

LATVIJAS UNIVERSITĀTE  
ĢEOGRĀFIJAS UN ZEMES ZINĀTŅU FAKULTĀTE  
VIDES ZINĀTNES NODAĻA

**SAPROPEĻA EKSTRAKTVIELU ĪPAŠĪBAS UN TO IZMANTOŠANAS  
RISINĀJUMI**

MAĢISTRA DARBS

Autors: **Līga Rūtiņa**

Stud. apl. nr. lr09104

Darba vadītājs:

*profesors, Dr. habil. chem. Māris Kļaviņš*

Konsultante:

*Mg.dab.zin. Karina Stankeviča*

RĪGA 2014

## ANOTĀCIJA

Sapropēja resursu efektīva un ekonomiski pamatota izmantošana ir būtiska problēma, tāpēc kā maģistra darba mērķis tika izvirzīts izpētīt sapropēja ekstraktvielu īpašības (humusvielas, ogļhidrāti un polifenoli), un izstrādāt to optimālo iegūšanas metodiku. Maģistra darbā veikta ekstraktvielu, to iznākumu paaugstināšanas iespēju izpēte, izmantojot dažādus ekstrahētus un ekstrakcijas metodes. Noteikta sapropēja ekstraktu antiradikālā aktivitāte. Kā inovatīvs risinājums attīstīta humusvielu ekstrakcija, izmantojot koksnes pelnus. Izvērtēts iespējamais sapropēja pielietojums bioloģiskajā lauksaimniecībā. Rezultāti parādīja: iespējams būtiski uzlabot ekstrakcijas iznākumu, optimizējot metodi; koksnes pelni uzskatāmi par perspektīvu ekstrahentu.

Darba apjoms - 92 lapaspuses. Tekstā ir 47 attēli un 10 tabulas.

Atslēgas vārdi: *sapropelis, gitija, ezeri, organiskais materiāls, humusvielas*

## ANNOTATION

Resource-efficient and economically viable use of sapropel is a significant problem, therefore the goal of master thesis is to investigate the properties of sapropel extracts (humic substances, carbohydrates and polyphenols), and to develop the optimal extraction method. Extraction methods and different extrahents to increase the yield of extraction were investigated during the research. The antiradical activity of sapropel extracts was determined as well. The extraction of humic substances by wood ash as an innovative approach was applied. The use of sapropel in organic farming was discussed. The results showed: it is possible to improve significantly the outcome of extraction by the optimization of method; wood ashes can be considered as promising extrahents.

The amount of work is 92 pages. The text contains 47 pictures, 10 tables.

Key words: *sapropel, gyttja, lakes, organic matter, humic substances*

## SATURS

IEVADS .....	5
1. LITERATŪRAS APSKATS.....	7
1.1. Ezeru nogulumu vispārējais raksturojums.....	7
1.1.1. Ezera nogulumu uzkrāšanās process un to ietekmējošie faktori.....	7
1.1.2. Biogēno nogulumu raksturošanai izmantotie termini.....	9
1.1.3. Ezera nogulumu klasifikācijas.....	12
1.2. Sapropēja sastāvs.....	15
1.2.1. Minerālvielas (pelni) .....	16
1.2.2. Organiskās vielas .....	17
1.3. Sapropēja īpašības .....	20
1.4. Sapropēja resursi, to ieguve pasaulē un Latvijā .....	21
1.5. Sapropēja izmantošanas iespējas.....	24
1.5.1. Sapropēja izmantošana lauksaimniecībā .....	25
1.5.2. Sapropēja izmantošana medicīnā.....	27
1.5.3. Sapropēja izmantošana ķīmiskajā rūpniecībā un būvniecībā.....	27
1.5.4. Sapropēja izmantošana enerģētikā.....	29
2. MATERIĀLI UN METODES .....	31
2.1. Paraugu ievākšanas vietas .....	31
2.2. Lauku darbu metodes .....	35
2.3. Laboratorijas analīzes metodes.....	36
2.3.1. Bioloģiskā sastāva noteikšana.....	37
2.3.2. Mitruma noteikšana.....	37
2.3.3. Karsēšanas zudumu noteikšana (LOI – loss on ignition method).....	37
2.3.4. Sapropēja dispersiju stabilitātes noteikšana .....	38
2.3.5. Koksnes pelnu un to ekstraktu izpēte .....	38
2.3.6. Humusvielu izdalīšana un daudzuma noteikšana .....	39
2.3.7. Furjē transformācijas infrasarkanā spektru uzņemšana .....	42
2.3.8. Elementsastāva noteikšana.....	42
2.3.9. Metālu saturs noteikšana .....	43
2.3.10. Etanola ekstraktu sagatavošana un ekstrakcijas apstākļu optimizācija.....	43
2.3.11. Polifēnolu saturs noteikšana sapropēja ekstraktos .....	43
2.3.12. Antiradikālās aktivitātes noteikšana sapropēja ekstraktos.....	44
2.3.13. Ogļhidrātu saturs noteikšana sapropēja ekstraktos .....	45
2.4. Datu apstrādes metodes .....	45
3. REZULTĀTI UN TO APSPRIEŠANA .....	46
3.1. Izmantoto paraugu apraksts.....	46
3.2. Humusvielu ekstrakcija.....	47
3.2.1. Ekstrahentu ietekme uz humusvielu ekstrakcijas iznākumu.....	48
3.2.2. Koksnes pelnu šķīdumi kā ekstrahenti.....	51
3.2.3. Ekstrakcijas metožu ietekme uz izdalīto humusvielu daudzumu.....	55
3.2.4. Oksidētāju un kompleksveidotāju ietekme uz ekstrakcijas iznākumu .....	56
3.3. Sapropēja humusvielu raksturojums.....	60
3.3.1. Sapropēja, tā humusvielu elementsastāvs.....	61
3.3.2. Sapropēja humīnskābju Furjē transformācijas infrasarkanie spektri (FTIS).....	63
3.4. Sapropēja bioloģiskā aktivitāte.....	67
3.4.1. Polifēnolu saturs un paraugu antiradikālā aktivitāte .....	68
3.4.2. Ogļhidrāti .....	70
3.5. Sapropēja iespējamais pielietojums lauksaimniecībā .....	71
SECINĀJUMI .....	75
IZMANTOTĀ LITERATŪRA .....	77
PIELIKUMI .....	86

## IEVADS

Latvijas ģeogrāfiskais novietojums un klimatiskie apstākļi ir labvēlīgi organisko vielu bagāto ezeru nogulumu sapropeļa akumulācijai - gandrīz katrā ezerā un trešdaļā purvu zem kūdras slāņa ir sapropeļa nogulumu, tomēr detāli ir izpētīti tikai 370 ezeru, kuru sapropeļa krājumu apjoms ir novērtēts kā 273 milj. m<sup>3</sup>. Ezeru izpētes rezultāti ļauj prognozēt, ka kopumā Latvijas sapropeļa resursi ezeros ir lielāki par 700 – 800 milj. m<sup>3</sup> (Segliņš u.c., 2013).

Ezeri ir nozīmīga Latvijas bagātība. Tie ir nozīmīgs saldūdens resurss, kam ir būtiska nozīme zivsaimniecībā, medniecībā, ūdens sportā, kā arī tūrismā un rekreācijā. Tāpat sapropelis ir vērtīgs produkts, kam ir daudz dažādu pielietojumu – augsnes ielabošana, piedeva dzīvnieku barībai, izejviela ķīmiskajā, būvniecības industrijā, kā arī to ir iespējams izmantot medicīniskajā aprūpē (dubļu vannas, ārstnieciskās ziepes). Tā kā sapropeļa ieguve uzskatāma ne tikai kā vērtīga resursa ieguve, bet arī iespēja uzlabot ezeru ekoloģisko stāvokli, sapropeļa izpēte uzskatāma par prioritāru uzdevumu.

Latvijā sapropelis tiek klasificēts kā „izmantojams, daļēji atjaunojams resurss - tā izmantošanu var uzsākt uzreiz, tas ir pietiekoši izpētīts un apzināts” (Valsts ģeoloģijas..., 1996), taču realitātē trūkst praktisku zināšanu par efektīvāko un ekonomiski pamatotāko sapropeļa pielietošanas jomu, ko daļēji nosaka tā sastāva, ķīmisko un fizikālo īpašību mainība apkārtējās vides faktoru iedarbībā.

Apzinoties sapropeļa resursu potenciālu, Latvijā pēc ilgstoša pārtraukuma 2009. gadā tika atsākta sapropeļa ieguve. 2012. gadā tika iegūtas 50 tonnas sapropeļa mēslojuma ražošanas vajadzībām (LVĢMC, 2013), tomēr, lai gan notiek resursa ieguve, kā minēts iepriekš, bieži trūkst zināšanu par labāko tā pielietojuma veidu. Laikā, kad ir svarīgi esošos resursus izmantot ilgtspējīgi, pētījumi par sapropeļa īpašībām nodrošinātu efektīvāku to izmantošanu, sekmējot produktu ar augstu pievienoto vērtību radīšanu.

Maģistra **darba mērķis** ir izpētīt dažādu tipa sapropeļa ekstraktvielu īpašības, kā arī to optimālo iegūšanas metodiku, tādejādi veicinot efektīvāku sapropeļa izmantošanu

Maģistra darba mērķa sasniegšanai tika izvirzīti šādi **uzdevumi**:

- ievākt dažāda sapropeļa tipu paraugus tālākām analīzēm;
- noteikt sapropeļa pamatīpašības;
- veikt sapropeļa humusvielu izdalīšanu ar dažādām metodēm, to tālāku analīzi;
- noteikt sapropeļa ekstraktu polifenolu, ogļhidrātu saturu, antiradikālo aktivitāti.

Darbs sastāv no ievada, literatūras apskata (5apakšnodaļas), materiālu un metožu nodaļas (4 apakšnodaļas), rezultātu un to apspriešanas nodaļas (5 nodaļas) un izmantotās literatūras saraksta.

Maģistra darbā ir 5 pielikumi, 47 attēli un 10 tabulas.

Par pētījuma rezultātiem ziņots:

- Stankeviča, K., Burlakovs, J., **Rutina, L.** un Klavins, M., 2014. Multi Proxy Chemical Properties of Freshwater Sapropel. Soils. European Geosciences Union General Assembly 2014. Vienna, Austria.
- Stankeviča, K., Obuka, V., **Rūtina, L.** un Kļaviņš, M., 2014. Ūdenstilpju izmantošanas vides ekonomiskie aspekti Pilveļu ezera piemērā. *Latvijas Universitātes 72. zinātniskā konference Ģeogrāfija. Ģeoloģija. Vides zinātne. Referātu tēzes.* Rīga, LU Akadēmiskais apgāds, 481. – 483.
- Rūtina, L.**, Stankeviča, K. un Kļaviņš, M., 2013. Humic substances from sapropel and possibilities to use them as fertilizer. *Starptautiska konference „Peat and humic substances and their application”*, Latvija, Rīga, 10 – 12 oktobris.
- Stankeviča, K., **Rūtina, L.**, Kļaviņš, M. un Ceriņa, A., 2013. Karbonātiskā sapropēļa veidošanās, īpašības un izmantošanas iespējas. *Latvijas Universitātes 71. zinātniskā konference Ģeogrāfija. Ģeoloģija. Vides zinātne. Referātu tēzes.* Rīga, LU Akadēmiskais apgāds, 472 – 473
- Rūtina, L.**, Stankeviča, K. un Kļaviņš, M., 2013. Humusvielu saturs mainība Latvijas ezeru sapropelī. *Latvijas Universitātes 71. zinātniskā konference. Ģeogrāfija. Ģeoloģija. Vides zinātne. Referātu tēzes.* Rīga, LU Akadēmiskais apgāds, 469.-470.
- Stankeviča, K., **Rūtina, L.** un Kļaviņš, M., 2012. Metālu saturs Latvijas ezeru sapropelī. *Latvijas Universitātes 70. zinātniskā konference. Ģeogrāfija, Ģeoloģija, Vides zinātne. Referātu tēzes.* Rīga, LU Akadēmiskais apgāds, 378.-379.
- Stankeviča, K., **Rūtina, L.** un Kļaviņš, M., 2012. Sapropēļa praktiskās izmantošanas iespējas. *Latvijas Universitātes 70. zinātniskā konference. Ģeogrāfija, Ģeoloģija, Vides zinātne. Referātu tēzes.* Rīga, LU Akadēmiskais apgāds, 379.-380.

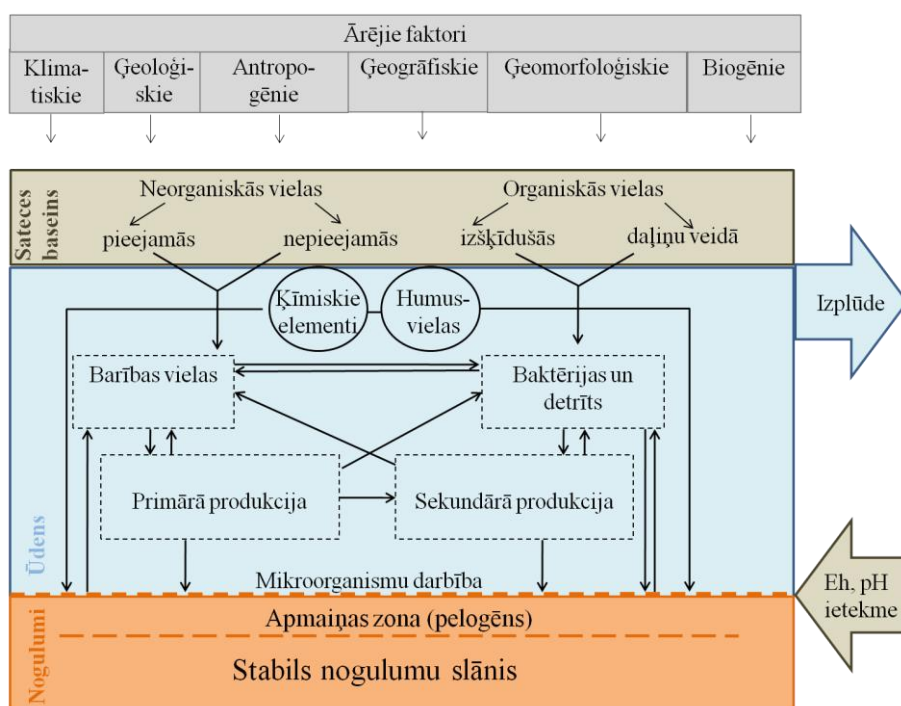
Kā arī rezultāti publicēti:

- Rūtina, L.**, Ceriņa, A., Stankeviča, K. un Kļaviņš, M., 2012. Character of paleovegetation change in lakes Pilcines, Pilveļu and Padēlis. *Acta Biologica Universitatis Daugavpiliensis, supplement 3*, 94-107.
- Stankeviča, K., Kļaviņš, M., **Rūtina, L.** un Ceriņa, A., 2012. Lake Sapropel: a Valuable Resource and Indicator of Lake Development. *Advances in Environment, Computational Chemistry & Bioscience*, 247-252.
- Stankeviča K., Kļaviņš M. un **Rūtina, L.**, 2012. Accumulation of Metals in Sapropel. *RTU zinātniskie raksti, Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, 1(26), 99-105.
- Stankeviča K., Kļaviņš M. un **Rūtina, L.**, 2012. A comparative study of low moor and sapropel properties. *Extended Abstracts of the 14th International Peat Congress*, Zviedrija, Stokholma, 6-11.

# 1. LITERATŪRAS APSKATS

## 1.1. Ezeru nogulumu vispārējais raksturojums

Ezeri uzskatāmi par sarežģītām, atvērtām sistēmām (Drzymulska et al., 2013), tāpēc sedimentācijas procesu un tā rezultātā radušos ezeru nogulumus ietekmē gan pašā ezerā, gan tā sateces baseinā notiekoši iekšējie un ārējie faktori – fizikālie, ķīmiskie un bioloģiskie (*1. 1. attēls*). Šos procesus kontrolē kompleksa mijiedarbība starp klimatiskajiem, hidroloģiskajiem, bioloģiskajiem, ģeomorfoloģiskajiem, ģeoloģiskajiem un antropogēnajiem faktoriem (Gilbert, 2005).



*1.1.attēls. Sedimentācijas procesa principālā shēma ezeros* (Izstrādājusi autore, izmantojot Tundisi et al., 2012).

### 1.1.1. Eзера nogulumu uzkrāšanās process un to ietekmējošie faktori

Sedimentācijas ātrums var variēt plašā diapazonā (~0,03 – 1cm/gadā). To nosaka daudzi faktori: gadalaiks, no sauszemes ienestā materiāla daudzums, ezerā mītošo organismu bioloģiskā produktivitāte un ķīmiskās sedimentācijas intensitāte (Bamberg, 1993; Kaķītis, 1999). Nozīmīgs sedimentācijas ātruma pieaugums var rasties, ja sateces baseinā tiek izcirsti meži vai notiek intensīva lauksaimnieciskā darbība (Schaf et al., 2010). Tāpat sedimentācijas ātrums var mainīties viena ezera mērogā – upju ieplūdes vietās un tuvu krastam nogulumu akumulācijas ātrums var būt 5-10 reižu lielāks. Piemēram, oligotrofā saldūdens ezerā vidējais sedimentācijas ātrums ir 0,3mm gadā, tomēr šo lielumu ietekmē klimata mainība, termālie apstākļi ezerā, ūdens ķīmiskais sastāvs, bioloģiskā produktivitāte un ezera topogrāfija. Parasti

ezeru dziļākajās daļās sedimentācijas ātrums ir <0,5mm gadā. Eitrofos ezeros tas var sasniegt vairāk nekā 10mm gadā (Horie, 1978).

Sedimentācijas procesus ievērojami ietekmē temperatūra, nokrišņu daudzums, vēja virziens un citi klimatiskie faktori. Pamatojoties uz to, ka klimatiskie apstākļi ir viens no galvenajiem sedimentācijas procesus noteicošajiem faktoriem, krievu sedimentologs N. Strahovs ir izdalījis arīdo, humīdo un glaciālo sedimentoģenēzes tipu. Bez tam ir izdalīts arī vulkanogēno nogulu un okeāniskais sedimentoģenēzes tips, kurus klimats neietekmē (Wetzel, 2001).

Ezera **ūdens bilance** uzskatāma par nozīmīgu sedimentāciju ietekmējošu faktoru. Pavasara un rudens palu laikā ar ieplūstošajiem sniega kušanas ūdeņiem ezerā var tik ienests liels minerālo daļiņu apjoms, kas akumulējas ezerdobes pamatnē. Nozīmīgs daudzums papildus materiāla tiek ienests arī ar ezerā ieplūstošajām upēm (Gilbert, 2005). Arī **ezera ūdens līmenis** ietekmē sedimentācijas procesu, īpaši pārpurvojušos krastu tuvumā. Ūdens līmenim pazeminoties, akumulētais nogulumu apjoms samazinās, bet attiecīgi, līmenim paceļoties, uzkrātais sedimentu daudzums palielinās. Augsta ūdens līmeņa gadījumā ezera pamatnē uzkrājas lielāks daudzums minerālo vielu, kas saistīts ar krasta eroziju. Šo parametru relatīvi lielākā laika skalā būtiski ietekmē klimata pārmaiņas – tās nosaka nokrišņu daudzumu, iztvaikošanas apjomu, iežu dēdēšanas intensitāti, kā arī augsnes un veģetāciju sateces baseinā. Tāpat par nozīmīgām tiek uzskatītas gruntsūdeņa līmeņa izmaiņas. Tās ietekmē ezeru nogulumu akumulāciju, apjomu un izkliedi, kā arī ķīmisko sastāvu (Reineck and Singh, 1980; Drzymulska et al., 2013).

Elementi, kas veido ezera ūdens sistēmas bilanci, nosaka **ūdens uzturēšanās ilgumu** ezerā – vidējo laiku starp ūdens ieteci ezerā ar noteci, gruntsūdeņiem vai nokrišņiem un laiku, kad ūdens izplūst vai iztvaiko no ezera. Šis lielums var variēt no dažām dienām līdz vairākiem gadsimtiem lielos ezeros ar vāju noteci. Jo lielāks ir ūdens aiztures laiks, jo lielāka ir varbūtība, ka ūdens masā esošās daļiņas nogulsnēsies ezerdobes pamatnē pirms tiks iznestas ārā no ezera sistēmas. Kopumā ir noskaidrots, ka ezeros, kuros ūdens aiztures laiks ir 0,1 gads, akumulējas 80 - 95% ienesto daļiņu, kamēr ezeros, kuros ūdens aiztures laiks ir 1 gads, tiek akumulētas >95% no ienestajām daļiņām (Gilbert, 2005).

Būtisku ietekmi uz sedimentācijas procesu var radīt arī **vēja darbība**. Lai gan visbūtiskākā ietekme vēja enerģijai ir tieši uz ezeru piekrastes teritoriju, tā ietekmē nogulumu akumulācijas procesu visā ūdenstilpē, veicinot ūdens masu cirkulāciju. Tiek lietots termins „viļņa bāze”, ar ko apzīmē dziļumu, kādā vēja radītie viļņi spēj ietekmēt nogulumus. Tā lielumu vispārīgā veidā var raksturot kā ceturto daļu no viļņa garuma, bet kā funkciju to

izsakano vēja ieskrējiena distances un ātruma. Lielos ezeros, kur vēja ieskrējiena distance var būt līdz pat 100 km, vētras apstākļos viļņa bāze var sasniegt 40m. Šādos apstākļos smalkā nogulumu frakcija tiek atsijāta un transportēta uz dziļāku ezera vietu, kur notiek tās redeponēšana. Vēja darbība nosaka to, ka dažādās ezera vietās ir atšķirīgs akumulētais nogulumu daudzums (Gilbert, 2005). Zinātnieki H. Simons un J.A. Dearing pierādīja, ka vēja darbībai ir būtiska ietekme uz nogulumu veidošanās procesu arī seklos ezeros (Dearing and Foster, 2003).

Vairākos zinātnieku darbos ir uzsvērts, ka sedimentācijas procesā nozīmīga loma ir arī ezera **termiskajam režīmam** (Gilbert, 2005; Reineck and Singh, 1980; Drzymulska et al., 2013; Dearing and Foster, 2003). Saldūdens biogēno nogulumu akumulēšanās tāpat kā jūras vidē visintensīvāk notiek anoksiskos apstākļos (bezskābekļa vidē), augsta sāļuma, strauja organiskā materiāla ienešanas vai rašanās apstākļos. Tādus apstākļus ezerā var radīt gan termiskais režīms, gan ezerā notiekošie bioloģiskie un fizikāli-ķīmiskie procesi (Schnurrenberger, 2003).

