā auga mežā un pie ceļa.

Izstrādājot šo darbu var secināt, ka krūmu ķērpji *Evernia pruastri* jeb *Plūmju evernija* aug piesārņotā vietā, blakus Olaines attīrīšanas iekārtai. Gandrīz visi noteiktie elementi ir augstāki nekā citām sugām. Literatūras avotā minēts, ka šī suga ir mērena piesārņojuma ķērpis.

Suga *Xanthora parietina* jeb *dzeltenais sienaskērpis* ir lapu ķērpis, kas aug piesārņotā vidē. Šie ķērpji ir vieni no visnoturīgākajiem pret gaisa piesārņojumu. Šie ķērpji auga Siguldas novadā uz koka. Pēc iegūtajiem rezultātiem var secināt, ka šim paraugam ir augsts noteikto elementu saturs.

Pēc literatūras datiem *Hypogymnia physodes* jeb *pūslīšu hipogimnija* ir mērena piesārņojuma ķērpji [37].

Xanthora parietina (dzeltenais sienas ķērpis) ir augsta piesārņojuma ķērpji. Bakalaura darbam šīs sugas ķērpji tika ievākti Siguldas novadā no koka. Pēc vara un cinka koncentrācijas šajā ķērpju augšanas vietā ir zema līmeņa piesārņojums (skatīt 3.9. tabulu), bet pēc dzelzs koncentrācijas ļoti zema piesārņojuma vieta.

Salīdzinot iegūtos rezultātus (skatīt 3.8. tabulu) par vara, cinka un dzelzs koncentrāciju ķērpjos ar 3.9. tabulas datiem var secināt, ka:

1. Ventspilī (pie jūras, pie ceļa un mežā) gaisa piesārņojuma līmenis spriežot pēc Cu, Zn un Fe koncentrācijas ķērpjos ir ļoti zems.
2. Vidzemes šosejas un Inčukalna gudrona dīķa apkārtnē vadoties pēc Zn un Fe jonu koncentrācijas ķērpjos gaisa piesārņojums ir ļoti zems, bet pēc Cu jonu koncentrācijas ķērpjos - zems gaisa piesārņojuma līmenis.
3. Siguldas novadā ir zems gaisa piesārņojuma līmenis, uz to norāda Cu, Zn un Fe koncentrācijas gan uz koka, gan zemē augušos ķērpjos
4. Olaines attīrīšanas iekārtu apkārtnē, vērtējot Zn un Fe jonu koncentrācijas ķērpjos, gaisa piesārņojuma līmenis ir ļoti zems un zems, bet skatoties pēc Cu jonu koncentrācijas analizētajos ķērpjos gaisa piesārņojuma līmeni var raksturot kā augstu un ļoti augstu.

3.9. tabula

Elementu koncentrācija ($\mu\text{g/g}$) atkarībā no piesārņojuma līmeņa [15]

Gaisa piesārņojums	Pb	Cu	Cr	Zn	Fe	Ni	Cd	As
ļoti zems	<10	<9	<2	<35	<400	<1,5	<0,3	<0,4
zems	25	15	4	65	800	3,0	0,6	1,2
vidējs	55	25	6	95	1200	5,0	1,2	1,9
augsts	95	40	13	135	1600	7,0	2,1	2,5
ļoti augsts	>95	>40	>13	>135	>1600	>7	>2,1	>2,5