Termāli stratificētu ezeru ūdens masā izdala 3 slāņus:

- augšējais, siltais, ar O<sub>2</sub> bagātais slānis - epilimnijs;
- pārejas slānis – metalimnijs. Tā ietvaros izdala termoklīnu - zona, kurā ūdens temperatūralēcienuveidāsamazinās, pieaugot dziļumam;;
- apakšējais, aukstais, bieži bezskābekļa slānis – hipolimnijs (Wetzel, 2001).

Laikapstākļu maiņas dēļ izzūd termoklīna slānim, notiek ūdens masu apmaiņa, kā rezultātā tiek iespaidota daļiņu izgulsnēšanās ezera dibenā. Sekli ezeri, kuros vasaras laikā ūdens sasilst visa slāņa dziļumā termoklīns neveidojas. Vēja darbība, termoklīns un stāvākas krasta nogāzes ezera attīstības sākuma stadijā varēja noteikt to, ka aktīvāka sedimentu uzkrāšanās bija tieši dziļākajās ezera daļās (Dearing and Foster, 2003).

Augi un dzīvnieki ne tikai producē lielu daļu nogulumu izejmateriāla, bet arī ietekmē sedimentācijas procesu, stabilizējot organisko materiālu. Dzīvo organismu iedarbībā notiek – sedimentu homogenizācija (padara viendabīgu, izjauc slāņojumu), to erozija, kā arī vairāku sedimentācijas un pēc sedimentācijas ķīmisko procesu regulēšana. Arī ūdens ķīmiskais sastāvs ietekmē nogulu veidošanos. Šis lielums ir atkarīgs no temperatūras, organismu aktivitātes, ielūstošo ūdeņu sastāva, kā arī no izolācijas vai saistības ar Pasaules okeānu. Visdaudzveidīgākais sāļu sastāvs ir kontinentāliem ezeriem (Wetzel, 2001).

### ***1.1.2. Biogēno nogulumu raksturošanai izmantotie termini***

Biežāk lietotie termini organogēno (biogēno) ezeru nogulumu apzīmēšanai ir „**gitija**” (angl. *gyttja*) un „**sapropelis**” (angl. *sapropel*). Termins „sapropelis” cēlies no grieķu valodas

un nozīmē sapuvušas dūņas (*saprós* – sapuvis un *pelós* – dūņas, dubļi), savukārt vārds „gitija” cēlies no zviedru valodas un nozīmē dubļi, dūņas (Топачевский, 2011; Lachacz et al., 2009).

Bieži vien autoru izvēle terminu pielietojumā balstās uz zinātnes nozari, kuru tie pārstāv (ģeoloģija, augsnes zinātne, limnoloģija u.c.), kā arī to dzīves vai darbavietas valstī pieņemtajiem apzīmējumiem. Piemēram, Skandināvijas valstīs un Turcijā ir izplatīts termins „gitija”, kamēr vārdu „sapropelis” vairāk lieto Krievijā, Baltkrievijā, Ukrainā, Lietuvā, ASV, kā arī Latvijā. Tomēr jāatzīmē, ka lietojot vienu vai otru terminu bieži ar to netiek saprasti viena un tā paša veida nogulumi (*1.1. tabula*, *1.2. tabula*). Daži autori uzskata, ka abi termini būtu lietojami kā sinonīmi (Gružāns, 1958; Bamberg, 1993).

*1.1. tabula.*

### Termina „sapropelis” skaidrojumi

Gads	Autors	Definīcija	Atsauce
1901	P. Lauterborns	Ezeru nogulumi ar sērūdeņraža smaržu	Топачевский, 2011*
1908	H. Potnjē	Zilganmelni nogulumi, kas satur H <sub>2</sub> S un CH <sub>4</sub> un veidojušies stipri anaerobos apstākļos.	Hansen, 1959*
1997	A.P. Keršavs	Ezeru nogulumi, kas satur 15 – 90% organiskā materiāla un uzkrājas anaerobos apstākļos.	Kershaw, 1977
1988	J.A. Kats	Nogulumi, kas veidojas anaerobos apstākļos un ir autohtonas izcelsmes ar amorfu struktūru.	Catt, 1988
2003	D. Ščurenbergs	Dūņas vai nogulsnes, kuras organiskais materiāls sastāv vismaz no 50 % amorfā vai ļoti smalki sadalījušās organiskā materiāla (<0,1 mm). Organiskā materiāla izcelsme var būt no aļģu, baktēriju vai augstāko sauszemes un ūdensaugu atliekām.	Schurrenberger et al., 2003
2004	B. Kurzo	Ezeru nogulumi, kas satur vairāk par 15 % organisko vielu. Veidojas saldūdens baseinā, uzkrājoties planktona, ūdensaugu un bentosa organismu atliekām. Dažādu ķīmisku un bioloģisku procesu rezultātā daļa no šīm atliekām mineralizējas, bet daļa, nogulsnējoties ezerdobē, sajaucas ar minerālvielu daļiņām.	Kurzo et al., 2004
2005	R. Liužinas u.c.	Dubļi, kam nav izveidojusies struktūra un kas sastāv no planktona, bentosa un minerālo daļiņu piejaukuma.	Liužinas et al. 2005

\*oriģināldarbi nav pieejami angļu valodā

Kā redzams 1.1. tabulā definīcijas ir atšķirīgas, un katrā no tām tiek akcentēti dažādi aspekti. Tomēr kopējais, ko uzsver vairākums autoru, lietojot terminu „sapropelis”, ir tas, ka tie ir ezeru nogulumi, kas veidojušies nosacīti anaerobos apstākļos un sastāv no alohtonas un autohtonas izcelsmes organiskā materiāla, kas sajaukts ar minerālvielām.

Termina „gitija” lietojums ir daudz neskaidrāks. Bieži vien autoru piedāvātās definīcijas ir pretrunā viena otrai, sniedzot diametrāli pretējus skaidrojumus (*1.2. tabula*).

*1.2. tabula*

### Termina „gitija” skaidrojumi

Gads	Autors	Definīcija	Atsauce
1862	H. von Posts	Nogulumi, kas veidojas eitrofos ezeros un kas sastāv no kopā sajauktām augu, diatomeju, atliekām, kvarca un vizlas graudiem, vēžveidīgo, insektu eksoskeletiem un putekšņiem, sporām.	Hansen, 1959*
1901	C. Vesensbers-Lunds	Papildina Hampus von Posta sniegto definīciju ar apgalvojumu, ka gitijas sastāvā esošie organiskās un neorganiskās vielas tiek sajauktas bentosa iedarbības rezultātā.	Hansen, 1959*
1955	J. Troels-Smits	Dublveidīgi, homogēni, neplastiski nogulumi, kas sastāv no sadalījušos mikroorganismu un augstāko augu atliekām vai to koloīdiem, kuru daļiņu izmērs ir mazāks par 0,1mm.	Schurrenberger et al., 2003*
1958	A. Gružāns	„Gitija” jeb sapropelīts - nogulumi, kuru masā minerālvielu ir vairāk nekā 50%.	Gružāns, 1958
1971	K. Faegri un J. Iversens	Nogulumi eitrofos ezeros, kas satur ievērojamu daudzumu minerāldaļiņu un mikroskopisku un submikroskopisku atlieku no ezera sateces baseinā sastopamajiem dzīvajiem organismiem. Sārma šķīdumā gitija ir maz šķīstoša viela, tai ir elastīga uzbūve un tā var būt dzeltenīga, zaļgana vai bezkrāsaina, bet nekad tumši brūna.	Faegri and Iversen, 1971
<b>1971</b>	<b>J. Merkts</b>	<b>Terminu „gitija” nav vēlams lietot – tā vietā „sapropelis”.</b>	Schurrenberger et al., 2003*
1981	V.E. Dīns	Ezera nogulumi, kas satur vairāk nekā 20% amorfa organiskā materiāla.	Dean, 1981
1988	J.A. Kats	Nogulumi, kas veidojas anaerobos apstākļos, sastāv no alohtona izcelsmes materiāla un pilnībā nesadalījušos augu un dzīvnieku atliekām.	Catt, 1988
1990.	R. Larsons	Nogulumi, kas veidojas no atmirušiem mikroskopiskiem ūdens dzīvniekiem, augu atliekām un baktēriju darbības rezultātā iegūst „mīkstu” struktūru.	Larson, 1990
1996	J. Hartlens un W. Wolski	Sedimenti, kuru krāsa ir zaļgana, bet var būt arī brūna vai sarkana. Žūstot maina krāsu uz pelēku, slapjā stāvoklī piemīt elastīgums, ir viegli lūstoša. Žūstot stipri saraujas, veidojot cietus gabalus ar zemu blīvumu.	Hartlen and Wolski, 1996
2006	A. Karaca	Sedimenti, kas ir organisko un minerālo materiālu sajaukums, un to organisko vielu daudzums svārstās robežās no 6% līdz 40% no sausas masas.	Karaca et al., 2006
2008	A.R. Dermirkirans	Daļēji noformējies nogulumu slānis, kas atrodas virs lignīna ogļu slāņa.	Dermirkiran and Cengiz, 2010

\*oriģināldarbi nav pieejami angļu valodā

Kopējās iezīmes, ko iespējams redzēt dažādajās termina „gitijas” definīcijās ir, ka tā sastāv no augu un mikroorganismu atliekām, tai it alohtona izcelsme un uzkrāšanās process notiek anaerobos apstākļos (*1.2. tabula*). Tomēr nozīmīgas atšķirības ir definējot gitijas krāsu. Atzīmējams, ka 1971. gadā vācu zinātnieks J. Merkts publicēja rakstu, kurā tika minēts, ka

vārds „gītija” būtu jāaizstāj ar terminu „sapropelis”. Tomēr ideja nav guvusi atbalstu, un mūsdienās tiek lietoti abi vārdi, bieži radot neizpratni par nogulumu veidu, ko autors ir vēlējies apzīmēt, izmantojot vienu vai otru terminu (Schurrenberger et al., 2003).

Relatīvi nedaudzos pētījumos ir atrodams arī termins - „dy” (*angl.*) organisko ezeru nogulumu apzīmēšanai (Catt, 1988; Hansen, 1956). H. von Posts to piedāvāja lietot, lai apzīmētu sapropeli, kas ir sajaucies kopā ar humusvielām, kamēr J.A. Kats to raksturo kā nogulumus ar gēla struktūru, kas radušies anaerobos apstākļos (Catt, 1988).

Kā norādījis zinātnieks P. Rzepeckis, šis terminoloģijas haoss, iespējams, radies, jo katrs ezers savā būtībā ir unikāls un komplekss ar savu minerālo, ķīmisko un bioloģisko sastāvu, tāpēc arī nogulumiem, kas tajos rodas, ir plašs spektrs un tie ir grūti klasificējami (Lachacz et al., 2009).

### ***1.1.3. Ezera nogulumu klasifikācijas***

Relatīvi neliela interese ir bijusi izrādīta vienotas ezeru sedimentu klasifikācijas izveidei. Līdz šim lielāka uzmanība ir tikusi pievērsta atsevišķām to komponentēm – putekšņiem, kramalģēm, organiskajam materiālam u.c., neaplūkojot nogulumu komponentes kā vienotu sistēmu (Birks, 1973; Schnurrenberger et al., 2003; Meyers, 2006). Sedimentoloģijas attīstība kā atsevišķa zinātnes nozare nosaka to, ka ir nepieciešama vispār atzīta vienota terminoloģija nogulumu apzīmēšanai. Līdz šim, lai raksturotu ezeru sedimentus, bieži tiek izmantoti vispārīgi termini, atsaucoties uz konkrētām nogulumu īpašībām – krāsu, izplatību vai pielietojumu (Aaby and Berglund, 2003). Strukturēta pieeja nogulumu aprakstīšanai un klasificēšanai, nodrošinātu savstarpēji salīdzināmus rezultātus, kā arī uzlabotu pētījumu vispārējo kvalitāti (Schnurrenberger et al., 2003). Tā kā sedimentācijas apstākļus ezeros nosaka daudz sarežģītu faktoru kopums, kas var strauji mainīties relatīvi īsā laika periodā, tādejādi radot nogulumu slānī būtiskas izmaiņas pat dažu centimetru intervālā, ir svarīgi izmantot tieši ezeru nogulumiem paredzētu terminoloģiju, nevis modificētu jūras sedimentu klasifikāciju, kā to iesaka daži zinātnieki (Schnurrenberger et al., 2003; Aaby and Berglund, 2003).

Visbiežāk lietotais ir ģeoloģijas zinātnē piedāvātais ezeru sedimentu iedalījums 3 grupās pēc to galvenās komponentes (Aaby and Berglund, 2003):

#### **1) klastiskie nogulumi, 2) ķīmiskie nogulumi, 3) biogēnie nogulumi (organiskie).**

Klastiskie (drupu iežu) nogulumu sastāv no atsevišķiem graudiem un pārsvarā ir alohtonas izcelsmes (kvarcs, vulkāniskie putekļi u.c.). Sedimentācijas process notiek fizikālu apstākļu ietekmē – izsēšanās no gaisa vai pārnese ar zemūdens straumēm. Ķīmiskie nogulumu veidojas no autohtonās izcelsmes neorganiskā materiāla, neorganisku vai bioloģisku procesu

radītā ķīmiskajā procesā kā izgulsnēšanās no šķīduma, rekristalizācijas rezultātā, piemēram, kalcīts, halīts, pirīts un ģipsis. Biogēnie nogulumu sastāv no minerālvielām ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ), taču būtībā tos var uzskatīt par atmirušo organismu atliekām (ostrokodi, diatomejas, moluski, aļģes) (Schnurrenberger et al., 2003).

Kā uzsver autori H. E. Reineks un I.B. Sings, šie nogulumu veidi var variēt viena ezera ietvaros. Ezeri ar augstu sāļu koncentrāciju nogulumos ir sastopami tuksnešu un pustuksnešu apgabalos, kur iztvaikošana pārsniedz nokrišņu apjomu, savukārt ezeri ar drupu iežu nogulumiem ir sastopami no tuksnešu līdz Arktikas klimata zonai. Biogēnie nogulumu veidojas ezeros ar augstu barības vielu daudzumu. Mainoties klimatiskajiem apstākļiem un līdz ar to ūdenstilpē un tā sateces baseinā dzīvo organismu sugām, mainās arī nogulumu veids (Reineck and Singh, 1980).

Tā kā pētījumā izmantoti biogēnie (organiskie) nogulumu, tālāk apskatītas to iespējamās klasifikācijas.

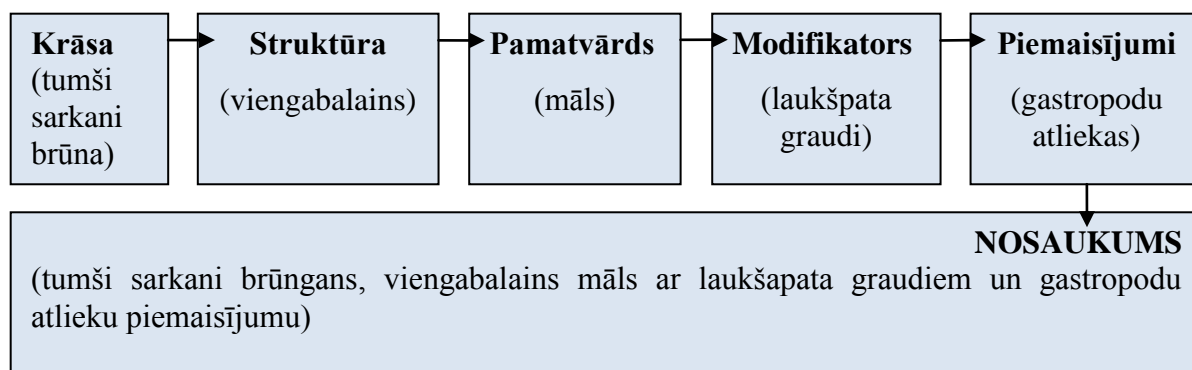
#### *Ezeru biogēno nogulumu klasifikācijas sistēmas*

Pirmo organisko ezeru nogulumu zinātnisko klasifikāciju 1862. gadā izstrādāja zviedru ģeologs H. von Posts, to balstot uz sedimentu ģenēzes apstākļiem. Šāda pieeja tika ātri akceptēta citās Eiropas valstīs. Tās ietvaros organiskie nogulumu (gitija) tika klasificēti 3 tipos: karbonātiskā, mālainā un smilšainā gitija (Lachacz et al., 2009). Nākamajos 50 gados šāda veida klasifikācija kļuva komplicētāka, bet pagrieziena punkts bija 1924. gadā, kad L. von Posts un E. Granlunds publicēja rakstu par Zviedrijas organogēno nogulumu ģenētisko klasifikācijas sistēmu („*Das genetische system der organogenen bildungen Schweden*”), kurā tika rezumēts, ka pēc izcelsmes tipa veidota klasifikācija ir visracionālākais veids kā veidot standarta nogulumu nomenklatūru, tomēr H. von Post atzina, ka praktiski to pielietot ir sarežģīti. Tika ierosināts, ka ezeru nogulumu klasifikācijai vajadzētu būt balstītai uz: a) nogulumu ģenēzi; b) augu atlieku saturu nogulumos; c) nogulumu fizikālajām īpašībām. Tādejādi autors norādīja, ka efektīvākai klasifikācijai jāatspoguļo „veidotājmateriāls” – augu atliekas kopā ar ģenēzes procesu.

Lai gan zinātnieki B. Abijs un B. E. Berglunds apgalvo, ka šis princips mūsdienās ir viens no populārākajiem, tiek piedāvāta klasifikācija, ko būtu ērti lietot arī bez specifiskām zināšanām, kas vajadzīgas iepriekš minētajai klasifikācijai (piemēram, makrofosīliju noteikšana) (Aaby and Berglund, 2003). 1955. gadā J. Troels-Smits, balstoties uz informāciju par ar organisko materiālu bagātiem nogulumiem no mērenās joslas ziemeļu ezeriem un mitrājiem, izveidoja visaptverošu, aprakstošu pieeju, radot universālu nogulumu klasifikāciju. Tā tika izstrādāta sedimentu klasificēšanai lauku apstākļos (Schnurrenberger et al., 2003).

Klasifikācija balstās uz pieņēmumu, ka gandrīz visi nogulumi ir maisījumi, kas sastāv no dažādām komponentēm, kuru skaits ir ierobežots (Aaby and Berglund, 2003). J. Troels-Smits piedāvātā varianta ietvaros sedimentus klasificē pēc dominantās komponentes (silīcijs, kaļķis, organiskais materiāls), pievienojot modifikatorus, lai attēlotu sastāvdaļas, kuru procentuālais sastāvs ir mazāks (Schnurrenberger et al., 2003).

Šādai klasifikācijas shēmai tiek norādītas vairākas priekšrocības salīdzinot ar ģenētisko pieeju: nogulumu aprakstīšanai tiek lietota formula (*1.2. attēls*), kas atļauj veidot dažādas kombinācijas, tāpat sistēmas ietvarā netiek izslēgta iespēja, ka, veicot papildus analīzes, sedimenti var tik raksturoti, neņemot vērā to ģenēzi (Aaby and Berglund, 2003).



**1.2. Ezeru nogulumu nosaukumu principiālā shēma ar piemēru** (sastādījusi autore, izmantojot Schnurrenberger et al., 2003).

Tomēr, kā norāda D. Ščnurenbergers, galvenais trūkums šai klasifikācijai ir tas, ka tās ietvaros tiek lietoti latīņu termini (piemēram, māls - *Argilla steatodes*) un ir apgrūtināta tās lietošana ārpus ziemeļu mērenā klimata joslas (Schnurrenberger et al., 2003). 1977. gadā A. P. Keršavs izstrādāja J. Troela-Smita klasifikācijas modificētu versiju, pārejot no terminiem latīņu valodā uz angļu valodu un atsakoties no binomās sistēmas nosaukumu veidošanā. Tomēr neskatoties uz veiktajiem uzlabojumiem, klasifikācijas ietvaros nebija iespējams raksturot visus sedimentu veidus (Kershaw, 1977).

Minesotas Universitātes Limnoloģijas izpētes centrs (*Limnological Research Center*) piedāvā biogēnos ezeru nogulumus klasificēt 2 grupās balstoties uz to veidotājmateriālu: a) oglekli saturošie (veidojas no organismiem, kuri nesatur cietas skeleta daļas) un b) fosilie (veidojas no organismu skeleta cietajām daļiņām) (Schnurrenberger et al., 2003).

Paralēli Eiropas klasifikāciju attīstībai, Krievijā un bijušās PSRS valstīs ir attīstījušās citas klasifikācijas sistēmas. Raksturīgi, ka šo klasifikāciju ietvaros, lieto tikai terminu "sapropelis" ar to saprotot jebkāda veida biogēnos ezeru nogulumus, kuru sastāvā organiskās

vielas ir  $\geq 15\%$ . Tiek pievienoti dažādi modifikatori, lai precīzāk raksturotu tā saturu, piemēram, „mālainis”, „kaļķains” u.c. (Кордэ, 1960; Кирейчева и Хохлова, 1998; Томин, и Фомин, 1964; Пидопличко и Грищук, 1962; Лопотко, 1974).

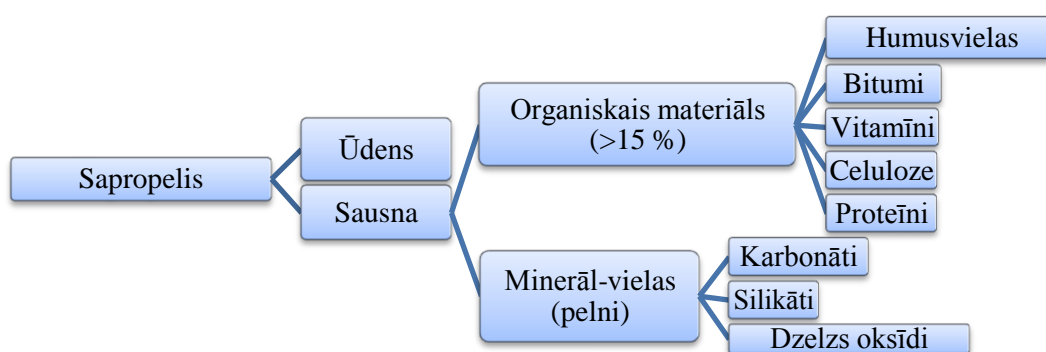
1964. gadā E. Tomins un A. Fomins izstrādāja sapropeļa klasifikāciju, kas ir balstīta uz sapropeļa bioloģisko komponentu sastāvu. Šī sistēmas modificēta versija ir izmantota, lai klasificētu Latvijas ezeros izpētīto sapropeli. Organiskie ezeru nogulumu šajā klasifikācijā tiek iedalīti 3 tipos (Stankeviča un Kļaviņš, 2013; Томин, и Фомин, 1964):

- **biogēnais sapropelis**- organisko vielu daudzums nav mazāks par 70 % no sausās masas. Tiek iedalīts sīkāk divās klasēs - kramainajā un organogēnajā atkarībā no veidotājorganismiem. Kramainā sapropeļa pamatmasu veido diatomeju (kramaļģes) paliekas, bet organogēno - zaļāļģu, zilaļģu, augstāko ūdens un sauszemes augu, dzīvnieku atliekas (amēbas, ūdens blusas, sūkļi);
- **klastiskais sapropelis** - organiskās vielas daudzums ir 15 līdz 70 % no sausas masas, minerālo komponentu veido silikāti. Tiek sīkāk iedalīts silikātu un organogēnā-silikātuklasē. Silikātus papildus iedala veidos pēc to granulometriskā sastāva – māls, smilts vai aleirīts;
- **jauktais sapropelis** - organisko vielu saturs no sausās masas ir 15 līdz 70 %. Sīkāk tiek iedalīts dzelzi saturošā un karbonātu klasē.

Tā kā kopumā vispār apstiprinātas sistēmas nav, vēl joprojām zinātnieki cenšas izstrādāt labākas un pilnvērtīgākas klasifikācijas sistēmas, tāpēc konkrētas sistēmas izvēle pašlaik balstās uz pētnieka uzskatiem.

## 1.2. Sapropeļa sastāvs

Sapropeļa sastāvs tiek iedalīts 2 sastāvdaļās – sausnē un ūdenī. Dabiski mitrs sapropelis, satur no 60 līdz 99 % ūdens, kas ir saistīts sapropeļa koloidālajā masā un ir grūti atdalāms. Sapropeļa sausnu pēc sastāva var iedalīt divās vielu grupās – minerālvielu daļa (pelni) un organisko vielu komplekss (1.3. attēls) (Latvijas PSR..., 1989).



1.3.attēls. Sapropeļa sastāva principiālā shēma (sastādījusi autore)

Šā darba ietvaros ar terminu sapropelis tiek saprasts „*ezeru nogulumu, kas satur vairāk par 15 % organisko vielu*” (Kurzo et al., 2004). Balstoties uz šo definīciju, tālāk apskatītas sapropeļa galvenās sastāvdaļas detalizētāk.

### **1.2.1. Minerālvielas (pelni)**

Minerālvielu jeb pelnu saturs sapropelī var stipri variēt – tā daudzums ir atkarīgs no veidotājmateriāla, ūdens ķīmiskā sastāva un notiekošajiem procesiem sateces baseinā. Apkopojot vairākus pētījumus, secināts, ka Latvijas sapropelī minerālvielas sastāda no 5 līdz 85 %, bet, piemēram, Krievijā un Baltkrievijā sapropelī to daudzums variē no 4 līdz 85 % (Галкина, 2000).

Vēsturiski pēc A. Bamberga datiem pēcloduslaikmetā ezera sākuma stadijā veidojās liels minerālo vielu piejaukums sapropeļa masā. Zems ūdensaugu daudzums un relatīvi lielais minerālais materiāls, kas tika ienests ar upju, strautu ūdeņiem un ieskalots no krastiem erozijas rezultātā noteica relatīvi lielo minerālvielu piejaukumu sapropeļa masā (Bamberg, 1993).

Mūsdienās biezs minerālvielu slānis veidojas vietās, kur ieplūst ar minerālvielām bagāti ūdeņi, kā, piemēram, Babītes ezerā (Bamberg, 1993). Kalcija karbonāta piemaisījumi sapropelī rodas ezera ūdens dekalCIFIKācijas rezultātā. Šis process biežāk ir novērojams seklos ezeros ar augstu izšķīdušā kalcija hidrogēnkarbonāta saturu. Tāpat arī temperatūras un oglekļa dioksīda satura izmaiņu ietekmē var notikt kalcija karbonāta izgulsnēšanās (Lachacz et al., 2009). Savukārt B. Vimba uzsver, ka būtiska loma ir arī mikroorganismiem, kas piedalās minerālu izgulsnēšanā (Vimba, 1956). Ievērojams minerālvielu daudzums var tikt ieskalots ezerā vēja un ūdens erozijas rezultātā. Šādā gadījumā ezera nogulumu minerālais materiāls nāk no sateces baseinā esošajām augsnēm (Liužinas et al., 2005).

Lai gan ir atrodami pētījumi par sapropeļa minerālo sastāvu, plašāka tā analīze uzsākta relatīvi nesen. Noteikt sapropeļa minerālo sastāvu apgrūtina:

- liels organiskā materiāla īpatsvars, kas traucē noteikt minerālo sastāvu pēc tradicionālajām metodēm;
- apstākļi, ka minerālo piemaisījumu daudzums var būt ļoti neliels, kā arī to frakcija ļoti smalka (graudu diametrs <0,5 mm);
- sapropeļa koloidāla struktūra un tajā saistīto dažu minerālu nestabilais stāvoklis;
- ezeru nogulumu slāņveida uzbūve, kurā katra kārtā atšķiras ar krāsu, struktūru, ķīmisko un minerālu sastāvu, kas sarežģī identificēšanas procesu (Галкина, 2000).

Kopumā sapropeļa sastāvā esošās minerālvielas var iedalīt 2 grupās – primārie (laukšpats, muskovīts, ilmenīts u.c.) un sekundārie minerāli (kalcīts, pirīts, vivianīts u.c.).

Galvenās pelnos ietilpstošās minerālvielas ir: SiO<sub>2</sub> (60 – 70 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4,5 - 14,4 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(12,2 - 17,1 %), CaO (4,6 - 20,9 %) un MgO (0,7 - 2,5 %). Tāpat sapropeļa sastāvā ietilpst arī mikroelementi - Mn, Co, Zn, Br, F, I, Ni, Cr, Zr, V (Галкина, 2000;Strunina et al., 2009).Pēc B. Vimbas datiem Latvijas sapropelis satur: (mg/kg sapropeļa sausas): Mn 54,0-910,0, Cu, 7,5 - 25,6, Mo 0,4 - 9,8, V 1,0 - 37,2, Zn 28,2-59,7, V 0,4-11,5, I 10,3-5,0, Br 5,6 - 58,0 un Cl 51,0 - 394,0 (Vimba, 1956). Sapropelis var saturēt arī ievērojamu daudzumu smago metālu (Pb, Co, Cr, Zn, Sn, Cu u.c.) ar ko saistās paaugstināts risks sapropeļa izmantošanā(Yin et al., 2011).

### **1.2.2. Organiskās vielas**

Sapropeļa organiskais materiāls sastāv no kompleksa lipīdu, ogļūdeņražu, proteīnu un citu bioķīmisku savienojumu sajaukuma, ko nosaka ezera sateces baseinā un piekrastē esošās veģetācijas, fitoplanktona, zooplanktona un zoobentosa sabiedrības (Meyers, 2003). Pēc B. Vimbas datiem sapropeļa organiskais materiāls satur: hemiceluloze 9,8 - 52,5 %, celuloze 0,4 - 6,0%, aminoskābes 9,8 – 17,8 %, bitumi 6,8 – 15,2 %, humīnskābes 5,1 – 61,9 %, fulvoskābes 2,1 – 23,5 %, (Latvijas PSR., 1989), bet tā elementsastāvs ir: 50,8 – 59,2 % ogleklis, 6,7 – 7,4 % ūdeņradis, 4,7 – 5,4 % slāpekļis, 0,6 – 1,4 % sērs un 27,9 – 35,2 % skābeklis (Vimba, 1956). Tāpat ir noskaidrots, ka sapropelis satur taukskābes, fenolus, nukleīnskābes, peptīdus, pirīna un pirimidīnbāžu atvasinājumus, karelineīdus, enzīmus (katalāze, peroksidāze u.c.), alkoloīdus un tādas vitamīnus, kā B (B<sub>1</sub>, B<sub>12</sub>, B<sub>3</sub>, B<sub>6</sub>), E, C, D, K, tomēr to kvantitatīvie un kvalitatīvie rādītāji kā minēts iepriekš ir ļoti atkarīgi no sapropeļa veidošanās apstākļiem (Szajdak, 2012).

Nogulumu sastāvā esošajam organiskajam materiālam ir autohtona un alohtona izcelsme. Autohtonās izcelsmes organiskais materiāls veidojas no fitoplanktona kā rezultātā tam parasti raksturīgs relatīvi liels proteīnu saturs, zems celulozes un lignīna saturs, bet alohtonais materiāls rodas no vaskulārajiem augiem – sauszemes augiem un makrofitiem (Meyers, 2003). Organiskā materiāla uzkrāšanos veicina augsts produktivitātes līmenis ezerā, zema ūdens apmaiņas dinamika un skābekļa trūkums, kā arī augsts sedimentu uzkrāšanās ātrums, kas nosaka organisko vielu apglabāšanu nogulumu slānī pirms tās tiek bioķīmiski noārdītas (Woszczyk, 2011).

#### *Diagenēzes process*

Parasti 90% organisko vielu tiek pārveidotas mikroorganismu darbības rezultātā vēl pirms to nogulsšanās ezerdobes dibenā. Daļa komponentu no sapropeļa organiskā materiāla ir jūtīgākas pret šo procesu, dažas tiek pārveidotas daļēji. Rezultātā organiskā materiāla sastāvdaļas sāk pārveidoties vēl pirms akumulēšanās ezerdobes dibenā. Pēc akumulēšanās

sedimentu slānī remineralizācija un pārveidošanās process turpinās lēnāk - sākas to diaģenēzes process, nogulumu pārvēršanās par iežiem. (Meyers, 2003). Diaģenēze ūdens vidē ietver (Gilbert, 2005):

- nogulumu sablīvēšanās un atūdeņošanas procesus;
- difūzijas vai masas transporta rezultātā izšķīdušo sāļu, tai skaitā metālu pārvietošanās nogulumu kolonnā;
- karbonātu un citu minerālu šķīšanu vai izgulsnēšanos;
- organisko vielu sadalīšana anaerobo un aerobo baktēriju darbības rezultātā.

Nogulumu virsējā slānī, ko sauc par „pelogēnu”, baktēriju skaits ir relatīvi liels, kas nodrošina nepieciešamos enzīmus organisko vielu sadalīšanās reakciju katalīzei. 60–100cm dziļumā organisko vielu sadalīšanās procesi praktiski apstājas un ir izveidojies sapropelīms raksturīgs organisko vielu komplekss (Vimba, 1956). Daudzi no produktiem, kas rodas šo reakciju rezultātā, ir sastopami gan jūras, gan ezeru nogulumos. Organisko atlieku sadalīšanās process sākas ar biopolimēru noārdīšanos līdz vienkāršiem biomonomēriem. Enzīmi mikroorganismos nodrošina ogļhidrātu, (celuloze un ciete) sadalīšanos līdz vienkāršiem cukuriem, proteīnus - līdz vienkāršiem peptīdiem un aminoskābēm, taukus- līdz taukskābēm un glicerīnam, bet lignīnu- līdz fenoliem un aromātiskajām skābēm (Brenninkmeyer, 1978). Mikroorganismu iedarbībā autohtonas izcelsmes organiskās vielas vieglāk pakļaujas noārdīšanās procesam nekā alohtonas izcelsmes organiskais materiāls. Visstraujāk notiek proteīnu un ogļūdeņražu sadalīšanās process, bet vislēnāk – lignīna (Meyers, 2003; Brenninkmeyer, 1978).

Diaģenēzes procesa laikā atkarībā no vides apstākļiem, rodas gāzes, kas var uzkrāties nogulumu slānī – oglekļa dioksīds, amonjaks, metāns, ūdeņradis un sērūdeņradis. Piemēram, metāns rodas sadaloties organiskajam materiālam dumbrājos, purvos un stagnantos ezera apgabalos (Brenninkmeyer, 1978).

Pastāv uzskats, ka agrākajos ģeoloģiskajos periodos diaģenēzes procesā no sapropēļa un kūdras ir izveidojušies atsevišķi kurināmie kā degslānekļi un daži ogļu veidi. Pēc citu autoru ieskatiem no sapropēļa speciālos gadījumos ir izveidojusies arī nafta (Vimba, 1956).

#### *Humusvielas*

Viena no galvenajām sedimentu, augsnes un dabas ūdeņu organiskā materiāla sastāvdaļām ir humusvielas, kas sastāv no kompleksa dažāda izmēra heterogēnu vielu maisījuma (Rosa et al., 2005). Humusvielas ir nozīmīga globālā oglekļa aprites cikla sastāvdaļa, tās ir iesaistītas iežu dēdēšanas, augu barošanās procesā, kā arī ietekmē metālu

pieejamību un toksiskumu, hidrofobo vielu transportu un degradāciju, heterotrofo vielu produkciju brūnūdens ekosistēmās (Feller et al., 2010).

Relatīvi jauni ezeru nogulumu var saturēt līdz pat 60 – 70 % humusvielu (Meyers and Ishiwatari, 1993), taču vēsturiski tika uzskatīts, ka sapropeļa veidošanās procesā nenotiek humifikācija. Šāda pieņēmuma pamatā bija uzskats, ka diaģenēzes procesā veidojošās sārmašķīstošās organiskās vielas no planktona un bentosa organismu materiāla nevar tikt uzskatītas par humusvielām. Humusvielu klātbūtne nogulumos tika skaidrota ar kūdras un augstāko augu piemaisījumiem, tomēr vēlāki pētījumi ar okeānu sedimentiem pierādīja, ka humusvielas var veidoties arī tikai no planktona izcelsmes organiskā materiāla. Melanoidīna veidošanās reakcija, kas norisinās, mikroorganismiem sadalot aminoskābes un proteīnus, ir noteicošais faktors humusvielu veidošanās procesā. Ir noskaidrots, ka planktona organismi (fitoplanktons, kramaļģes, dinoflogelātas, radiolārijas, foraminīferas, dažādas vēžveidīgo sugas) ar mineralizētiem šūnapvalkiem, kas aizsargā ūdens-proteīnu kompleksu no degradācijas, kalpo par humusvielu izejas materiālu (Semenova et al., 2006). Pamatojoties uz iespējamām ģenēzes atšķirībām arī humusvielas iedala alohtonās (no sauszemes augu organiskā materiāla) un autohtonās (no planktona organiskā materiāla) izcelsmes. Tā kā apstākļi ezeros ir atšķirīgi salīdzinājumā ar augsnes vidi, humusvielas, kas veidojas ezeru sedimentos ir vairāk hidrofilas un satur lielāku daudzumu slāpekļa (Hur et al., 2009). Daudzo funkcionālo grupu klātbūtne un sarežģītā uzbūve humusvielās nosaka to, ka tās kontrolē daudzu organisko vielu un smago metālu sorbciju, kas būtiski ietekmē piesārņojuma izplatīšanos un akumulēšanos ezera sistēmā. Tāpat humusvielas tiek uzskatītas par būtisku oglekļa aprites cikla sastāvdaļu (Sun et al., 2007; Giovanela et al., 2010).

#### *Paleolimnoloģijas pētījumi*

Lai gan organiskā materiāla avoti var būt ļoti dažādi un tas ir pakļauts būtiskām izmaiņām - diaģenēzes, amonifikācijas, nitrifikācijas, denitrifikācijas procesam, tas saglabā būtisku informāciju par tā izcelsmi un akumulēšanās procesu (Meyers, 2003). Sapropeļa organiskā materiāla sastāvs ir cieši saistīts ar izmaiņām ezera sateces baseinā, tāpēc mūsdienās tas tiek plaši izmantots pētījumos, lai rekonstruētu dabiskas un cilvēku izraisītas pārmaiņas vides sistēmās lokālā un reģionālā mērogā (Meyers, 2003; Meyers and Ishiwatari, 1993; Das et al., 2008). Sapropeļa organiskais materiāls glabā informāciju par pagātnes klimata izmaiņām un izmaiņām ezera ekosistēmā un tā sateces baseinā. Ir izstrādātas vairākas metodes kā iegūt informāciju no nogulumu organiskā materiāla (*1.3. tabula*) (Das et al., 2008; Meyers, 2003).

**Daži no ezeru nogulumu ģeoķīmiskajiem parametriem un no tiem iegūstamā informācija**  
(Meyers, 2003).

Parametrs	Iegūstamā informācija
Organiskā oglekļa koncentrācija	Organiskā materiāla (OM) daudzums
Organiskā oglekļa uzkrāšanās ātrums	OM piegādes ātrums
C <sub>organic</sub> un N <sub>kop.</sub> attiecība	Attiecības starp autohtonas un alohtonas izcelsmes OM
δ <sup>13</sup> C	C <sub>3</sub> un C <sub>4</sub> augu attiecība; aļģu produktivitātes palielināšanās
δ <sup>15</sup> N	Attiecības starp autohtonas un alohtonas izcelsmes OM; pierādījumi par slāpekļa fiksāciju, aļģu produktivitātes palielināšanās
n-alkānu saturs	Aļģu, makrofitu, sauszemes augu daļa OM
Sterolu saturs	Aļģu un sauszemes augu attiecība OM
Poliaromātisko ogļūdeņražu saturs	OM izcelsmes vieta
Pigmentu saturs	Aļģu sabiedrības
Lignīna atvasinājumi	Sauszemes augu OM saturs, agrākāsauszemes augu sabiedrības

Relatīvi populāri ir pētījumi par barības vielu (fosfora, slāpekļa) saturu organiskajos nogulumos. Tādejādi ir iespējams rekonstruēt zemes lietojuma veida maiņu laika gaitā - meža zemi transformējot uz lauksaimniecības vai apbūves zemi, var strauji palielināties ezerā ieskaloto barības vielu daudzums (Reynolds, 1999; Xiang and Zhou, 2011; Mee et al., 2004). Tāpat iespējams spriest par veģetācijas, ūdens līmeņa, ūdens kvalitātes, piesārņojuma līmeņa izmaiņām, kā arī erozijas procesiem ezera sateces baseinā (Drzymalska et al., 2013). Relatīvi liels pētījumu skaits ir veikts par ar organisko materiālu saistītiem smagajiem metāliem (Oliveira et al., 2012; Rognerud et al., 2000; Guo et al., 2010).

Bez ģeoķīmiskajām analīzēm, tiek plaši pielietotas arī metodes, kas balstās uz augu organisko atlieku pētījumiem, kā, piemēram, makrofosfīliju, putekšņu, nogulumu bioloģiskā sastāvaanalīze (Birks, 1973; Dunwiddie, 1987; Bellinger and Sigeo, 2011; Katz et al., 1977).

### 1.3.Sapropēja īpašības

Sapropelis pēc uzbūves ir recekļa veida viela. Bieži tas ir smalkgraudains, amorfs, ar koloidālu, pārsveidīgu struktūru, kurā iespējams izšķirt dzīvnieku un augu atliekas (Vimba, 1956). Sapropelis ir plastisks, viskozs un ar augstām sorbcijas spējām. Sapropēja struktūra

mainās atkarībā no slāņa vecuma – augšējos slāņos tas var būt sviestveidīgs un smalkgraudains, bet apakšējos želejveidīgs (Latvijas PSR..., 1989).

Dabiski mitra sapropeļa krāsa var būt zaļgana, brūngana, iedzeltena, pelēka, kā arī bāli iesārta ar dažādām niansēm. Tumšas krāsas sapropelīm dažreiz ir novērojams eļļains spīdums. Sapropeļa krāsa netieši atspoguļo klimatiskos apstākļus, ezera bioloģiskās īpatnības un ezera ūdens ķīmisko sastāvu, ieskaitot minerālvielu saturu (Vimba, 1956; Latvijas PSR..., 1989). Smilts piejaukums sapropelīm piešķir pelēku krāsu, māli – dzeltenīgu, bet kaļķi – baltu. Zaļalģu sapropelīm raksturīga zaļa krāsa, bet diatomeju - rozā (Bamberg, 1993; Latvijas PSR..., 1989).

Sapropeļa blīvums var variēt intervālā no 1,01 līdz 1,14 g/cm<sup>3</sup>. Samazinoties mitruma daudzumam, palielinās tā blīvums. (Latvijas PSR..., 1989).

Sapropeļa koloidālā struktūra spēj saistīt ievērojamu daudzumu ūdens, sasniedzot līdz 99 % no sausas masas. Sapropeļa relatīvais mitrums ir saistīts ar organiskā materiāla saturu – jo lielāks ir organisko vielu saturs, jo lielāks ir mitruma daudzums. Organiskais sapropelis pēc savas uzbūves atbilst gelam, kas ūdeni saista molekulāri, tāpēc tas ir spējīgs saistīt lielāku tā apjomu salīdzinot ar citiem sapropeļa tipiem (Kaķītis, 1999). Atšķirībā no kūdras sapropelis ar grūtībām atdodot ūdeni, žūst lēni, bet pēc izžūšanas tas kļūst hidrofobs. Ja sapropeļa mitrums ir mazāks par 60 %, tajā esošie koloīdi sacietē, veidojot masu, kas ir raga cietumā ar spīdīgu griezuma virsmu (Bamberg, 1993; Kaķītis, 1999). Koloidālās struktūras dēļ sapropelīm ir lēna filtrācijas kapacitāte (Liužinas et al., 2005).

Pazeminātas temperatūras ietekmē sapropelis zaudē savu koloidālo dabu un kļūst birstošs un irdens. Zinot šo īpašību, ir iespējams iegūt mēslojumu, kas ir viegli iestrādājams augsnē (Latvijas PSR..., 1989).