SECINĀJUMI

1. Ūdens saturu ķērpjos ietekmē laika apstākļi, bet tas nav atkarīgs no augšanas vietas.
2. Pelnu saturs ķērpjiem mainās no 2 % - 5,5 % mežā, uz koka un pie ceļa ievāktajiem paraugiem. Pie jūras ievāktajiem ķērpjiem pelnu saturs ir 27 %.
3. Pie Olaines attīrīšanas iekārtas zemē augušie ķērpji atšķiras no pārējiem ar augstu cinka ($57\pm 5 \mu\text{g/g}$), vara ($41\pm 5 \mu\text{g/g}$) un mangāna ($118\pm 18 \mu\text{g/g}$) saturu. Vara koncentrācija ķērpjos (*Evernia pruastris*) norāda uz augstu gaisa piesārņojuma līmeni.
4. Noteiktās Cu, Zn un Fe koncentrācijas analizētajos ķērpjos Ventpils apkārtnē, pie Vidzemes šosejas un Inčukalna gudrona dīķu apkārtnē norāda uz ļoti zemu un zemu gaisa piesārņojuma līmeni,
5. Pie jūras ievāktajiem ķērpjiem (*Hypogymnia Physodes*) ir augsts dzelzs ($584\pm 78 \mu\text{g/g}$), nātrijs ($518\pm 42 \mu\text{g/g}$) un hlorīdjonu saturs ($285\pm 15 \mu\text{g/g}$).
6. Novērojama tendence, ka ķērpjos uz koka stumbra 2-5 reizes lielāks hlorīdjonu saturs nekā zemē augušiem.
8. Krūmu ķērpju suga *Cladina rangiferina* jeb *briežu kladīna* atšķiras no pārējām ar vismazāko vara (11-20 $\mu\text{g/g}$), cinka (12-38 $\mu\text{g/g}$), mangāna (16-45 $\mu\text{g/g}$) un nātrijs (134-253 $\mu\text{g/g}$) jonu koncentrāciju.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

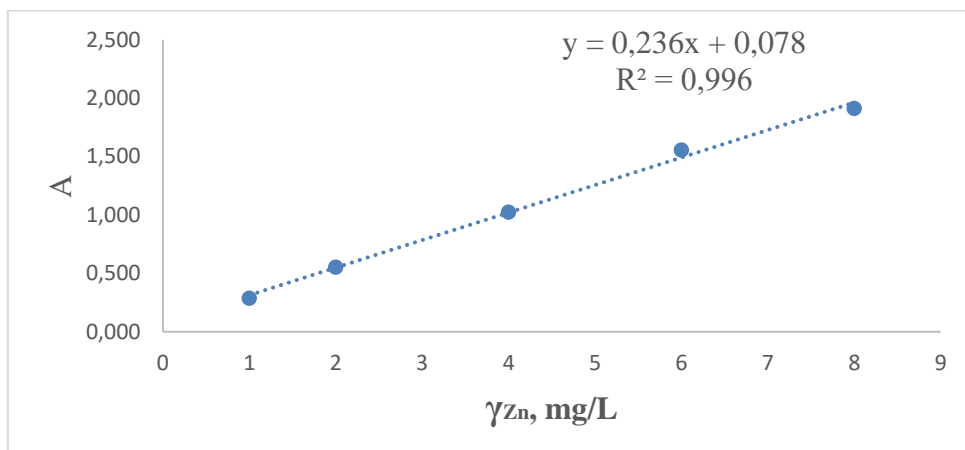
1. Ķērpji. A. Tereško. (skatīts 28.05.2017), <http://www.termorelax.com/web/?id=403490>
2. Laikraksts neatkarīgā rīta avīze. Entomologs Voldemārs Spunģis, (skatīts 24.04.2017). <http://nra.lv/latvija/92743-modusies-jau-pirmie-aukstumizturigie-kukaini.htm>
3. Laikraksts diena, Uzzini visu par ķērpjiem, E.Zirnis (skatīts 3.04.2017). <https://www.diena.lv/raksts/izklaide/cits/dienas-kerpju-gramatina.-uzzini-visu-par-kerpjiem-677520>
4. Rolands Meisejevs, Daugavpils Universitāte Dzīvības zinātņu un tehnoloģiju institūts. *Ķērpju indikatorsugu rokasgrāmata dabas pētniekiem*, 2016. gads
5. L. Paolia, c, A. Corsinib, V. Bigagli, J. Vanninib, C. Bruscolib, S. Loppia. *Environmental Pollution*, 70-75 lpp.
6. McGraw Hill Higher Education: Innovative Learning Solutions, (skatīts 8.05.2017). <http://highered.mheducation.com/olcweb/cgi/pluginpop.cgi?it=jpg::640::480::sites/dl/free/0073212040/63796/0544a1.jpg::Lichen%20morphology>
7. Studiju materiāli bioloģijas fakultātes studentiem (skatīts 11.10.2016). <http://priede.bf.lu.lv/grozs/DzivniekuFiziologijas/Cilveka%20anatomija/>
8. Alfons Piterāns. *Ķērpji. Latvijas ķērpju flora*.
9. Lauku ceļotājs raksts par ķērpjiem (skatīts 11.10.2016). http://www.celotajs.lv/CONT/PROF/TRAIN/DOC/LC_TAVA_6.12.2010/S.BERZINA_KERPJI.PDF
10. Latvijas Universitātes Bioloģijas fakultātes studiju materiāli (skatīts 11.10.2016) http://priede.bf.lu.lv/grozs/BotanikasEkologijas/Botanika%20un%20Latvijas%20flora/pirmais%20kurss/Kerpji_2014.pdf
11. Maya Nifontova *Bioaccumulation of radionuclides in lichens and mosses*, 323. lpp
12. A. Āboliņa, A. Piterāns, B. Bambi *Latvijas ķērpji un sūnas*, 2015. gads 10-12lpp
13. E Vimba, A Piterāns, I Avota. *Fungi and lichens in the Baltic region*. 1996. gads. 70 lpp-83lpp
14. Ķērpji kā gaisa tīrības bioindikatoru, sabiedriskā monitoringa rokasgrāmata http://www.daba.gov.lv/upload/File/DOC/SabM_R_03_Kerpji-GaisaKvalitate.pdf (skatīts 26.10.2016)
15. L. Paolia, c, A. Corsinib, V. Bigagli, J. Vanninib, C. Bruscolib, S. Loppia. *Environmental Pollution*, 70-75 lpp.
16. Davies un NOTCUTT, Bargagli un Barghigiani, Bargagli, Grangeon, Loppi un Bonini, *Ikingura Journal of Environmental Management* 2006. gads, 207-213 lpp.

17. A. Piterāns *Vai pazīstam ķērpjus* 1986. gads.
18. E. Jansons *Analītiskās ķīmijas teorētiskie pamati*, 2006. gads, 13-15 lpp.
19. Biren Shah, A. K. Seth, *Phytochemistry*. trešais izdevums, 1980. gads, 467-469 lpp.
20. A. Orange, P. W. James, F. J. White *Microchemical methods for the identification of lichens*, 2001. gads, 5-15 lpp.
21. M.E Conti, G. *Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment – a review*, M.E.Conti, G. Cecchetti, 471-492 lpp.
22. Jens Søndergaard, , Lis Bach, Gert Asmund, *Chemosphere - Global Change Science*; 2549–2556 lpp.
23. Iskandar I.K., Selim H. M. Lewis Publishers: Chelsea, *Engineering aspects of metal – waste management*, Chelsea, 1992; 167 lpp.
24. Sarah Komatya, c, Marine Letertrea, c, Huyen Duong Dang, *Talanta*, 2016. gads, 525–530 lpp.
25. Somenath Mitra ed., *Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry : Chemical analysis*. Interscience, 2003. gads, 480 lpp.
26. Busch K. W.; Busch M. A. *Multielement detection systems for spectrochemical analysis*. Texas, Waco: Departament of Chemistry, Baylor University, 1990. gads, 107. lpp.
27. Broekaert J. A. C., *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*, Federal Republic of Germany, Weinheim, 2002. gads, 364 lpp.
28. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 755-758 lpp, Fátima R. Moreiraa, , , Renato M. Borgesb, Rosália M. Oliveirab
29. Daniel C. Harris, *Exploring Chemical Analysis*, 1996. gads.
30. Michael J. Taras ; Arnold E; Greenberg A.O. , *Standard methods : For the examination of water and wastewater*, 13th ed., Washington : American Public Health Association, , 1971. gads
31. Matiseks R; Šnēpels F. M.; Šteinere Ģ. *Pārtikas analītiskā ķīmija*; Rīga, 1998. gads
32. Chemistry Libre Texts, Potentiometric Methods, (skatīts 2.05.2017.), <https://chem.libretexts.org/>
33. Bunka, M. Dažu analītisko metožu lietošanas iespējas jonu šķīdumu analīzē. Maģistra darbs, Rīga, 2008.
34. Olaines novada mājas lapa. Olaines pagasta teritorijas attīstības programma. http://www.olaine.lv/uploads/filedir/Images/Attistiba/attistiba_pagasts.pdf
35. Latvijas vides, ģeoloģijas un meteoroloģijas centrs. <https://meteo.lv/lapas/laboratorija/laboratorija?id=1509&nid=324> (skatīts 8.05.2017)