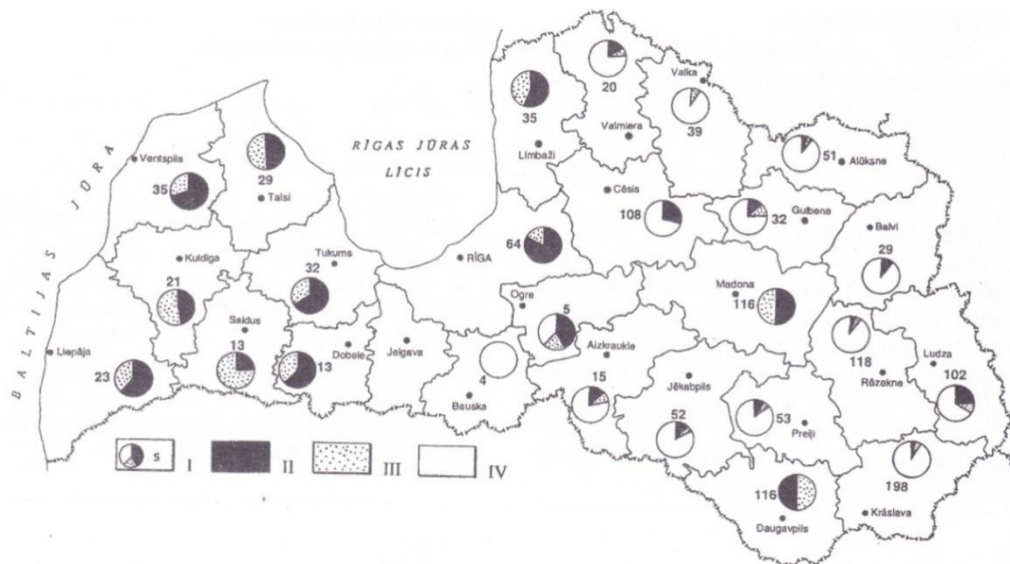
#### **1.4. Sapropeļa resursi, to ieguve pasaulē un Latvijā**

Sapropeļa iegulas ir plaši izplatītas visā pasaulē. Mūsdienu ezeros sapropeļa iegulas galvenokārt ir sastopami rajonos, kurus skāra pēdējais apledojušs (Lukashev, 1991). Gandrīz 90% no šiem resursiem ir sastopami Krievijas teritorijā. Sapropeļa resursiem bagātākais reģions ir Jakutija, kurā 1252 iegulu vietās ir atrodami 390 miljoni tonnu sapropeļa (Salin, 2000). Relatīvi daudz sapropeļa resursu ir arī Sanktpēterburgas, Ivanovas, Čelabinskas, Kaļiņingradas apgabalā, kā arī Baltkrievijā, Lietuvā un Latvijā (*1.4. attēls*). Tomēr iespējams, ka arī citās valstīs kā Aļaska, Kanāda, ASV ir ievērojami, neizpētīti sapropeļa krājumi (Bamberg, 1993).



virsvadībā, apsekojot 37 purvus un 19 no tiem konstatējot sapropeļa krājumus 12,5 milj. m<sup>3</sup>, ar sausni 600 – 650 tūkst. tonnas. Pēc zinātniekiem pieejamajiem datiem tika aptuveni novērtēts, ka kopējie sapropeļa nogulumu purvos Latvijas teritorijā ir apmēram 50 milj. tonnu sausas. Pamatojoties uz izpētes rezultātiem un novērojumiem B. Vimba izsaka pieņēmumu, ka kopējie sapropeļa resursu krājumi Latvijā varētu būt apmēram 100 milj. tonnu sausas, no kuriem izpētīti ir tikai ~2%. (Vimba, 1956).

Latvijas teritorija pēc tajā atrodamā sapropeļa kvalitātes iedalāma 2 daļās – dienvidaustrumu – austrumu reģionā, kur ezeros organisko vielu daudzums sapropelī sasniedz 90% un vairāk un Kurzemes reģionā, kur ezeros organisko vielu saturs sapropelī ir salīdzinoši zems (Latvijas PSR., 1989). Iedalījums veidots balstoties uz 20. gadsimta otrajā pusē veiktajiem pētījumiem (1.5. attēls).



1.5. attēls. Ezeru sapropeļa iegulu izplatība un izpēte 1997. gadā (Segliņš, 1997).

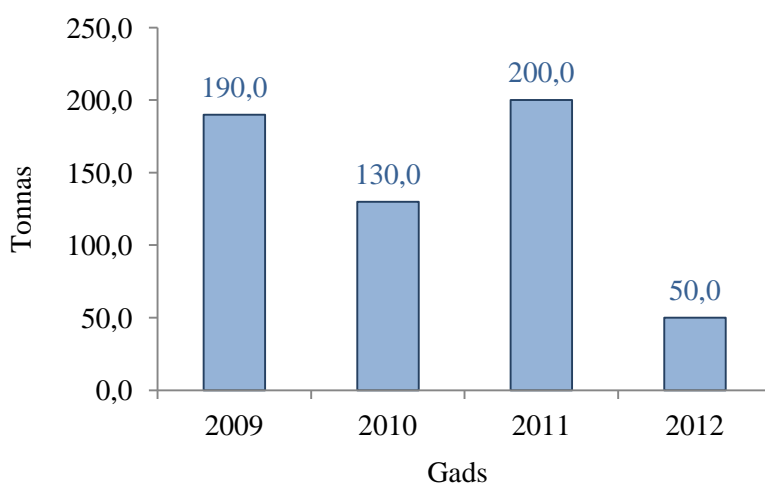
I - ezeru sapropeļa iegulu apļa diagramma un par 3 ha lielāku ezeru skaits; II - pētītie ezeri ar rūpnieciski izmantojamām sapropeļa iegulām; III – pētītie ezeri ar rūpnieciski neizmantojamām sapropeļa iegulām; IV – neizpētītie ezeri.

Lielākie sapropeļa krājumi konstatēti bijušajos Latgales rajonos – Preiļu (66,1 milj. m<sup>3</sup>), Rēzeknes (94,2 milj. m<sup>3</sup>), Daugavpils (65,3 milj. m<sup>3</sup>), kā arī bijušajos Vidzemes rajonos – Rīgas (51 milj. m<sup>3</sup>) un Valmieras (70 milj. m<sup>3</sup>). A. Lācis uzsver, ka nozīmīgi sapropeļa krājumi varētu būt Ludzas un Krāslavas bijušajos rajonos (Lācis, 2003).

Aktīvi sapropeļa pētījumi Latvijas teritorijā tika veikti 20. gadsimtā, bet ieguve tika uzsākta četrdesmito gadu sākumā tagadējā Tukuma novada Spīgu ezerā. Piecdesmitajos un septiņdesmitajos gados sapropeli lauku mēslošanas vajadzībām ieguva arī no Lielauces ezera, bet astoņdesmitajos gados Kuldīgas novada Vilgāles ezerā, kā arī nelielā apjomā Ludzas novada Numernes ezerā. Lielākajos apjomos sapropelis tika iegūts 1990. – 1992. gadā, kad tas tika smelts no Daugavpils novada Krivānu un Jānuciema ezera, Krāslavas novada Biržas un

Limika ezera, Rīgas pilsētas Ērkules ezera, Cēsu novada Riebiņu ezera, Preiļu novada Šustu ezera un Rēzeknes novada Nīperovas ezera. Eksperimentāliem nolūkiem sapropelis tika iegūts no Ogres novada Lobes ezera. 1990. gadā kopējā sapropeļa ieguve sasniedza 130 000 tonnu. Iegūtais sapropelis pārsvarā tika izmantots lauku mēslošanai. 1993. gadā sapropeļa ieguve izsīka, izņēmums bija Spīgu purvs, kur A/S „Dobele” nelielos apjomos turpināja iegūt sapropeli lopbarības, kompostu, komplekso mēslojumu, kā arī līmvielu ražošanā (Valsts ģeoloģijas..., 1996; Бракш, 1971; Bajārs 1953).

Aktīva sapropeļa ieguve tika atsākta 2009. gadā (1.6. attēls). Pašlaik sapropelis tiek iegūts no 3 ezeriem: Ludzas novada Zeiļu un Plusona ezera un Rēzeknes novada Vēveru ezera.

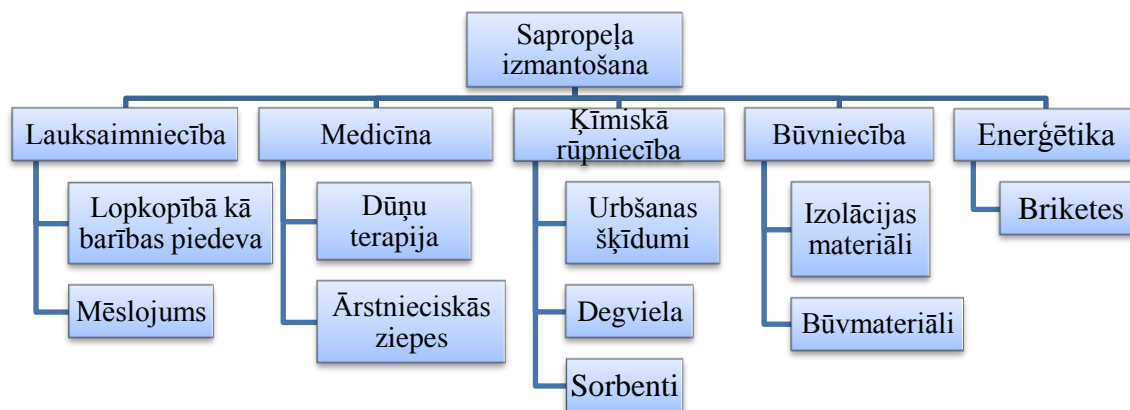


#### 1.6.attēls. Sapropēļa ieguve Latvijā

(izveidojusi autore, izmantojot LVGMC, 2010; LVGMC, 2011; LVGMC, 2012; LVGMC, 2013)

### 1.5. Sapropēļa izmantošanas iespējas

Pirmie nopietnie sapropēļa izmantošanas pētījumi tika uzsākti 1918. gadā krievu ķīmiķa N.I. Demidova virsvadībā, turpmākajos gados kļūstot apjomīgākiem. Latvijā pirmie sapropēļa pētījumi P. Nomaļa vadībā tika uzsākti 1928. gadā, taču plašāki pētījumi veikti sākot ar 1941. gadu (Vimba, 1956). Līdz šim ir mēģināts sapropeli izmantot dažādās jomās: lauksaimniecībā, lopkopībā, enerģētikā, ķīmiskajā rūpniecībā, medicīnā, enerģētikā un būvniecībā (Liužinas et al., 2005) (1.7. attēls).



1.7.attēls. **Sapropēļa izmantošanas iespējas** (sastādījusi autore)

Balstoties uz dažādu nozaru prasībām, krievu zinātnieki E. Tomins un E. Fomins (Томин и Фомин, 1964) izstrādāja iespējamās pielietojuma jomas lielākajai daļai sapropēļa veidu. Par vērtīgāko, ar plašāko pielietojuma spektru tiek uzskatīts organiskais sapropēlis. Tas ir piemērots izejmateriāls lopu barības piedevām, mēslojumam, kosmētikas un ārstniecisko dūņu, būvniecības materiālu un līmvielu ražošanai. Klastiskais (organosilikātu, silikātu) sapropēlis var tikt pielietots kā ārstnieciskās dūņas un mēslojums. Jauktais (karbonātu) sapropēlis ir piemērots kā dzīvnieku barības piedeva un skābu augšņu neitralizācijai (Топачевский, 2011).

### 1.5.1. *Sapropēļa izmantošana lauksaimniecībā*

Lauksaimniecībā sapropēli pielieto kā piedevu lopbarībai un organisko mēslojumu (Kaķītis, 1999). Tā kā sapropēlis augsnē sadalās lēni, tādejādi uzlabojot augsnes fizikālās un ķīmiskās īpašības, kā viens no populārākajiem sapropēļa pielietojuma veidiem ir tā izmantošana augsnes mēslošanā (Latvijas PSR..., 1989). Daudzi pētījumi ir parādījuši, ka ilgstoša sapropēļa lietošana būtiski uzlabo tādas agroķīmiskās un fizikālās augsnes īpašības kā augsnes viskozitāte, mitruma līmenis, katjonu apmaiņas kapacitāte, kā arī palielina sēra, slāpekļa, fosfora, humusa saturu, kas kopumā nosaka lielāku ražu iegūšanu (Baksiene, 2009; Szajdak, 2012). Arī Latvijā iegūto sapropēli galvenokārt tirgo kā augsnes īpašību uzlabotāju (Valsts ģeoloģijas..., 1996; LVĢMC, 2013; Latvijas PSR..., 1989).

Lai uzlabotu sapropēļa kā mēslojuma īpašības, tam pievieno šķīdros mēsļus, kūtsmēsļus vai vircu. Komposta veidošanai var lietot gan tikko iegūtu sapropēli, gan izsaldētu un izvēdinātu (Kaķītis, 1999). Sapropēļa kompostēšana kopā ar mēsliem palielina mikroorganismu skaitu, kas nodrošina lielāku barības vielu daudzumu (Baksiene, 2009). Pēc Baltkrievijā veiktajiem aprēķiniem sapropēļa iedarbība augsnē var turpināties no 4 līdz 5 gadiem (Latvijas PSR..., 1989).

Smiltāju un citu neauglīgu platību kapitālai ielabošanai vislabākais ir organiskais sapropelis ar organisko vielu saturu ne mazāk par 50%, kūdrainām un „smagām” augsnēm – silikātu sapropelis, bet smagām augsnēm – karbonātiskais sapropelis ar karbonātu saturu ne zemāk par 15% (Latvijas PSR..., 1989).

Latvijā eksperimenti sapropeļa kā mēslojuma pielietošanas efektivitātes izpētei tika veikti vairākkārt. Labi rezultāti 1954. – 1955. gadā ir gūti, izmantojot Spīgu ezera sapropeli kā mēslojumu Bulduru dārzkopības tehnikumā vieglā smilts augsnē (1.4. tabula).

1.4. tabula.

**Spīgu ezera sapropeļa ietekme uz kartupeļu, kāpostu un burkānu ražu (Vimba, 1956)**

Kultūra	Mēslojuma veids	Raža, centneri/ha	Raža, %
Kartupeļi	Kontrole	207	100
	Kūtsmēsli 30 t/ha	255	123
	Sapropelis 30 t/ha	334	160
Kāposti	Kontrole	360	100
	Kūtsmēsli 40 t/ha	580	160
	Sapropelis 40 t/ha	630	175
Burkāni	Kontrole	441	100
	Satrūd. kūtsmēsli 40 t/ha	618	140
	Sapropelis 40 t/ha	595	135

Eksperimentos tika pierādīts, ka no lauka, kas mēslots ar Spīgu ezera sapropeli, iespējams iegūt par 40% burkānu, 41% gurķu un 60% lielāku gurķu ražu, salīdzinot ar kontroli (Vimba, 1956). Vēlāk plašāki izmēģinājumi tika veikti Biržas un ar Limikas ezera sapropeli Krāslavas rajonā un Lielaucis ezera sapropeli Dobeles rajonā (Latvijas PSR..., 1989). Astoņdesmitajos gados sapropelis tika iegūts nelielos apjomos Ludzas rajona Numernes ezerā un Vilgales ezerā Kuldīgas rajonā, taču ekonomisku apstākļu dēļ ieguve tika pārtraukta (Kuršs un Stinkule, 1997). Kopumā Latvijā veiktajos pētījumos tika secināts, ka ilggadējais vidējais sapropeļa ietekmes dēļ sagaidāmais ražas pieaugums graudaugiem ir aptuveni 10 – 15%, rušīnāmkultūrām 15 – 20%, bet dārzeņiem 20 – 30% (Latvijas PSR..., 1989).

Mēģinājumi izmantot sapropeli kā augsnes ielabotāju veikti ne tikai Latvijā, bet arī tādās valstīs kā Krievija, Baltkrievija, Polija, Lietuva un Vācija. Tika secināts, ka sapropeļa efektivitāte ir atkarīga no tā ķīmiskā sastāva, mēslojuma iestrādāts metodes augsnē, augsnes pamatīpašībām (auglības), kā arī izvēlētās kultūras (Liužina et al., 2005).

Zinot, ka sapropelis satur tādas fizioloģiski aktīvas vielas kā vitamīni, aminoskābes, ir pārbaudīts tā pielietojuma veids kā dzīvnieku barības piedeva. Pētījumi šajā jomā ir veikti Lietuvā, Baltkrievijā un Latvijā. Sapropeļa lopbarības piedevas var būt brikešu, granulu,

pastas vai pulvera veidā. Eksperimentāli ir pierādīts, ka sapropeļa granulas palielina kombinētās barības uzturvērtību, bagātinot to ar minerālvielu makro- un mikroelementiem, uzlabo aknu un kuņģa darbību, asinsradi un cirkulāciju, tāpat samazina saslimšanu risku un palielina dzīvnieku izturību pret nelabvēlīgiem vides apstākļiem (Солдатенков, 1976; Евдокимова и др., 1981; Bambergs, 1993; Liužinas et al., 2005). Noskaidrots, ka optimālā dienas deva cūkām ir 2kg, 3kg govīm un 10-15g vistām (Szajdak, 2012).

### **1.5.2. Sapropeļa izmantošana medicīnā**

Farmācijas un kosmetoloģijas industrijā ir iespējams izmantot sapropelī esošos lipīdus. To koncentrācija ir pietiekami augsta veiksmīgai to ekstrakcijai. Tāpat ir zināms, ka sapropeli var izmantot balneoloģijā (dubļu terapijā). Organiskais sapropelis ir bagāts ar bioloģiski aktīvām vielām, tam ir koloidāla daba, kas nosaka tā hidrofilo kapacitāti un spēju saglabāt siltumu ilgu laiku, kas ir ārstniecisko dūņu nozīmīga pamatīpašība. Latvijas apstākļos perspektīva varētu būt sapropeļa lietošana kā ārstnieciskās dūņas kopā ar aromātiskiem augu ekstraktiem vai kūdru (Liužinas et al., 2005). 1995. gadā tika veikti mēģinājumi lietot Engures ezera sapropeli kā izejmateriālu kosmetoloģijas procedūrām (Kuršs un Stinkule, 1997).

Angļu zinātnieki kopā ar amerikāņu kolēģiem ir izstrādājuši ārstniecisko sapropeļa ziepju patentu. Ražošanas shēma balstās un standarta ziepju ražošanas reakciju eļļa + sārms → ziepes. Kā izejas materiāli tika lietota kokosriekstu un olīveļļa, nātrijs sārms un smalki sasmalcināts organiskais vai kaļķainais sapropelis. Kā pārziemošanās reakcijas katalizators tika izmantots bišu vasks. Iegūtie rezultāti parādīja, ka sapropeļa ziepēm ir ārstnieciska iedarbība tādu slimību ārstēšanā kā psoriāze, ekzēma, akne, dermatīts, kā arī dažādas alerģijas reakcijas (Bevan and Smith, 2011).

Z. V. Semenova veikusi pētījumus par sapropeļa humīnskābju (HS) iespējamo pielietošanu medicīnā (Semenova et al., 2010). Tika pierādīts, ka HS, stimulē audu atjaunošanos un imunitāti, veicinot makrofāgu šūnu veidošanos, paaugstina nervu šūnu reģenerāciju, mazina radzenes bojājumus un iekaisumus audu apdegumu gadījumā. Kā iespējama iemesls HS pozitīvajai iedarbībai, tiek minēta to spēja veidot kompleksus ar steroīdiem, metāliem, ogļūdeņražiem, aminoskābēm un peptīdiem, tādejādi radot labvēlīgu demutagēnu, antioksidantu iedarbības efektu (Tserenpill et al., 2010).

### **1.5.3. Sapropeļa izmantošana ķīmiskajā rūpniecībā un būvniecībā**

Sapropelis ir plaši ticis pētīts kā izejmateriāls ķīmiskajā rūpniecībā. Tas ir izmantots kā sorbents un sastāvdaļa suspensiju sastāvā berzes mazināšanai dziļurbumos, tāpat veikti

pētījumi par sapropeļa lietošanu kā saistvielu kokšķiedras plākšņu ražošanā, kā arī siltumizolācijas materiālos un sapropeļbetonā (Liužinas et al., 2005).

Neskatoties uz katram sapropeļa tipam izstrādātajiem pielietojanas veidiem, laika gaitā atziņas par sapropeļa labāko pielietojumu ir mainījušās. Latvijā 20. gadsimta vidū atsevišķi zinātnieki uzskatīja, ka „racionālākais šo vielu izlietošanas veids ir to energo-ķīmiskā izmantošana..” (Vimba, 1956). Sapropeļi ar mazu minerālvielu piejaukumu tika pētīti kā potenciālais kurināmais, no kura sākumā būtu atdalāmas ķīmiskajai rūpniecībai noderīgas izejvielas, bet atlikums sadedzināms siltuma iegūšanai. Savukārt sapropeļi ar augstu pelnu saturu būtu izmantojami lauksaimniecībā kā mēslošanas līdzekļi.

Tipiska kurināmā energo-ķīmiskā izmantošanas shēma ir, piemēram, kurināmā puskoksēšana, kā rezultātā tiek iegūti šķidrie destilāti, gāzes un cietais pārstrādes atlikums puskokss, ko iespējams izmantot kā kurināmo katlu kurtuvēs. Krievu zinātnieks B. K. Kļimovs ir ieteicis izmantot sapropeļa ķīmisko pārstrādi organisko bāzu, fenolu, motoru degvielas, gumijas „mīkstinātāju” iegūšanai (Vimba, 1956).

Pagājušā gadsimta vidū latviešu zinātnieks B. Vimba strādāja pie šādas pieejas attīstīšanas, veicot sapropeļa termisko pārstrādi un raksturojot iegūto produktu ķīmisko sastāvu. Tika konstatēts, ka optimālā sapropeļa termiskās pārstrādes temperatūra, pie kuras vislielākais sapropeļa organiskās masas daudzums tiek pārvērsts šķidro produktos, ir 400°C – 420°C temperatūras robežās. Pēc iegūtajiem rezultātiem tika secināts, ka termiskā pārstrāde ir perspektīva metode sapropeļa pārstrādāšanai tādā kurināmā kā benzīna, petrolejas, apkures mazuta un fenolu, piridīnbāzu u.c. produktu iegūšanai. Sapropeļa termiskā pārstrādes procesā iegūts apmēram 3 reizes lielāks šķidro produktu daudzums un apmēram 3-4 reizes vairāk fenolu, piridīnbāzu u.c. produktu nekā puskoksēšanā (Vimba, 1956).

Krievu zinātnieki ir veikuši eksperimentus, cenšoties no sapropeļa iegūt sorbentu ar plaša spektra pielietojumu. Tiks atklāts, ka karbonizējot silikātus saturošu sapropeli 700 - 800°C ir iespējams iegūt ogles-minerālvielu sorbentu ūdens attīrīšanai no dažādiem piesārņotājiem. Šāds sorbents ir spējīgs absorbēt 31mg/g virsmas aktīvās vielas, 4,5mg/g fenolus, 20,0mg/g niķeļa jonus, 24,0mg/g vara jonus un 34 mg/g hroma (III) jonus. Nozīmīgi, ka vienlaicīgi var tik sorbēti gan metālu joni, gan organiskās vielas (Kovalenko and Adeva, 2010; Adeva and Kovalenko, 2011).

Pēc latviešu zinātnieku A. Kalniņa un P. Zaķa datiem sapropeli būtu iespējams izmantot arī kā vērtīgu saistvielu būvplākšņu izgatavošanā no koksnes atkritumiem (skaidām). Tāpat ir iespējams no tā iegūt sapropeļbetonu (Vimba, 1956). Par sapropeļbetonu sauc celtniecības materiālu, kuram par saistvielu tiek izmantots sapropelis, bet kā pildviela kalpo zāģu skaidas

vai arī kāds cits materiāls (māls, grants, smilts u.c.). Latviešu zinātnieks A. Gružāns konstatējis, ka sapropeļbetona rukuma samazināšanai, sapropelis ir jāizžāvē līdz 60% mitrumam un par pildvielām jāizmanto pēc iespējas sausāki materiāli (<20%). Sapropeļbetonu var izmantot kā siltumizolējošo materiālu rūpniecības un dzīvojamām ēkām, saldētavu ierīcēm, sienām un cauruļvadiem, kuru uzkaršanas temperatūra nepārsniedz 100°C. Sapropeļbetonu var lietot arī šķērssienu un slodzi nenesošu sienu veidošanai, tomēr bez speciāla papildus antibakteriāla pārklājuma siltās un mitrās vietās materiāls ir bioloģiski neizturīgs (Gružāns, 1958).