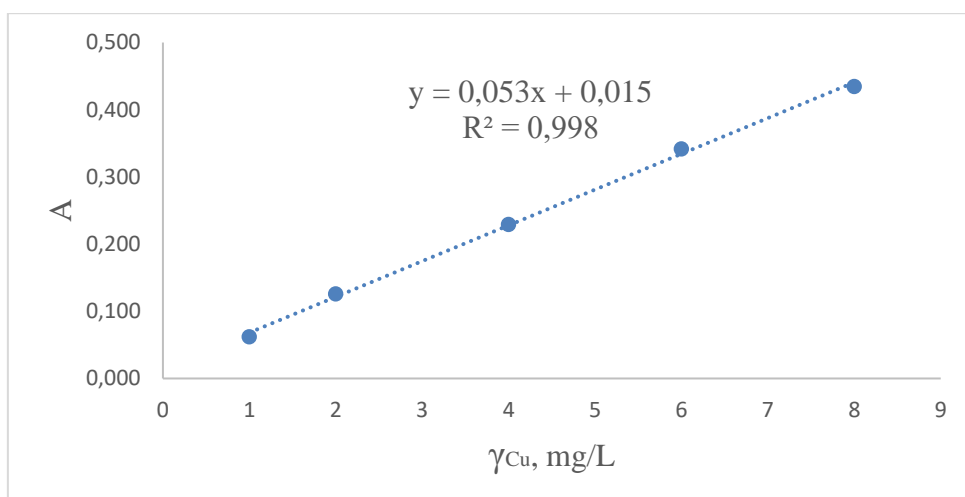
36. Romain Darnajoux, François Lutzonib, Jolanta Miadlikowskab, Jean-Philippe Bellengera, *Science of The Total Environment*; Romain Darnajoux, François Lutzonib, Jolanta Miadlikowskab, Jean-Philippe Bellengera, 2015. gads, 1-7 lpp.
37. A. Piterāna ķērpju apraksti un atlase. (skatīts 8.05.2017)
<http://latvijas.daba.lv/scripts/atteli/albums.cgi?d=augi&k=Kerpji/&t=1>

PIELIKUMS

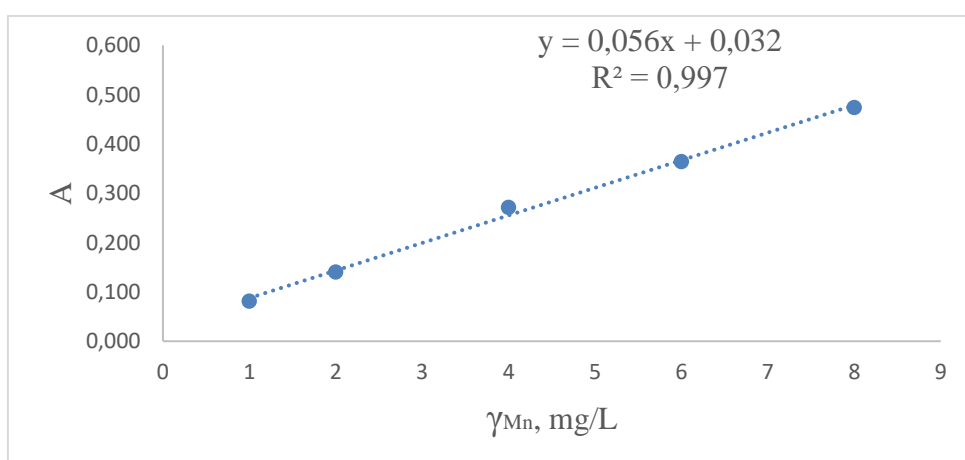
1. pielikums



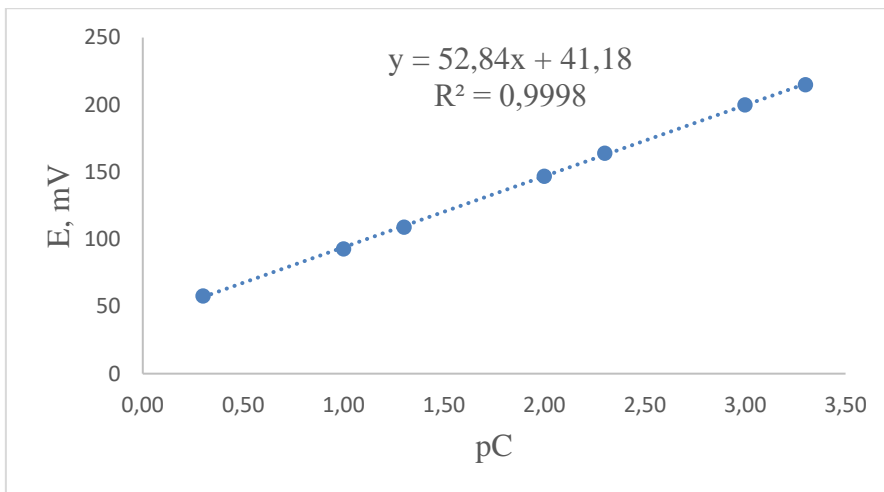
1. att. Kalibrēšanas grafiks cinka atomabsorbciometriskai noteikšanai



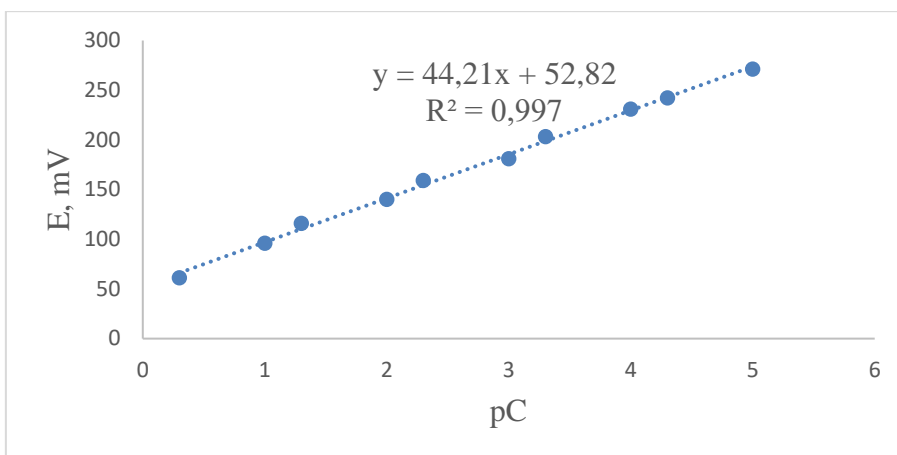
2. att. Kalibrēšanas grafiks vara atomabsorbciometriskai noteikšanai