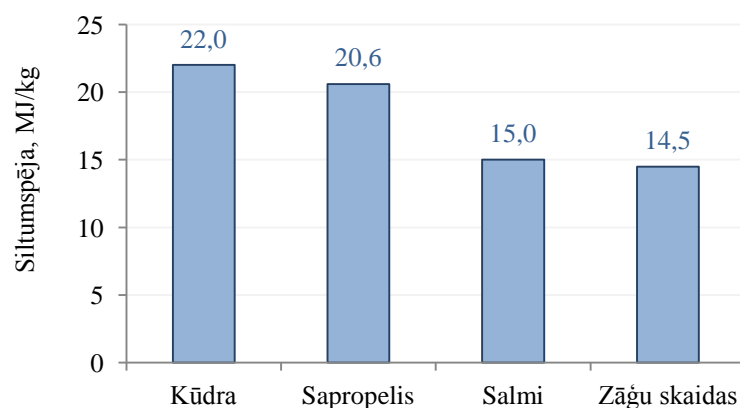
Labas līmēšanas spējas piemīt no sapropeļa izdalītām humīnskābēm, kas apstrādātas ar sārmu (Brakšs u.c., 1960). Noskaidrots, ka līmvielu iegūšanai vispiemērotākais ir maz mineralizēts sapropelis (pelnu saturs ne augstāks par 30 % no sausas masas). Ir tikuši veikti arī eksperimenti sapropeļa sastāvdaļu izmantošanai kā izejmateriālu keramiskajiem izstrādājumiem un ķieģeļiem, kā arī filtrējošo materiālu ražošanai un minerālmēslu kondicionēšanai, ir strādāts pie izolācijas materiāla, kas sastāvētu no perlīta un sapropeļa (Liužinas et al., 2005).

A. Kalējas vadībā ir notikuši eksperimenti, kuros ir mēģināts izmantot sapropeli kā B<sub>12</sub> vitamīna ieguves avotu. Pētījumos tika atklāts, ka B<sub>12</sub> saturs sapropelī var sasniegt līdz pat 2300 μg/kg sausnes. Kā iespējamais B<sub>12</sub> vitamīna avots sapropelī tiek minēts sulfātreducējošās baktērijas. Īpaši ir ticis atzīmēts Kaņiera ezera sapropelis (Kalēja, 1959).

Veiktie pētījumi liecina, ka ir iespējams izveidot kompleksu sapropeļa bioķīmiskās un termiskās pārstrādes shēmu, kurai varētu būt svarīga nozīme vietējo sapropeļa resursu racionālā izmantošanā (Brakšs un Miļins, 1960).

#### ***1.5.4. Sapropeļa izmantošana enerģētikā***

Viena no alternatīvajām sapropeļa pielietošanas iespējām ir sapropeļa brikešu izgatavošana. Līdz šim ir veikts eksperiments, kurā tika testētas sapropeļa-kūdras, sapropeļa-zāģu skaidu un sapropeļa-salmu brikešu siltumspēja. Lai gan sapropelīm ir relatīvi liela siltumspēja (*1.8. attēls*), pētījumā tika noskaidrots, ka vislabāk ir izmantot sapropeli kopā ar salmiem vai zāģu skaidām, tādējādi palielinot materiāla siltumspēju. Tika secināts, ka nav ekonomiski pamatoti veidot sapropeļa un kūdras briketes, jo sapropeļa piemaisījums samazina kūdras siltumspēju.



1.8. attēls. **Dažādas biomasas siltumspēja** (izstrādājusi autore, izmantojot Kozlovska et al., 2012)

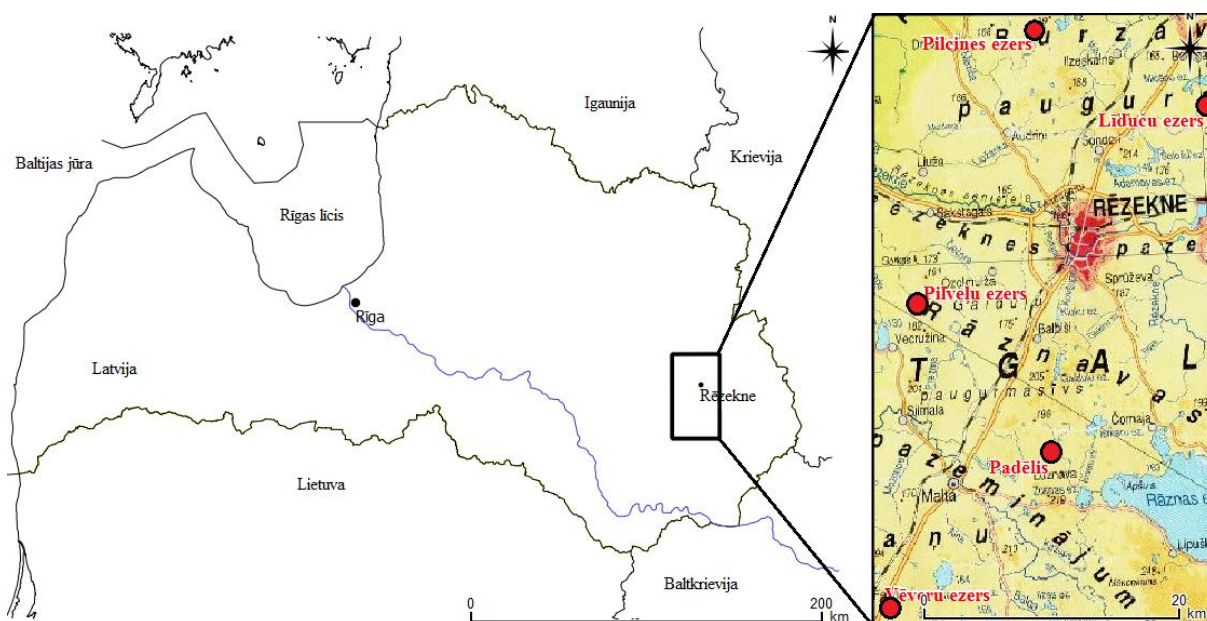
Kā galvenā sapropeļa priekšrocība briekšu izgatavošanai tiek minēta tā spēja kalpot kā saistviela, tomēr, lai sasniegtu optimālos apstākļus, sapropeli, nav vēlams pievienot vairāk kā 50%. Pretējā gadījumā brieketes kļūst neizturīgas, zaudē saistīšanas spēju pārmērīgi lielā mitruma dēļ, kas apgrūtina arī briekšu aizdedzināšanu.

Analizējot sapropeļa briekšu sadegšanas gāzu sastāvu un daudzumu, konstatēts, ka standartos noteiktie normatīvi netiek pārkāpti (Kozlovka et al., 2012).

## 2. MATERIĀLI UN METODES

### 2.1. Paraugu ievākšanas vietas

Paraugi ievākti piecos Rēzeknes novada ezeros. Ezeri atrodas Latgales augstienē, starppauguru ieplakās (2.1. attēls) un ir pieskaitāmi pie glaciālās izcelsmes ezeriem, kas veidojušies pirms aptuveni 10 – 15 tūkstošiem gadu, kūstot pēdējam apledojumam (Cimdiņš, 2001).



2.1. attēls. Ezeru atrašanās vietas (izveidojusi autore, izmantojot GIS Latvia 9.08.28, fiziogēogrāfiskā karte)

#### **Pilveļu ezers**

Pilveļu ezers (2.2., 2.3. attēls) (sin. Kaupiņņa ezers) atrodas Rēzeknes novada Sakstagala pagasta D daļā, 1,5km uz D no Ciskādiem. Dabas rajons: Latgales augstiene, apvidus: Rēzeknes – Maltas pazeminājums. Pilveļu ezers atrodas starppauguru ieplakā, tas ietilpst Daugavas lielbaseinā. Ezers atrodas uz glaciģēnajiem nogulumiem (morēnas smilšmāls un mālsmilts (gQ<sub>3</sub>ltv) (pēc LVGD kvartārģeoloģija).

Ūdens spoguļa platība ir 9,9ha, Pilveļu ezera vidējais dziļums ir 0,9m, bet lielākais – 1,0 m. Ezerskādreiz bijis vāji caurtekošs, to ieskauj 30m niedru josla. Pēc trofijas klases Pilveļu ezers klasificējams kāhipereitrofs ezers (SIA Geo-konsultants, 1998).

Ezera sapropeļa iegulas krājumi ir 360000m<sup>3</sup> (65000t ar mitrumu 60 %).

Sapropeļa slāņa vidējais dziļums ir 4,5m, bet lielākais – 5,9m. Sapropeļa klase – zilaļģu (SIA Geo-konsultants, 1998).



2.2. attēls. **Pilveļu ezers**  
(foto: O. Purmalis, 2011)



2.3. attēls. **Paraugu ievākšanas vieta Pilveļu ezerā** (izveidojusi autore, izmantojot Ortofoto 3, 2009)

### ***Pilcenes ezers***

Pilcenes ezers (2.4., 2.5. attēls) (*sin.* Pilsenes, Lampu, Kucins, Kuces ezers) atrodas Rēzeknes novada Dricānu pagasta A daļā, 1,2km attālumā uz A no Piļcenes. Dabas rajons – Latgales augstiene, apvidus – Burzavas pauguraine. Pilcenes ezers atrodas starppauguru ieplakā, tas ietilpst Daugavas lielbaseinā. Ūdenstilpe atrodas uz glaciolimniskajiem nogulumiem (smilts, aleirīts, māls (glQ<sub>3</sub>lv)) (pēc LVGD kvartārģeoloģija).

Ūdens spoguļa platība ir 7,0ha, ūdens vidējais dziļums ir 1,5m, bet lielākais 1,7m. Ezers ir ar noteci, to ieskauj līdz 10m plata niedru josla. Pēc trofijas klases Pilcenes ezers klasificējams kā eitrofs ezers (SIA Geo-konsultants, 1998).

Ezera sapropeļa iegulas krājumi ir 287000m<sup>3</sup> (63000tar mitrumu 60 %). Sapropeļa slāņa vidējais dziļums ir 4,1m, bet lielākais – 6,9m. Sapropeļa klase – organosilikātu (SIA Geo-konsultants, 1998).



2.4. attēls. **Pilcenes ezers**  
(foto: O. Purmalis, 2011)



2.5. attēls. **Paraugu ievākšanas vieta Pilcenes ezerā** (izveidojusi autore, izmantojot Ortofoto 3, 2009)

### ***Padēļa ezers***

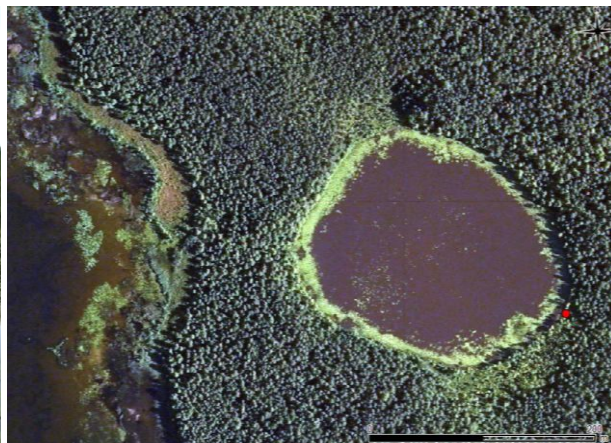
Padēļa ezers (2.6., 2.7. attēls) (sin. Padieleits) atrodas Rēzeknes novada Mākoņkalna pagasta D daļā, 4,2km attālumā uz DR no Rukmoniēm. Dabas rajons – Latgales augstiene, apvidus – Rāznavas pauguraine. Padēļā ezers atrodas starppauguru ieplakā, tas ietilpst Daugavas lielbaseinā. Ezers atrodas uz robežas starp glaciofluviālajiem nogulumiem (smilts, grants oļājs (gfQ<sub>3</sub>ltv)) (pēc LVGD kvartārģeoloģija).

Ūdens spoguļa platība ir 3,5ha, ūdens vidējais dziļums ir 1,5 m, bet lielākais 1,7 m. Ezers ir ar noteci, to ieskauj 5 līdz 10m plata niedru josla. Pēc trofijas klases Padēļa ezers pieskaitāms pie eitrofiem ezeriem (SIA Geo-konsultants, 1998).

Ezera sapropeļa iegulas krājumi ir 132000m<sup>3</sup>(ar mitrumu 60 % - 18000t). Sapropeļa slāņa vidējais dziļums ir 4,1m, bet lielākais – 6,9m. Sapropeļa klase – karbonātiskais (SIA Geo-konsultants, 1998).



2.6. attēls. **Padēļa ezers**  
(foto: Oskars Purmalis, 2011)



2.7. attēls. **Paraugu ievākšanas vieta Padēļa ezerā**  
(izveidojusi autore, izmantojot Ortofoto 3, 2009)

### ***Vēveru ezers***

Vēveru ezers (2.8., 2.9. attēls) atrodas Rēzeknes novada Freimaņu pagasta DA daļā, 1,7km attālumā uz DR no Feimaņiem. Dabas rajons – Latgales augstiene, apvidus – Feimaņu pauguraine. Vēveru ezers ir izvietojies starppauguru ieplakā, tas ietilpst Daugavas lielbaseinā. Ezers atrodas uz smilšainiem glaciofluviālajiem nogulumiem (gfQ<sub>3</sub>ltv) (pēc LVGD kvartārģeoloģija).

Ūdens spoguļa platība ir 7,5ha, ūdens vidējais dziļums ir 1,9m, bet lielākais 3,1m. Ezers ir ar noteci (grāvis uz Kovališku ezeru), to ieskauj līdz 10m plata niedru josla. Pēc trofijas klases Vēveru ezers pieskaitāms pie eitrofiem ezeriem (SIA Geo-konsultants, 1998).

Ezera sapropeļa iegulas krājumi ir  $412000\text{m}^3$ , bet - 41000t ar mitrumu 60%. Sapropeļa slāņa vidējais dziļums ir 5,5m, bet lielākais – 7,2m. Sapropeļa klase – zaļalģu (SIA Geo-konsultants, 1998).



2.8. attēls. **Vēveru ezers**  
(foto: Oskars Purmalis, 2013)



2.9. attēls. **Paraugu ievākšanas vieta Vēveru ezerā**  
(izveidojusi autore, izmantojot Ortofoto 3, 2009)

### **Līduča ezers**

Līduča ezers (2.10., 2.11. attēls) atrodas Rēzeknes novada Bērzgales pagasta DA daļā, 3,3km attālumā uz D no Bērzgales. Dabas rajons – Latgales augstiene, apvidus – Cirmas pazeminājums. Līduča ezers atrodas starppauguru ieplakā, tas ietilpst Rītupes-Veļikajas baseinā. Ezers atrodas uz mālainiem glaciolimniskajiem nogulumiem (glQ<sub>3</sub>ltv) (pēc LVGD kvartārģeoloģija).



2.10. attēls. **Līduču ezers**  
(foto: Oskars Purmalis, 2013)



2.11. attēls. **Paraugu ievākšanas vieta Līduču ezerā** (izveidojusi autore, izmantojot Ortofoto 3, 2009)

Ūdens spoguļa platība ir 5,5ha, ūdens vidējais dziļums ir 0,1m, bet lielākais 0,2m. Ezers bija caurtekošs, bet pēc nosusināšanas ir aizaudzis. Mūsdienās ezers ir gandrīz izzudis. Pēc trofijas klases Līduča ezers pieskaitāms pie distrofiem ezeriem (SIA Geo-konsultants, 1998).

Ezera sapropeļa iegulas krājumi ir 219000m<sup>3</sup>(mitrumu 60% - 58000t. Sapropeļa slāņa vidējais dziļums ir 5,3m, bet lielākais – 5,6m. Sapropeļa klase – organosilikātu (SIA Geokonsultants, 1998).

## 2.2. Lauku darbu metodes

Paraugu ievākšanas vietas tika izvēlētas, veicot detālu priekšizpēti – iepazīstoties ar ezera ģeoloģisko uzbūvi, pieejamo kartogrāfisko materiālu, sapropeļa iegulas konfigurāciju un tās biezumu pēc norādītajiem datiem sapropeļa atradņu pasēs, kā arī analizējot informāciju, kas iegūta iepriekšējo ekspedīciju laikā (20. – 21.08.2011; 06 - 07.03.2012).

### *Paraugu ievākšana*

Pirms paraugu ievākšanas tika noteikts dziļums, kādā atrodas vajadzīgā tipa sapropelis, balstoties uz iepriekšējo ekspedīciju un laboratorijas analīžu rezultātiem (2.1. tabula). Papildus 2.1. tabulā pievienota informācija par paraugiem, kas darbā izmantoti tikai salīdzināšanas nolūkiem un nav ievākti šo ekspedīciju laikā.

2.1. tabula

Paraugu ievākšanas apstākļi

Ezers	Sapropeļa veids	Apzīmējums	Dziļums, m	Ievākšanas veids	Datums, vieta	Koordinātes
Pilveļu	kūdrainais	KS2	0 – 0,6	ar urbi	02.07.2013 ZR	56°28'33,23" Z 27°7'45,64" A
	zilaļģu	ZI	2 - 2,5	ar urbi	02.07.2013 ZR	56°28'33,23" Z 27°7'45,64" A
Pilcenes	organosilikātu	OS1	1,5 – 2,5	ar urbi	03.07.2013 ZA	56°39'45,21" Z 27°17'31,40" A
Padēja	karbonātiskais	KR	2,2 – 2,8	ar urbi	04.07.2013 DDA	56°14'9,83" Z 27°21'1,88" A
	kūdrainais	KS1	0 - 0,6	ar urbi	04.07.2013 DDA	56°14'9,83" Z 27°21'1,88" A
Vēveru	zaļaļģu	ZA	0 - 1	ar ekmaņa dragu	04.07.2013 ZR	56°15'53,6" Z 27°04'14" A
Līduču	organosilikātu	OS2	3 – 5	ar urbi	06.03.2012. R	56°19'9,80" Z 27°20'1,58" A
<i>Papildus paraugi</i>						
Purvs	Kūdras tips	Apzīmējums	Dziļums, m	Ievākšanas veids	Datums, vieta	Koordinātes
Silu	Augstā tipa spilvju – sfagnu kūdra	KZ	0,1 – 0,3	ar urbi	15.05.2011 D	57°05'09'' Z 23°02'57'' A
Gāgu	Augstā tipa fuskuma kūdra	KA	0,4 – 0,6	ar urbi	15.05.2011, ZA	56°38'29" Z 22°15'7" A

### ***Paraugu ievākšanas apstākļi***



**2.12. attēls. Paraugu ievākšana Pilcines ezerā**  
(foto: O. Purmalis, 2011)

Parauga noņemšana tika veikta ar 1m garu kameras tipa mīksto iežu urbi (*2.12. attēls*), katru urbumu veicot jaunā vietā, 2m rādiusā. Urbumu skaits ir atkarīgs no paredzētā pētījuma mērķa un apjoma. Lai izvairītos no paraugu sajaukšanās, pēc katra parauga ievākšanas urbis tika noskalots. Vēveru ezerā sapropeļa paraugi no virsējā slāņa tika ievākti ar ekmaņa dragu.

Ievāktie paraugi tika ievietoti uzglabāšanai necaurspīdīgos 0,5L plastmasas spaiņos, rūpīgi tos noslēdzot, lai izvairītos no ūdens zudumiem. Uz spaiņa tika norādīta parauga ņemšanas vieta, dziļums, sapropeļa tips, datums. Sapropeļa paraugi tika uzglabāti +4°C līdz tālākām analīzēm.

### **2.3. Laboratorijas analīzes metodes**

Pirms analīžu veikšanas tiek veikta paraugu sagatavošana, kas ietver:

- parauga žāvēšanu istabas temperatūrā, smalcināšanu un iepakojšanu;
- slapjo paraugu, kas saglabājami tālākām analīzēm, rūpīga samaisīšana, iepakojšana un noglabāšana +4°C.

Pētījumā izmantotajiem sapropeļa paraugiem tika noteiktas to pamatīpašības: veids (Тюремнов, 1976), mitrums (Corey and Hayes, 1970), organisko vielu, karbonātu saturs (Heiri et al., 2001). Tāpat tika analizēts humusvielu daudzums, pielietojot atšķirīgas ekstrakcijas metodes (Blachford and Chambers, 199; Stevenson, 1998; Liu et al., 2009). Izdalītajām humīnskābēm tika uzņemti IS spektri (Coates, 2000) un veikta elementanalīze (Silamiķele et al., 2010a).

Dažādos sapropeļa etanola ekstraktos tika noteikts polifenolu, ogļhidrātu saturs, antiradikālā aktivitāte (Singleton et al., 1999; Narwal et al., 2011; Mitrovič et al., 2011).

Papildus tika sagatavoti dažādi koksnes pelnu ekstrakti, No iegūtajiem ekstraktiem dažādos apstākļos tika izdalītas humusvielas no sapropeļa un salīdzināšanas nolūkos arī no zemā tipa, augstā tipa kūdras un biohumusa. Izmantotie pelni tika raksturoti, nosakot izšķīdušo vielu daudzumu (TDS) (Atekwana et al., 2004; Walton, 1989), metālisko elementu saturu (Silamiķele et al., 2010b), kā arī uzņemot rentģedifrakcijas spektrus (Uvarov and Popov, 2013).

### 2.3.1. *Bioloģiskā sastāva noteikšana*

Analīzei izmanto 1cm<sup>3</sup> paraugu, ko atšķaida ar 10mL dejonizēta ūdens, iegūto suspensiju apstrādā ar vibromaisītāju 15min, lai izjauktu parauga koloidālo sistēmu. Pēc apstrādes paraugu caurskata ar gaismas mikroskopu 400 - 1000 reizi palielinājumā. Sapropēja paraugu veidi un bioloģiskais sastāvs tika noteikts, izmantojot speciālus alģu, saldūdens un ūdensaugu atlantus (Linne et al., 2012; Bellinger and Sigeo, 2011; Katz et al., 1977).

Analīzi veica K. Stankeviča LU ĢZZF kvartārvides laboratorijā.

### 2.3.2. *Mitruma noteikšana*

Zināmas masas traukā iesver pēc iespējas svaigāku paraugu. Pēc nosvēršanas paraugu karsē 24 h pie 105°. Pēc tam atkārtoti tiek svērts paraugs. Parauga mitrumu aprēķina pēc formulas:

$$W\% = \frac{m_{sāk.} - m_{kars.}}{m_{sāk.}} \times 100, \text{ kur}$$

W% = parauga mitrums procentos;

m<sub>kars.</sub> = iesvara masa pēc karsēšanas, no kuras atņemta trauka masa, g

m<sub>sāk.</sub> = iesvara masa pirms karsēšanas, no kuras atņemta trauka masa, g

### 2.3.3. *Karsēšanas zudumu noteikšana (LOI – loss on ignition method)*

Ar analītiskajiem svāriem (*KERN ALJ 220-4*, ± 0,0001 g) nosver 1 g gaissausa sapropēja paraugu pirms tam 105°C izžāvētā un nosvērtā tīģelī. Pirms svēršanas paraugs tiek homogenizēts ar karoti.

Tīģelus ar iesvāriem ievieto līdz 200 – 250°C uzsildītā mufeļkrāsnī (*Omron E5CK*; karsēšanas t° līdz 1000°C) un 1h laikā uzsilda līdz 550°C. Paraugus karsē 4h, atdzesē un nosver. Tad atkārtoti ievieto līdz 200 - 250°C uzsildītā mufeļkrāsnī un 1h laikā uzsilda līdz 950°C, paraugus karsē 2h, atdzesētus nosver. Karsēšanas laika atskaite tiek uzsākta, kad temperatūra mufeļkrāsnī sasniedz nepieciešamo paraugu karsēšanas temperatūru (Heiri et al., 2001).

Parauga organisko vielu daļu % (*LOI<sub>550</sub>*) pēc sadedzināšanas pie 550°C aprēķina pēc formulas:

$$LOI_{550} = \frac{m_{105} - m_{550}}{m_{550}} \times 100, \text{ kur}$$

m<sub>105</sub> – parauga sausais svārs pirms sadedzināšanas, g;

m<sub>550</sub> – parauga sausais svārs pēc karsēšanas pie 550°C, g;

Parauga karbonātu masas daļu % (*LOI<sub>950</sub>*) pēc sadedzināšanas pie 950°C aprēķina pēc sekojošas formulas:

$$LOI_{950} = \frac{m_{550} - m_{950}}{m_{105}} \times 100, \text{ kur}$$

$m_{550}$  – parauga sausais svars pēc organisko vielu sadedzināšanas pie 550°C, g;  
 $m_{950}$  – parauga sausais svars pēc sadedzināšanas pie 950°C, g (Heiri et al., 2001).

#### **2.3.4. Sapropēja dispersiju stabilitātes noteikšana**

Sapropēja dispersiju stabilitātes noteikšanai tika pielāgota metode ūdens duļķainības noteikšanai (Grayson et al., 1996). 1g dabiski mitra sapropēja tiek atšķaidīts 50 reizes un apstrādāts ar vibromaisītāju 10 minūtes. Iegūtās dispersijas stabilitāte atkarībā no laika tika noteikta ar spektrofotometrijas palīdzību, izvēloties ražotāja piedāvātu standartprogrammu „Turbidity” (*Hach Lange DR 2800; ±2 FAU, diapazons 0 - 1000 FAU*).

#### **2.3.5. Koksnes pelnu un to ekstraktu izpēte**

##### ***Pelnu sagatavošana***

Parastā bērza (*Betula pendula*) un parastās egles (*Picea abies*) malka tika pārpelnota mufelkrāsnī (*Omron E5CK*) 550°C temperatūrā 4h (Etitgni and Campbell, 1991). Iegūtie pelni tika savākti un uzglabāti plastmasas maisiņos eksikatorā tālākām analīzēm.

##### ***Rengendifrakcijas spektru uzņemšana***

Gaissausu paraugu saberž ahāta piestā un 0,3g vienmērīgi iepresē kivetē, kuru pēc tam ievieto rengendifraktometrā (*Bruker D8 Advance*) un, izmantojot programmu XRD Commander 2.6.1., uzstāda analīzes parametrus: uzņemšanas diapazons:  $2\theta = 5^{\circ} - 65^{\circ}$ , solis  $0,02^{\circ}$ , soļa ilgums 0,5s. Uzņemšanas diapazons  $2\theta$  skalā  $20 - 60^{\circ}$  un  $3 - 60^{\circ}$ , mērījuma solis  $0,02^{\circ}$  un soļa ilgums – 0,1s (Uvarov and Popov, 2013). Iegūtās rengendifraktogrammas tika apstrādātas ar programmu EVA 2.0. Analīzes veica J. Kostjakovs LU Ķīmijas fakultātē.

##### ***Pelnu ekstraktu sagatavošana***

Traukā tiek iesvērts noteikts (0,05g; 0,1g; 5g; 10g; 22,5g) pelnu daudzums (bērza un egles), pievienoti 50 mL dejonizēta ūdens, un izturēts 1 h ultraskaņas vannā (*jauda 0,27 kW*), tādejādi sagatavojot dažādu koncentrāciju bērza un egles pelnu ekstraktus (no 1g/L līdz 450 g/L). Pēc apstrādes ar ultraskaņu, paraugi tiek atdzesēti un filtrēti. Filtrātā tiek mērīts pH un elektrovadītspēja. Izšķīdušo vielu daudzumu (*TDS – total dissolved solids*) aprēķina pēc sakarības:

$$TDS = EDS \times k, \text{ kur}$$

TDS = Izšķīdušo vielu daudzums, mg/L

EDS = elektrovadītspēja,  $\mu\text{s}$

K = 0,5, pārrēķina koeficients, (Atekwana et al., 2004; Walton, 1989).

Zinot izšķīdušo vielu daudzumu, aprēķina šķīdumu koncentrācijas procentos. Tālākam darbam tiek pagatavots 1% bērza pelnu šķīdums (60g pelni uz litru destilēta ūdens = 60g/L).

### **2.3.6. Humusvielu izdalīšana un daudzuma noteikšana**

Lai noteiktu dažādu ekstrahentu efektivitāti, tika pielietoti 3 reaģenti – NaOH, KOH un Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ar koncentrācijām 0,1%, 0,5%, 1%, 2%, 4%, 8%.

Analīzei iesver (*KERN ALJ 220-4*; ±0,0001 g) 5g sausa parauga. Iesvaru ievieto stiklatraukā ar tilpumu 120mL un pievieno 100mL 0,1%NaOH, kam pirms tam ir nomērīts pH (*pH metrs HANNA instruments pH 213*, ±0,01 pH; *elektrods - HANNA instruments, kods HI 1131B*).Traukus ievieto kratītājā uz 24h (*Bio San PSU-20 kratītājs, maksimālais apgriezienu skaits 250 r.p.m*). Pēc 24h paraugus filtrē caur papīra filtru. Ja šķīdumam ir pārāk intensīva krāsa, to atšķaida vairākas reizes līdz nepieciešamajai krāsas intensitātei („gaišas tējas krāsai”). Iegūtajam šķīdumam mēra sorbciju pie 410nm (*Hach Lange DR 2800*; ±1,5nm)un pH. Sorbcijas vērtībai ir jābūt līdz 1,00abs un tai jāatrodas kalibrēšanas grafika vērtību diapazonā (Blachford and Chambers, 1993). Atlikušo filtrātu paskābina ar konc. HCl līdz pH ~ 2. Iztur 24h un filtrē uz papīra filtra. Filtrēšanas procesā no šķīduma tiek atdalītas humīnskābes, bet filtrātā paliek fulvoskābes. Pēc izdalīšanas humīnskābes skalo un žāvē, vēlreiz šķīdina NaOH, lai atbrīvotos no piemaisījumiem (Stevenson, 1998).No iegūtajām humīnskābēm veido kalibrēšanas grafikus. Procesu atkārto ar katru ekstrahentu dažādās koncentrācijās. Fulvoskābju šķīdumu ievieto dialīzes membrānās un dialīzē pret dejonizētu ūdeni, ko reizi dienā nomaina. Procesu pabeidz, kad dejonizētā ūdens elektrovadītspēja ir tuvu nullei. Fulvoskābju šķīdumu ievieto kristalizatorā, lai veicinātu ūdens iztvaikošanu. Kad liekais ūdens ir iztvaikojis, fulvoskābes tiek žāvētas pie 40°C (Chen et al., 1978). Humīnskābju un fulvoskābju attiecība tika izteikta kā to sorbciju attiecība pie viļņa garuma 410nm.

#### ***Humusvielu kalibrēšanas grafiks***

Humusvielu daudzumu nosaka pēc kalibrēšanas grafika taisnes vienādojuma (*2.13. attēls*).Iegūto rezultātu pareizina ar atšķaidījuma reizēm, iegūstot HV daudzumu g/L, bet pēc tam pārrēķina uz mg/g sausas (=g/L×V(L)/m(g)).Lai pārbaudītu kalibrācijas grafika taisnes vienādojuma izmaiņas atkarībā no ekstrahentu koncentrācijas, kalibrācijas grafiki tika izveidoti no humīnskābēm, kas iegūtas ar dažādas koncentrācijas sārmiem. No iegūtajām humusvielām tika izveidoti kalibrēšanas grafiki, tādejādi iegūstot 8 dažādus taisnes vienādojumus (*2.13. attēls*). Pieņemot, ka y vērtība visos vienādojumos ir konstanta (1), tika aprēķināts humusvielu daudzums mg/g, kas tiktu iegūts pielietojot katru no kalibrēšanas taisnes vienādojumiem (*1.6. tabula*).

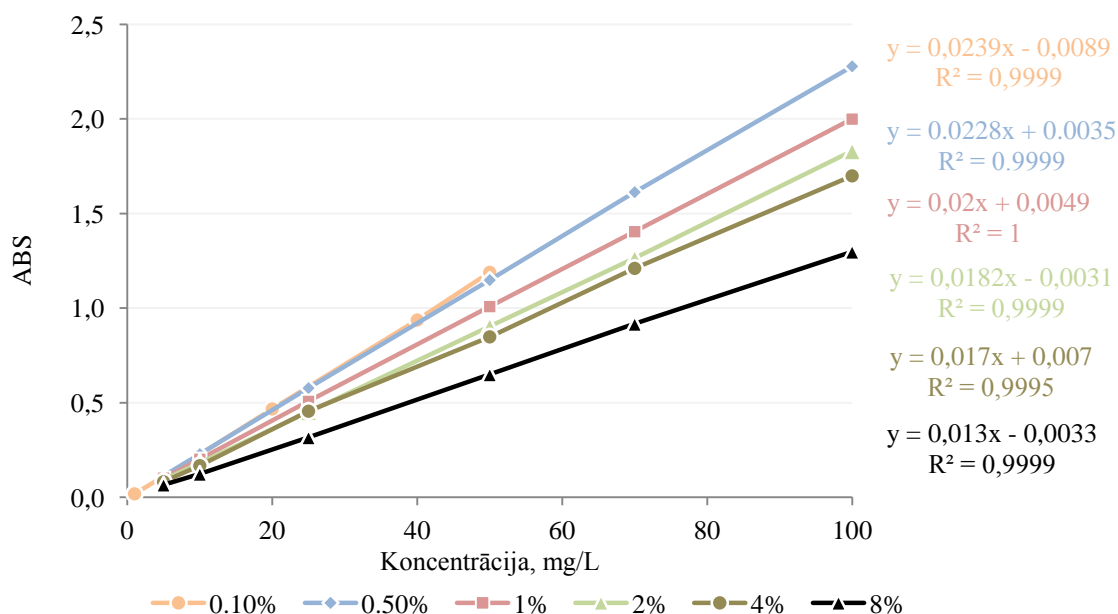
**Kalibrēšanas grafika līknes vienādojuma izmaiņas atkarībā no humusvielu izdalīšanā izmantotā ekstrahenta un tā koncentrācijas**

Nr.	Ekstrahents	Koncentrācija, %	Kalibrācijas grafika vienādojums	C <sub>HV</sub> , mg/l*
1	NaOH	0,1	$x=(y+0,0089)/0,0239$	42,21
2	NaOH	0,5	$x=(y-0,0035)/0,0228$	43,71
3	NaOH	1	$x=(y-0,0049)/0,02$	49,76
4	NaOH	2	$x=(y+0,0031)/0,0182$	55,12
5	KOH	2	$x=(y+0,00138)/0,0171$	58,56
6	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2	$x=(y-0,0015)/0,0241$	41,56
7	NaOH	4	$x=(y-0,007)/0,0170$	58,41
8	NaOH	8	$x=(y+0,0033)/0,0130$	77,18

\*Pieņemot, ka parauga absorbcija pie viļņa garuma 410 nm (y) ir 1

Visbiežāk izmantotās humusvielu ekstrakcijas metodes ietvaros (Stevenson, 1978), humīnskābes tiek skalotas ar dejonizētu ūdeni un atkārtoti šķīdinātas NaOH. Tas tiek darīts, lai nodrošinātu humusvielu atbrīvošanu no sāļu piemaisījumiem. Pētījuma rezultāti parāda, ka tas tomēr neļauj pilnībā atbrīvoties no sāļu piejaukuma, kas var radīt kļūdu līdz pat 58% (skat. 1. un 8. vienādojums 2.2. tabulā). Lai izvairītos no šādām neprecizitātēm, vēlams izvēlēties atbilstošu sārmu (vai sāļu šķīdumu) humīnskābju ekstrakcijai kalibrēšanas grafikam.

2.13. attēlā redzams, ka jo stiprāks sārms tiek izmantots humusvielu izdalīšanai no parauga, jo lielāks ir humusvielu iznākums ekstraktā



2.13. attēls. Humusvielu daudzuma noteikšanas kalibrācijas grafiks, izmantojot NaOH kā ekstrahentu dažādās koncentrācijās (standartviela - Pilveļu ezera (KS2) humusvielas).

Iespējams, ka lielāki iznākumi var rasties arī, notiekot būtiskām izmaiņām humīnskābju struktūrā, izmantojot stiprāku sārmu. Tomēr, pārpelnojojot paraugu nr. 4, tika noteikts, ka pelnu saturs tajā ir 9,3%, kas norāda uz sāļu (minerālvielu) klātbūtni. Līdzīgus rezultātus ieguva ar J.E. Gregors un H.K.J. Povels (Gregor and Powell, 1987), norādot, ka izvēloties stiprāku („agresīvāku”) ekstrahentu, iegūtās humusvielas satur lielāku pelnu saturu.

#### ***Humusvielu ekstrakcijas iznākums atkarībā no apstrādes metodes un laika***

Lai optimizētu ekstrakcijas iznākumu, papildus tika veikta ekstrakcija no kūdrainā sapropeļa (KS2) ar 2% KOH dažādos veidos. 4 paraugi ar iesvaru 0,5g tika aplieti ar 100ml 2% KOH. Katrs paraugs tika apstrādāts atšķirīgā veidā: izturēšana, kratīšana (140 apgriezieni minūtē), apstrāde ar ultraskaņu (0,27kW) un karsēšana (80°C). No katra parauga pēc noteikta laika intervāla tika paņemts 0,1mL parauga, kuru atšķaidīja un noteica humusvielu daudzumu pēc 2.3.6.nodaļā aprakstītās metodes. No iegūtajiem rezultātiem tika konstruēts grafiks, kas parāda izdalīto humusvielu daudzumu atkarībā no laika un apstrādes metodes.

#### ***Humusvielu izdalīšana no sapropeļa ar kavitācijas metodi***

Papildus tika noskaidrota kavitācijas ietekme uz humusvielu ekstrakciju no ZI sapropeļa. 1000mL dabiski mitra paraugā tika iejaukti 10g granulveida KOH. Paralēli paraugi apstrādāti ar hidromehānisko kavitācijas iekārtu (jauda 10kW; 2800 apgriezieni/min; ražošanas jauda 300-400 L/h, t°C līdz 45°C) 10, 20, 30, 40, 50 un 60 minūtes (Liu et al., 2009). Iegūtajos paraugos humusvielu daudzums noteikts spektrometriski.

Kavitētie paraugi tika sagatavoti sadarbojoties ar profesoru S. Cifanski (Rīgas Tehniskajā universitātē, Mehānikas institūts).

#### ***Oksidētāju ietekme uz humusvielu ekstrakciju***

Lai noteiktu oksidētāju ietekmi uz humusvielu ekstrakcijas iznākumu, tika izmantota 30% slāpekļskābe un 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 0,5g parauga tiek iesvērti 100 ml vārglāzē un aplieti ar 2,5mL oksidētāja un izturēti 24h. Pēc tam tiek veikta HV ekstrakcija ar 47,5mL 1% KOH šķīdumu, izmantojot 2.3.6. nodaļā aprakstīto metodi. Iegūtie rezultāti tika salīdzināti ar humusvielu ekstrakcijas iznākumu no paraugiem, kas netika apstrādāti ar oksidētāju.

#### ***Kompleksveidotāju ietekme uz humusvielu ekstrakciju***

Lai noskaidrotu kompleksveidotāju ietekmi uz ekstrakcijas iznākumu, tika izmantoti kompleksveidotāji EDTA (etilēndiamīntetraetiķskābe) un K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ar masas attiecību pret paraugu (0,05-0,5):1. Pagatavo izejas šķīdumus – 1g vielas izšķīdina 200mL 1% KOH, iegūstot 0,5% šķīdumus (EDTA un K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>). Tālāk rīkojas pēc shēmas:

1:0,5 (paraugs:kompleksveidotājs) → 0,5 paraugs + 50mL 0,5% šķīduma

1:0,1 (paraugs:kompleksveidotājs) → 0,5 paraugs + 10mL 0,5% šķīduma + 40 ml 1%KOH

1:0,05 (paraugs:kompleksveidotājs)→0,5 paraugs + 5mL 0,5% šķīduma + 45mL 1%KOH

Pēc tam, kad ir sagatavoti paraugi, ekstrakcija tiek veikta pēc 2.3.6. nodaļā aprakstītās metodes. Iegūtos datus salīdzina ar rezultātiem, kas iegūti apstrādājot paraugu, kam netika papildus pievienots kompleksveidotājs.

### ***Humusvielu ekstrakcija, izmantojot dažādus pelnu ekstraktus***

Ekstrakcijas apstākļu izpētei tiek sagatavoti sapropeļa (KS2) paraugi ar iesvaru 0,5g un pievienots 50mL 1% bērzu malkas pelnu šķīdums. Katrs paraugs tiek apstrādāts atšķirīgā veidā: 1h apstrāde ar ultraskaņu, 1h kratīšana (*140 apgriezieni minūtē*), 1h sildīšana (80°C), maisīšana magnētiskajā maisītājā, kā arī izturēšana 1h. Pēc apstrādes paraugi tiek filtrēti un filtrātā noteikts to pH un humusvielu daudzums (*pēc 2.3.4. nodaļā aprakstītās metodes*).

Salīdzināšanas nolūkos humusvielu ekstrakcija tika veikta no augstā tipa kūdras, zemā tipa kūdras un biohumusa pēc iepriekš aprakstītās metodes (*2.3.4. nodaļa*).

Papildus tika sagatavota līkne, kas attēlo pelnu ekstraktu koncentrācijas (g/L) un izdalīto HV daudzuma attiecību.

### ***2.3.7. Furjē transformācijas infrasarkanā spektra uzņemšana***

Furjē transformācijas infrasarkanā spektra uzņemšanai izdalītās humīnskābes tiek izžāvētas līdz gaissausam stāvoklim (105°C), sasmalcinātas ahāta piestā. 10mg parauga pievieno 200mg kālija bromīda, 30mg sagatavotā maisījuma ievieto paraugu turētājā un sapsesē caurspīdīgā plāksnītē, izmantojot rokas presi (Coates, 2000).

Darbā tika izmantots Furjē spektrofotometrs *Nicolet AVATAR 330*. FTIS spektru viļņu garumu intervāls 4000 – 400cm<sup>-1</sup>, intervāls – 0,5cm<sup>-1</sup>, skanēšanas reižu skaits – 6, izšķirtspēja – cm<sup>-1</sup>.

### ***2.3.8. Elementsastāva noteikšana***

Dažāda tipa sapropeļa paraugi un humīnskābes tiek izžāvēti un sasmalcināti dzirnaviņās (*Aurum*). Oglekļa, ūdeņraža un slāpekļa (C, H, N, S) saturu nosaka ar *Elemental Analyzer Model EA-11008* (Carlo Erba Instruments), izmantojot sadedzinātās gāzes hromatogrāfijas metodi. Katra parauga analīzi atkārtoti trīs reizes, vidējā vērtība tiek pieņemta par patieso. Noteiktās vērtības normalizē attiecībā pret pelnu saturu. Skābekļa saturu izsaka kā starpību (Silamiķele et al., 2010a).

Analīzes veiktas LR Organiskās sintēzes institūtā. Iegūtie dati tika izmantoti, lai aprēķinātu elementu attiecības.

### 2.3.9. *Metālu satura noteikšana*

1g gaissausu paraugu aplej ar 25mL 50% analītiski tīras HNO<sub>3</sub> un 5mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, karsējot ietvaicē līdz pusei. Pievieno papildus 25mL 50% HNO<sub>3</sub>. Šķīdumu uzkarsē līdz viršanai, atdzesē un filtrē līdz 50mL (Silamiķele et al., 2010b).

Sagatavotajā paraugā metālu satura analīzi veic ar *Perkin Elmer Instrument AAnalyst 200* ar liesmas atomizāciju. Na, Mg, K, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb un Co mērījumi veikti acetilēna – gaisa liesmā, bet Ca, Cr mērījumi acetilēna – N<sub>2</sub>O liesmā. Absorbciija tika mērīta ar fona korekciju.

### 2.3.10. *Etanola ekstraktu sagatavošana un ekstrakcijas apstākļu optimizācija*

Lai noskaidrotu optimālos apstākļus sapropeļa etanola ekstraktu pagatavošanai, tika veikti eksperimenti, variējot iesvara daudzumu (1,3 un 5g), kā arī etanola koncentrāciju (40 un 80%).

Paraugus pēc žāvēšanas +40<sup>0</sup>C samaļ dzirnaviņās (*Aurum*). 1g sasmalcinātus paraugus iesver aizskrūvējamā traukā un aplej ar 100mL 40% un 80% etanolu. Traukus aizskrūvē un ievieto ultraskaņas vanniņā (*Cole-Parmer, jauda 0,27kW*) 20min. Pēc apstrādes ar ultraskaņu paraugus krata 24h. Paraugu pēc kratīšanas atkārtoti ievieto ultraskaņas vanniņā uz 10min. Pēc tam maisījumu filtrē caur papīra filtru. Iegūto ekstraktu glabā ledusskapī. Darbību atkārtoti variējot iesvaru, kā arī etanola koncentrāciju.

### 2.3.11. *Polifenolu satura noteikšana sapropeļa ekstraktos*

Maisījumu sagatavo 10mL mēģenē. 1mL iepriekšsagatavota 80% etanola ekstrakta tiek pievienots 5ml Folin-Ciocalteu reaģents (10%, sagatavots izmantojot destilētu ūdeni (10mL reaģenta atšķaida līdz 100mL)). Pēc 5min pievieno 7,5%, 4mL nātrija karbonāta (7,5g nātrija karbonāta atšķaida līdz 100mL)), mēģeni aizskrūvē un apstrādā ar vibromaisītāju. Maisījumu tur 2h tumšā vietā istabas temperatūrā. Absorbciija tiek mērīta cilindriskajā kivetē pie 725nm (Singleton et al., 1999). Tiek veikti trīs paralēlie mērījumi, gala rezultāts tiek izteikts kā vidējais.