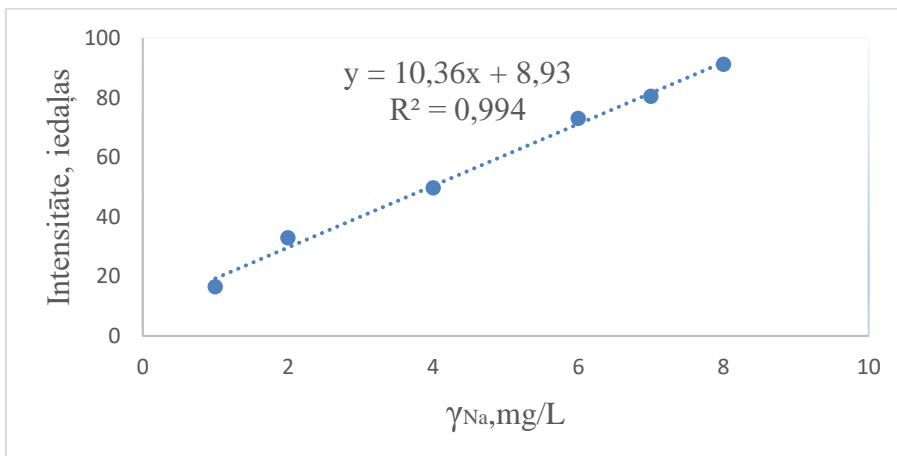
3. att. Kalibrēšanas grafiks mangāna atomabsorbciometriskai noteikšanai



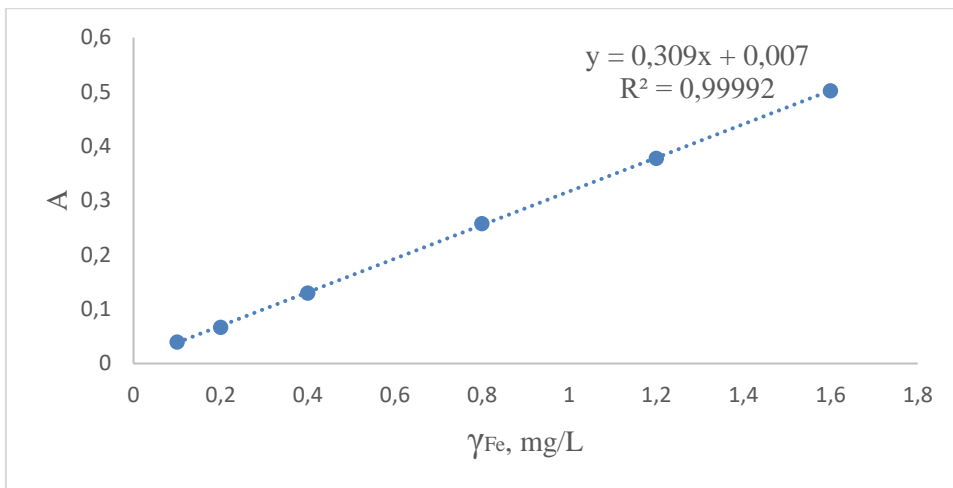
4. att. Kalibrēšanas grafiks hlorīdjonu jonometriskai noteikšanai (2016.gada paraugiem)



5. att. Kalibrēšanas grafiks hlorīdjonu jonometriskai noteikšanai (2017.gada paraugiem)



6. att. Kalibrēšanas grafiks nātrija jonu noteikšanai ar liesmas fotometru



7. att. Kalibrēšanas grafiks Fe(III) jonu fotometriskai noteikšanai ar sulfosalicilskābi

Bakalaura darbs “ĶĒRPJU ĶĪMISKĀ SASTĀVA IZVĒRTĒJUMS ATKARĪBĀ NO
AUGŠANAS VIETAS” izstrādāts LU Dabaszinātņu akadēmiskajā centrā.

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

Autore: _____ Baiba Gukālova
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītāja: lekt. ķīm. maģ. Zenta Balcerbule: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Recenzente: pētniece, ķīm. maģ., Lauma Buša: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: _____ (datums)

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

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

_____ protokols Nr. _____ (ieraksta sekretārs)
(datums) (protokola Nr.)

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