Kā standartu izmanto galluskābi. Kalibrācijas līkni izsaka GSE/100g sausnas izmantojot formulu:

$$C = a \times y \times \frac{V}{m} \times 100, \text{ kur}$$

C - GSE mg/ 100g parauga;

a - ekstrakta atšķaidījums, reizes (ja ekstraktu nešķaida tad 1);

y - kopējā fenola savienojuma masas koncentrācija pēc kalibrēšanas taisnes, mg/mL;

V- šķīdinātāja tilpums;  
m - parauga masa.

*Kalibrācijas līknes (2.14. attēls) uzņemšana:*

25 mg galluskābe → 250 mL destilēta ūdens = 100 mg/L no pamatšķīduma jāņem:

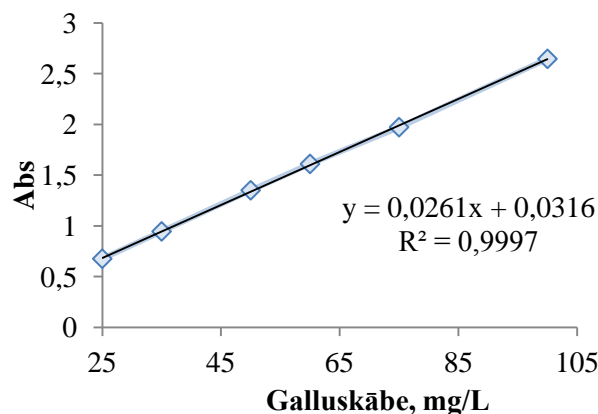
75 mL → 100 mL = 75 mg/L

30 mL → 50 mL = 60 mg/L

25 mL → 50 mL = 50 mg/L

35 mL → 100 mL = 35 mg/L

25 mL → 100 mL = 25 mg/L



**2.14. attēls. Kopējā polifenolu daudzuma noteikšanas kalibrācijas līkne (standartviela – galluskābe)**

### **2.3.12. Antiradikālās aktivitātes noteikšana sapropeļa ekstraktos**

Antiradikālās aktivitātes noteikšanai izmanto difenilpikrilhidrazila radikāļa šķīdumu (DFPH). Šķīduma pagatavošanai izmanto 4mg vielas, ko izšķīdina 100mL mērkolbā 96% etanolā. Absorbciju mēra 1cm kivetē pie 517nm. Tiek izmantota 10mL aizskrūvējama mēģene. Sākotnēji nosaka kontroles absorbciju ( $A_0$ ), kas nedrīkst pārsniegt 1. Mēģenē ievieto 3,6mL sagatavotā DFPH šķīduma un tam pievieno 0,3mL 80% etanola, un nosaka absorbciju pie noteiktā viļņa garuma. Par nulles mērījumu izmanto 80% etanolu. Lai analizētu paraugus, mēģenē ielej 3,6mL DFPH šķīduma un pievieno 0,3mL sagatavotā ekstrakta, mēģeni noslēdz un kārtīgi sakrata, pēc 20min mēra absorbciju ( $A_p$ ) (Mitrovič et al., 2011). Tiek veikti trīs paralēlie mērījumi, gala rezultāts tiek izteikts kā vidējais.

Antiradikālā aktivitāte tiek aprēķināta procentos, izsakot cik liela daļa no radikāļa ir izreaģējusi ar ekstraktu. To nosaka pēc formulas:

$$ARA = \frac{A_0 - A_p}{A_0} \times 100, \text{ kur}$$

ARA - antiradikāļu aktivitāte;

$A_0$  – sagatavotā DFPH šķīduma absorbcija pie 517nm;

$A_p$  – sagatavota ekstrakta absorbcija pie 517nm.

### 2.3.13. Oglhidrātu satūra noteikšana sapropeļa ekstraktos

Mērkolbās ielej 1mL parauga un pievieno 1mL 5% fenola šķīduma, pēc tam strauji pievieno 5mL koncentrētas sērskābes. Nepieciešams sērskābi pievieno tik strauji, lai nodrošinātu vienmērīgu reaģentu sajaukšanos un uzkaršanu. Pēc 10min mērkolba ar paraugu tiek sakratīta un atstāta 20min istabas temperatūrā. Pēcāk tiek mērīta absorbcija pie 48nm un 490nm. Oglhidrātu daudzums tiek noteikts pēc kalibrācijas līknes (Narwal et al., 2011). Tiek veikti trīs paralēlie mērījumi, gala rezultāts tiek izteikts kā vidējais.

#### Kalibrācijas līknes (2.15. attēls) sagatavošana

50 mg glikoze > 250 mL destilēta ūdens = 200mg/L no pamat šķīduma jāņem:

75 mL → 100 mL = 150 mg/L

30 mL → 50 mL = 120 mg/L

25 mL → 50 mL = 100 mg/L

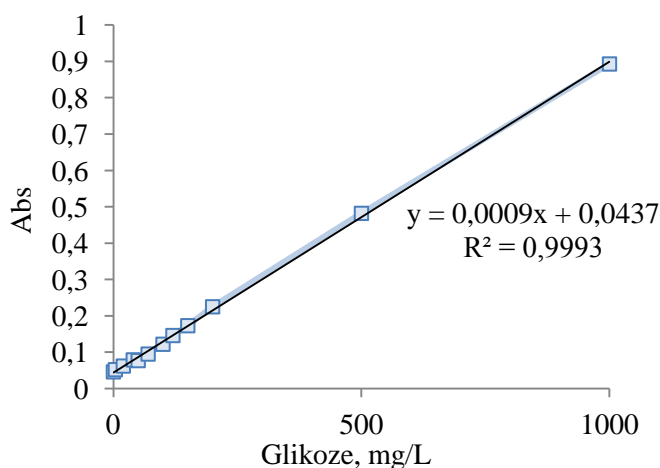
35 mL → 100 mL = 70 mg/L

25 mL → 100 mL = 50 mg/L

10 mL → 50 mL = 40 mg/L

5 mL → 50 mL = 20 mg/L

1 mL → 50 mL = 4 mg/L



2.15. attēls. Oglhidrātu daudzuma noteikšanas kalibrācijas līkne (standartviela- glikoze)

## 2.4. Datu apstrādes metodes

Grafiskie attēli tika veidoti ar programmu *MS Excel*, bet kartogrāfiskais materiāls veidots, izmantojot brīvpieejas programmu *Quantum Gis 2.0.1*. Korelācijas analīze veikta izmantojot *MS Excel* (Data → Data analysis → Correlation).

### 3. REZULTĀTI UN TO APSPRIEŠANA

#### 3.1. Izmantoto paraugu apraksts

Pētījumā tika izmantoti 5 dažādi sapropeļa tipi – organosilikātu (divi paraugi), kūdrainais (divi paraugi), karbonātiskais, zilaļģu un zaļaļģu sapropelis (3.1. tabula). Kā papildus paraugi salīdzināšanai ar sapropeli tika izmantota augstā un zemā tipa kūdra, kā arī slietu biohumuss.

3.1. tabula

Pētījumā izmantoto paraugu raksturlielumi

Paraugu ievākšanas vietas	Parauga veids	Apzīm.	Mitrums %	Org. v., %	Karbonāti, %
Sapropelis					
Pilcines ezers	Organosilikātu	OS1	90,20	58,61	2,38
Līduču ezers	Organosilikātu	OS2	88,38	47,91	2,23
Padēļa ezers	Kūdrainais	KS1	94,18	93,07	1,31
	Karbonātiskais	KR	77,00	15,27	35,57
Pilveļu ezers	Kūdrainais	KS2	94,10	90,21	0,39
	Zilaļģu	ZI	94,22	84,51	1,26
Vēveru ezers	Zaļaļģu	ZA	95,81	86,25	1,18
Kūdra					
Gāgu purvs	Augstā tipa kūdra	KA	85,3	99,04	-
Silu purvs	Zemā tipa kūdra	KZ	87,9	96,54	-
Biohumuss					
Wormhouse, Alūksne	Biohumuss (100% Slietu BIOhumuss)	BH	0,47	34,56	4,42

Pilveļu kūdrainais sapropelis (turpmāk – KS2) ir tumši brūnā krāsā. Tajā redzamas augu atliekas, pēc konsistences sapropelis ir šķidr (mitrums 94,10%). Raksturīgs augsts organisko vielu saturs (93,07%), bet karbonātu piejaukums uzskatāms par nebūtisku (0,39%). Padēļa ezera kūdrainais sapropelis (turpmāk – KS1) arī ir tumši brūns, ar redzamām augu atliekām un augstu mitruma daudzumu (94,18%) un organisko vielu saturu (93,07%). Paraugi uzskatāmi par līdzīgiem.

Pilcines ezera organosilikātu sapropelis (turpmāk – OS1) ir tumši brūns, tajā ir sataustāmi smilšu graudi, pēc uzbūves – recekļains. Mitruma saturs – 90,2%. Līduču ezera organosilikātu sapropelis (turpmāk – OS2) arī ir recekļveidīgs, pēc krāsas gaišāks nekā OS1, ar zemāku organisko vielu saturu (47,91%). Mitruma saturs līdzīgs – 88,38%. Salīdzinot ar

kūdraino sapropeli OS1 un OS2 ir relatīvi augsts karbonātu saturs, attiecīgi – 2,38% un 2,23%.

Pilveļu ezera zilaļģu sapropelis (turpmāk – ZI) ir tumši, tumši brūna krāsā ar oranži-zaļu nokrāsu, tam ir homogēna, recekļveida struktūra. Augsts mitruma saturs – 94,22%, organisko vielu saturs – 84,51%, bet karbonātu saturs zems – 1,26%. Vēveru ezera zaļāļģu sapropelis (turpmāk – ZA) ir tumši brūnā krāsā ar zaļganu nokrāsu, raksturīgs augsts mitruma līmenis – 95,81%, organisko vielu daudzums – 86,25, bet karbonātu saturs – 1,18%. Abu aļģu sapropeli (ZI un ZA) īpašības ir līdzīgas.

Padēļa ezera karbonātiskā sapropeļa (turpmāk – KR) īpašības uzskatāmas par atšķirīgām, salīdzinot ar pārējiem sapropeļa paraugiem. Organisko vielu daudzums (15,27%) un mitruma saturs (77,00%) tajā ir mazāks nekā citiem pētītajiem sapropeļa paraugiem. Paredzams, ka KR ekstraktvielu īpašības ir ievērojami citādākas nekā pārējo paraugu.

Kā papildus paraugi salīdzināšanai izmantoti kūdras paraugi – Gāgu purva augsta tipa kūdra (turpmāk – KA) un Silu purva zemā tipa kūdra (turpmāk – KZ). KA ir dzeltenī-oranža krāsā, nav labi sadalījusies – viegli ir izšķīramas augu atliekas. KZ ir tumši brūnā krāsā, redzamas pārkoksnējušās augu atliekas. Biohumusa paraugs (turpmāk – BH) ņemts no rūpnieciski ražota *Wormhouse* produkta. Paraugs ir tumši brūns, tas ir neviendabīgs, ar lielu smilšu piejaukumu.

### 3.2. Humusvielu ekstrakcija

Par optimālu humusvielu ekstrakcijas metodi uzskatāma tā, kas ekstrakcijas procesā nerada gala produkta piesārņojumu ar citām vielām un neizraisa būtiskas izmaiņas humusvielu struktūrā, tajā pašā laikā nodrošinot maksimālu ekstrakcijas iznākumu (Piccolo and Mirabella, 1987; Ramunni and Palmieri, 1985). Literatūrā ir atrodami atšķirīgi humusvielu ekstrakcijas metožu varianti un dažādi viedokļi par labāko, tāpēc metodes izvēle visbiežāk atkarīga no pētījuma mērķa.

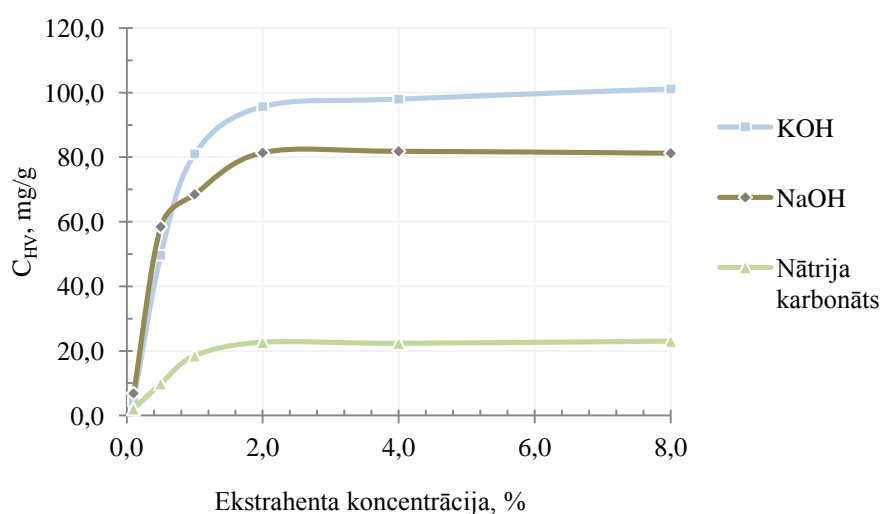
Lai noskaidrotu optimālos apstākļus sapropeļa humusvielu ekstrakcijai, tika veikti eksperimenti ar dažādu koncentrāciju ekstrahentiem (NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, koksnes pelni) dažādos ekstrakcijas apstākļos (izturēšana, sildīšana, kratīšana un apstrāde ar ultraskaņu, kavitācija). Kā izejas materiāls iepriekš minētajos eksperimentos izmantots Pilveļu ezera kūdrainais sapropelis (KS2) sapropelis, jo tajā ir visaugstākā humusvielu koncentrācija, izņemot kavitācijas eksperimentus, kur tika izmantots Pilveļu ezera zilaļģu sapropelis (ZI).

Papildus veikta humusvielu un fulvoskābju attiecības izmaiņas atkarībā no ekstrahenta koncentrācijas un pH izmaiņu izpēte ekstrakcijas procesā.

### 3.2.1. Ekstrahentu ietekme uz humusvielu ekstrakcijas iznākumu

Humusvielu izdalīšanai tiek izmantoti tādi ekstrahenti kā sārmī, helatējoši savienojumi, sāļu šķīdumi un organiskie šķīdinātāji (Mecozzi et al., 2001). Kā vēsturiski pirmie ekstrahenti izmantoti bāziskie šķīdumi, kas vēl joprojām tiek visplašāk izmantoti un ir efektīvākie, lai gan tiek uzskatīts, ka tie ekstrakcijas procesā izmaina humusvielu struktūru (humusvielu makromolekulu sadalīšanās, amino-karboksilgrupu kondensēšanās) (Rosa et al., 2005; Piccolo and Mirabella, 1987). Ja sārms  $\text{pH} > 12$ , tas var izšķīdināt makrostruktūras, kuras ir brīvā formā vai saistītas ar sedimentu minerālo daļu. Tomēr ekstrakcija sārmainā vidē ir jāveic  $\text{N}_2$  atmosfērā, tādējādi izvairoties no tā oksidēšanās un organiskā materiāla sabrukšanas (Gieguzynska et al., 2009). Savukārt organisko šķīdinātāju maisījumi izdala humusvielu frakciju ar mazāku molekulmasu nekā neorganiskie šķīdinātāji ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  u.c.), kas skaidrojams ar mazāku silikātu piemaisījumu, kā arī to, ka tiek izdalītas humusvielas, kas ir mazāk humificētas, jaunākas, un, iespējams, arī mobilākas (Piccolo and Mirabella, 1987).

Tā kā viens no pētījuma uzdevumiem ir izpētīt iespējas izdalīt no sapropeļa praktiski pielietojamus ekstraktus, tika izvēlēti neorganiskie ekstrahenti  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  un sāļu ūdens šķīdums –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ar koncentrācijām 0,1%, 0,5%, 1%, 2%, 4% un 8% (3.1. attēls).

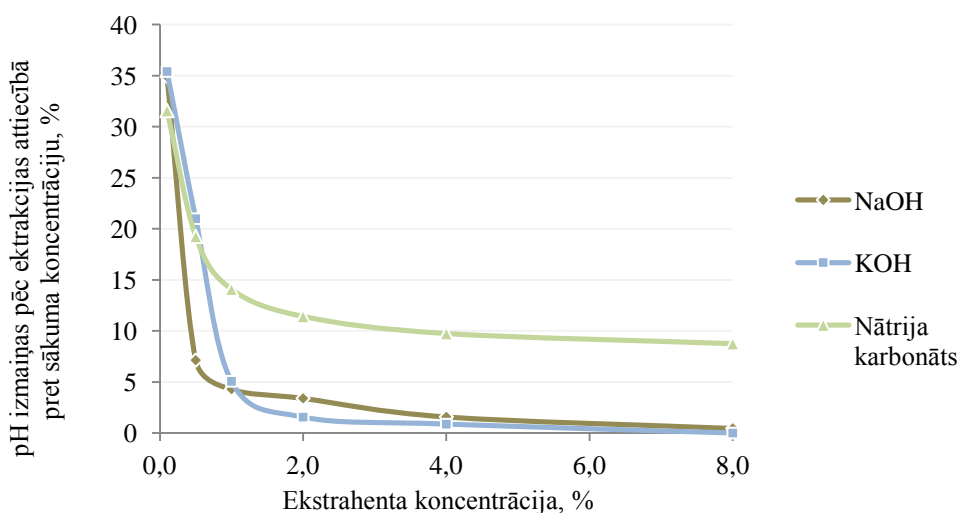


#### 3.1. attēls. Izdalīto humusvielu daudzums no KS2 sapropeļatkarībā no ekstrahenta un tā koncentrācijas

Efektīvākais ekstrahents no apskatītajiem ir  $\text{KOH}$ .  $\text{NaOH}$  kā ekstrahenta efektivitāte ir par ~15% zemāka nekā  $\text{KOH}$ .  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  uzskatāmas par relatīvi neefektīvu ekstrahentu (~4 reizes zemāks ekstrakcijas iznākums). Citos pētījumos salīdzinot humusvielu ekstrakcijas ar sārmu un pirofosfātu efektivitāti no kūdras un organiskās augsnes, tika pierādīts, ka ar sāļu šķīdumu izdalās ~4 reizes mazāks humusvielu daudzums (Ramunni and Palmieri, 1985).

Šajā eksperimentā visos gadījumos ekstrakcijas optimums tiek sasniegts pie ~2% koncentrācijas, parādot, ka ekstrahentu ar lielāku koncentrāciju lietošana nav pamatota. Balstoties uz šī eksperimenta rezultātiem, tālākā ekstrakcijas apstākļu optimizācijā tika lietots 2% KOH.

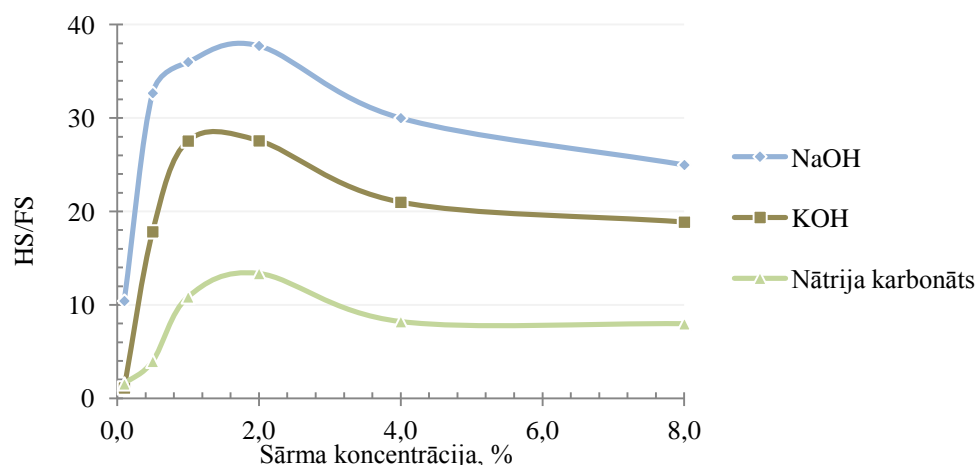
Papildus ekstrahentu efektivitātes noskaidrošanai, tika pētīts kā mainās ekstrahenta pH ekstrakcijas procesā. Lai to noskaidrotu, tika nomērīts pH ekstrahentiem pirms un pēc ekstrakcijas procesa. Eksperimentā izmantotā sapropeļa KS2  $pH_{H_2O}=5,4$  (Stankeviča, 2011). Kā redzams 3.2. attēlā vislielākās pH izmaiņas ir novērojamas, izmantojot ekstrahentus līdz 2% koncentrācijai. Cieša korelācija ( $R^2=0,70$ ;  $n=18$ ) pastāv starp izdalīto humusvielu daudzumu un pH izmaiņām - KS2 sapropelī piemīt neliela buferkapacitāte, kas spēj samazināt ekstrahenta pH, tādējādi samazinot ekstrakcijas efektivitāti (3.1., 3.2. attēls).



**3.2.attēls.pH samazinājums pēc 24 h ekstrahēšanas ar dažāda veida sārmiem (ekstrahentu izejas pH – 1. pielikums).**

Visvairāk KS2 samazina nātrija karbonāta pH, kas skaidrojams ar to, ka tas ir vājāks elektrolīts nekā kālija un nātrija hidroksīda. KS2 sapropelis vairs neietekmē ekstrahētā šķīduma pH, ja NaOH un KOH koncentrācija ir 4% un augstāka. Pie šīm vērtībām tiek sasniegts arī ekstrakcijas maksimums. Tomēr kā norādīts literatūrā, lai izvairītos no humusvielu molekulu izmaiņām, ekstrakcijai ir vēlams lietot ekstrahentu, kura pH nepārsniedz 10 (Hayes, 2006). Pētījumā izmantotajiem ekstrahentiem pH ir robežās no 11,12 līdz >14 (1. pielikums).

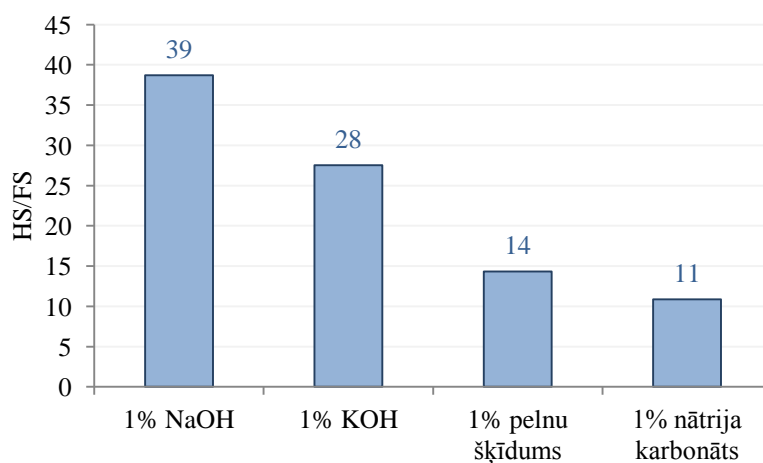
Aplūkojot humīnskābju un fulvoskābju attiecības maiņu atkarībā no sārma koncentrācijas, redzams, ka maksimālais humīnskābju daudzums tiek izdalīts, izmantojot 1-2% sārma (3.3. attēls).



3.3.attēls. Humīnskābju un fulvoskābju attiecība atkarībā no ekstrahenta koncentrācijas un veida

Humīnskābju un fulvoskābju attiecība strauji palielinās līdz sasniedz maksimumu pie 2% ekstrahenta koncentrācijas. Zemākas koncentrācijas ekstrahents (0,1%; 0,5%; 1%) nespēj pilnībā izdalīt visas organiskajā materiālā esošās humīnskābes, bet palielinoties ekstrahenta koncentrācijai, palielinās izdalīto humīnskābju daudzums, līdz KOH sasniedz 2% koncentrāciju, tad humīnskābju iznākums samazinās, kas, iespējams, skaidrojams ar to, ka stipra sārma iedarbībā tiek izmainīta humīnskābju struktūra, padarot tās līdzīgas pēc uzbūves fulvoskābēm. Fulvoskābēm ir zemāka molekulmasa un augstāks skābekļa saturs, bet zemāks oglekļa saturs, kā arī lielāks skābo funkcionālo grupu saturs (pārsvarā karboksilgrupas) (Blondeau, 1986). Šādas izmaiņas ir uzskatāmas par nevēlamām, tāpēc, kā minēts iepriekš apspriežot efektivitātes un koncentrācijas saistību, nav vēlams izmantot humusvielu ekstrakcijai sārmu ar koncentrāciju >2%.

Salīdzinot fulvoskābju un humīnskābju attiecību, kas tika izdalīts ar 1% pelnu šķīdumu, ar pārējo ekstrahentu, redzams, ka jo vājāks ekstrahents (zemāka pH (*1.pielikums*)), jo lielāka ir humīnskābju un fulvoskābju attiecība – vairāk izdalās humīnskābes (3.4. attēls).



3.4. attēls. Humīnskābju un fulvoskābju attiecība atkarībā no ekstrahenta veida

Izvērtējot kādu ekstrahentu izvēlēties, būtu jāņem vērā nolūks, kādām tiek paredzēts izmantot izdalītās humusvielas. Humusvielu struktūras pētījumiem piemērotāks būtu vājāks ekstrahents, bet humusvielu augsnes ielabotāja pagatavošanai 2% KOH.

### 3.2.2. *Koksnes pelnu šķīdumi kā ekstrahents*

#### *Ekstrakcijā izmantoto pelnu raksturojums*

Vidēji pēc koksnes sadedzināšanas pāri paliek 6 - 10% no sākotnējās masas. ~70% no gadījumiem koksnes pelni tiek noglabāti kā atkritumi, taču tos ir iespējams izmantot racionāli. Tikai 20% koksnes pelnu tiek pielietoti augsnes ielabošanai un 10% dažādiem citiem mērķiem, kā, piemēram, metālu reģenerācijai, cementa ražošanā un piesārņojuma kontrolei (Siddique, 2012). Viens no plašākajiem koksnes pelnu pielietojumiem ir augsnes kaļķošana. Sevišķi izplatīts tas ir Skandināvijas valstīs, kur lielas meža platības cieš no paskābināšanās (Moilanen et al., 2006).

Lai gan pelnu sastāvs var būt ļoti atšķirīgs, Eiropas Savienība (turpmāk – ES) ir noteikusi, ka pelnus, kas radušies ķīmiski neapstrādātas koksnes sadedzināšanas procesā, drīkst būt izmantoti bioloģiskajā lauksaimniecībā (Eiropas Komisijas Regulas (EK) Nr. 889/20081. pielikums).

Šajā pētījumā tika analizētas iespējas, izmantot pelnus kā ekstrahentu humusvielu izdalīšanai. Lai attīstītu potenciālo koksnes pelnu izmantošanu kā augsnes ielabotāju, tika veikti eksperimenti ar diviem bērzu malkas (B1, B2) un egles malkas (E1) pelnu ūdens ekstraktiem. Pelnu sastāva raksturošanai tajos tika noteikts metālu saturs (2., 4. pielikums) un veikta rengendifrakcijas analīze (3.2. tabula, 3. pielikums).

3.2. tabula

**Ekstraktu pagatavošanai izmantoto koksnes pelnu metālu oksīdu saturs, %**

Oksīdi Paraugi	CaO, %	K <sub>2</sub> O, %	SiO <sub>2</sub> , %	MgO, %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	SO <sub>3</sub> , %	MnO, %	ZnO, %	Pārējie
Egles malkas pelni (E1)	50,3	11,2	10,1	6,7	8,6	4,4	2,8	2,4	1,1	1,0	1,4
Bērzu malkas pelni (B1)	46,2	13,5	7,1	11,8	6,0	5,8	2,8	2,5	1,4	1,1	1,8

Iegūtie rezultāti parādīja, ka pelnu sastāvs ir ļoti dažāds, un to ietekmē dažādi faktori: koku suga, to augšanas apstākļi un vieta, kā arī sadedzināšanas temperatūra, pelnu ievākšanas un uzglabāšanas metode (Siddique, 2012). Analizēto pelnu galvenās frakcijas izteiktas oksīdu

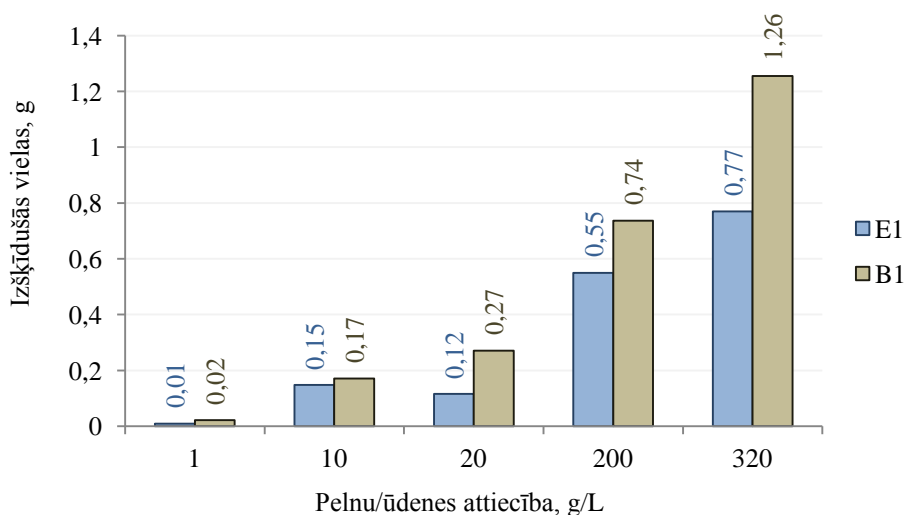
veidā ir CaO, K<sub>2</sub>O, MgO, kas nosaka pelnu bāziskumu un SiO<sub>2</sub>, kas liecina par smilšu piejaukumu (3.2. tabula).

Līdzīgi rezultāti ir iegūti arī citos pētījumos par koksnes pelniem (Cambell, 1990; Siddique, 2012; Mladenov et al., 2011).

Rengendifrakcijas analīze parādīja, ka pamatminerāls, kas veido koksnes pelnu masu ir CaCO<sub>3</sub> (3. pielikums). Konstatēts, ka pelni var saturēt ievērojamu daudzumu smago metālu, kas jāņem vērā, apsverot potenciālo pelnu pielietojumu lauksaimniecībā (2., 4. pielikums).

### ***Ekstrakcijas ar pelnu šķīdumiem efektivitāte, tās uzlabošana***

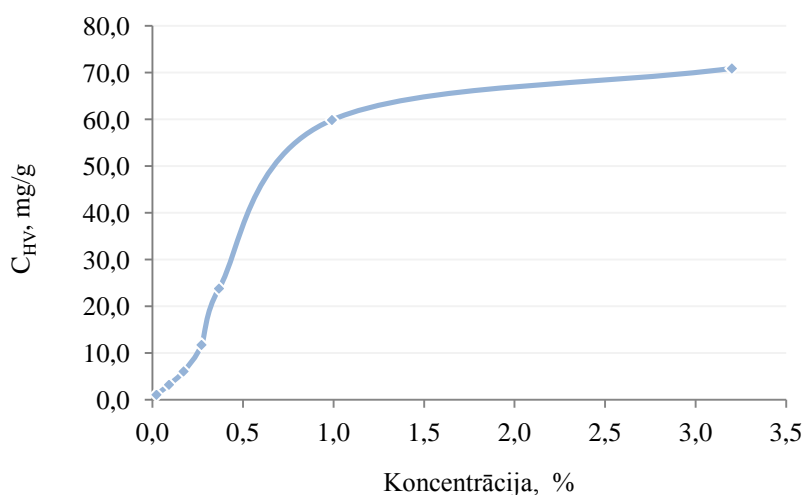
Lai izvēlētos, no kuriem apskatītajiem pelniem, pagatavot ekstraktus humusvielu izdalīšanai, tika salīdzināta to spēja šķīst ūdenī (3.5. attēls).



3.5.attēls. Izšķīdušo vielu daudzums atkarībā no koksnes pelnu un ūdens attiecības (apzīmējumi pēc 3.2. tabulas)

Kā redzams 3.5. attēlā, labāk ūdenī šķīst bērzu malkas pelnos esošās vielas, tāpēc tālākajos eksperimentos tika izmantoti bērza pelni (*Bērzs1/B1*). Tomēr ir jāatzīmē, ka šāds secinājums, ka bērzu malkas pelnos esošās vielas ūdenī šķīst labāk nekā egles malkas pelnu nedrīkst tikt vispārināts, jo rezultāts iegūts salīdzinot 2 konkrētus paraugus, kas pilnībā neatspoguļo pelnu sastāva variabilitāti.

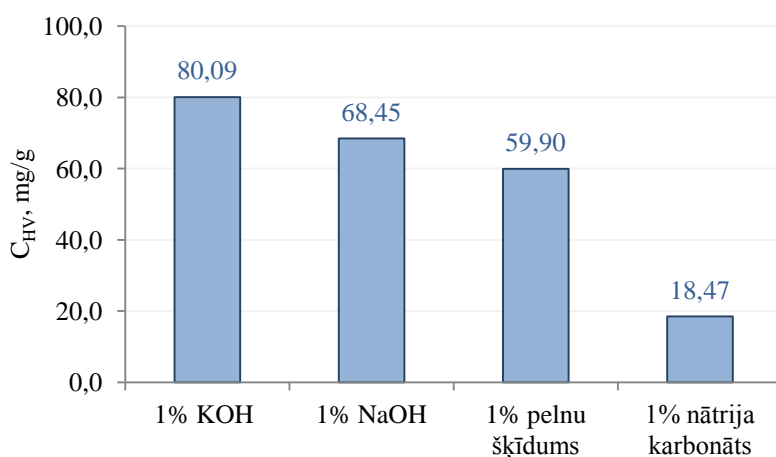
Lai noskaidrotu pelnu ekstraktu izmantošanas efektivitāti, tika izdalītas humusvielas no KS2 sapropeļa ar dažādas koncentrācijas pelnu ekstraktiem (koncentrācija(%) = izšķīdušās vielas 100mL dejonizēta ūdens). Kā redzams, palielinoties pelnu šķīduma koncentrācijai strauji palielinās ekstrakcijas efektivitāte, bet pie koncentrācijas 1% iegūto humusvielu koncentrācijas pieaugums strauji samazinās (3.6. attēls).



**3.6. attēls. Dažādu koncentrāciju bērza malkas pelnu šķīdumu humusvielu ekstrakcijas efektivitāte, izmantojot KS2 sapropeli**

Apsverot ekstrakcijas efektivitāti, nepieciešamo pelnu daudzumu šķīdumu pagatavošanai un salīdzināšanas iespējas ar iepriekš izmantotajiem ekstrahentiem (KOH, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), tālākiem eksperimentiem tika izmantots 1% B1 pelnu šķīdums (65g/L).

Salīdzinot, 1% pelnu šķīduma ekstrakcijas efektivitāti ar citu ekstrahentu efektivitāti, redzams, ka tā ir daudz augstāka kā 1% nātrija karbonāta un relatīvi nedaudz atšķiras no 1% KOH un 1% NaOH (3.7. attēls).

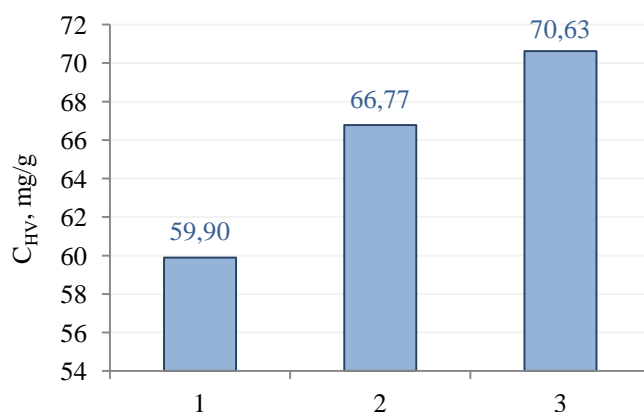


**3.7. attēls. Izdalīto humusvielu daudzums no KS2 sapropēja atkarībā no pielietotā ekstrahenta**

Rezultāti parāda (3.7.attēls), ka koksnes pelnus ir iespējams izmantot kā efektīvu humusvielu ekstrahentu no sapropēja. Tā kā pelni visbiežāk tiek klasificēti kā atkritumu produkts būtu iespējams attīstīt to jaunu pielietojuma jomu.

Lai iegūtu pēc iespējas reprezentatīvākus datus, pētījumā tika izmantoti gaissausi sapropēja paraugi. Darbu ar dabiski mitriem paraugiem apgrūtinā izmaiņas mitruma daudzumā, kas ir jāņem vērā, aprēķinot ekstrakcijas iznākumus. Rūpnieciski, iegūstot

humusvielu šķīdumus, tiek strādāts ar dabiski mitru paraugu, tāpēc pētījuma ietvaros salīdzināšanas nolūkos tika veikts eksperiments ar dabiski mitru sapropeli (3.8. attēls).

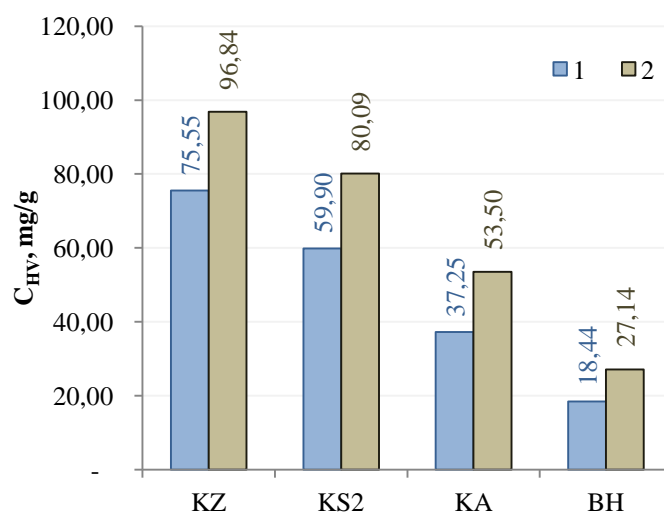


**3.8. attēls. Humusvielu ekstrakcijas iznākums atkarībā no pielietotās metodes**

*1-sausa KS2 + 1% pelnu ekstrakts 2- dabiski mitrs KS2 + pelnu masa, kas nepieciešama uz izmantoto tilpumu 1% šķīduma iegūšanai 3- dabiski mitrs KS2 + 1% pelnu ekstrakts (apzīmējumi pēc 3.1.tabulas).*

Iegūtie rezultāti(3.8.attēls) parādīja, ka no svaiga parauga ir iespējams izdalīt ~15% vairāk humusvielu nekā no sausa parauga. Iespējams, tas skaidrojams ar to, ka žāvēšanas procesā notiek humusvielu, kā arī citu savienojumu - ogļhidrātu, polifenolu u.c. - degradācija. No ražošanas viedokļa praktiskāk būtu sajaukt kopā sapropeli ar pelniem (2), neveidojot atsevišķi pelnu ekstraktu, tomēr šādā veidā būtu grūtāk kontrolēt humusvielu iznākumu. Dati parāda, ka šādi iespējams iegūt lielāku ekstraktvielu iznākumu nekā no sausa parauga apstrādātu ar pelnu ekstraktu (1), bet zemāku, kā dabiski mitru apstrādājot ar iepriekšsagatavotu pelnu ekstraktu (3). Iespējams, lai panāktu līdzvērtīgu rezultātu ir nepieciešams ilgāks laiks 2. ekstrakcijas veidam, ņemot vērā, ka jānodrošina pelnu šķīšana.

Lai gūtu plašāku priekšstatu par pelnu kā ekstrahentu iedarbību, tika veikta ekstrakcija no papildus paraugiem – kūdras un biohumusa (3.9. attēls).

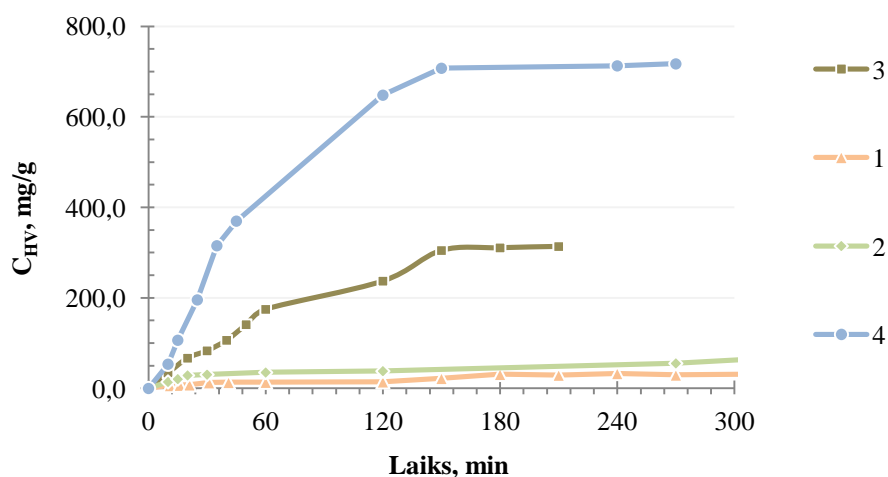


**3.9. attēls. Pelnu ekstraktu efektivitāte humusvielu izdalīšanā no dažādiem izejas materiāliem (apzīmējumi pēc 3.1. tabulas). 1- 1% pelnu ekstrakts 2- 1% KOH**

Līdzīgi kā sapropeļa (KS2) ekstrakcijā, 1% pelnu šķīdums no kūdras ekstrahē ~75% no tā daudzuma, ko iespējams izdalīt ar 1% KOH. No biohumusa ar pelnu šķīdumu tika izdalīts ~95% no ekstrahētā humusvielu daudzuma ar sārmu, kas liecina, ka koksnes pelnu šķīdumu ir iespējams izmantot arī humusvielu ekstrakcijai no citiem organiskajiem materiāliem.

### 3.2.3. Ekstrakcijas metožu ietekme uz izdalīto humusvielu daudzumu

Savā starpā tika salīdzinātas humusvielu ekstrahēšanas metožu efektivitāte atkarībā no izturēšanas laika - kratīšana (140 apgriezieni minūtē) un apstrāde ar ultraskaņu (0,27kW), kā arī karsēšana (80°C) (3.10. attēls).



### 3.10.attēls. Izdalīto humusvielu daudzums atkarībā no metodes un laika

1-Izturēšana 24 h 2-kratīšana(140 apgriezieni minūtē) 3-ultraskaņa (0,27 kW) 4-karsēšana (80°C)

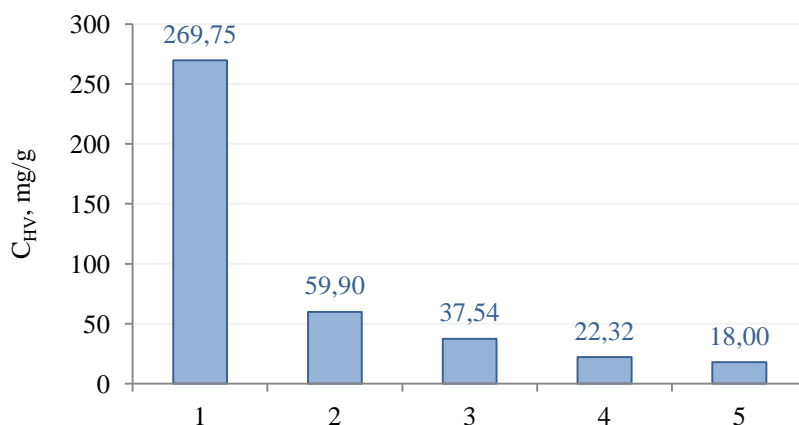
Humusvielām ir raksturīga kompleksa uzbūve, taču tā var tikt modificēta ekstrakcijas laikā, tāpēc ir nepieciešams izvēlēties atbilstošu ekstrakcijas laiku un metodi (Sillanpää et al., 2011; Mecozzi et al., 2001). No apskatītajām metodēm kā visefektīvākās uzskatāmas apstrāde ar ultraskaņu un karsēšana. Galvenās priekšrocības ekstrakcijai ar ultraskaņu ir humusvielu šķīduma homogēns sastāvs un nelielais laiks, kas nepieciešams tā paša rezultāta sasniegšanai salīdzinot ar kratīšanas vai 24 h parauga izturēšanas metodi (Sillanpää et al., 2011; Priego-Capote and de Castro, 2004). Citos pētījumos ir noskaidrots, ka apstrāde ar ultraskaņu neizraisa būtiskas izmaiņas humusvielu sastāvā, konkrēti, elementsastāvā, tomēr viedokļi atšķiras (Moreda-Piñeiro et al., 2004).

Pielietojot karsēšanas metodi pie 80°C, ir iespējams izdalīt līdz pat 2 reizes vairāk humīnskābju nekā ekstrakcijā ar ultraskaņu, tomēr šķidrums kļūst viskozs un to ir grūti nofiltrēt, kas uzskatāms par būtisku problēmu šķidro humusvielu augsnes ielabotāju ražošanā. Pēc D. Garsijas datiem, apstrādājot paraugu ar karstu sārmu, iegūtās humīnskābes satur mazāku funkcionālo grupu daudzumu, un tām ir mazāks molekulu izmērs. Tāpat tika

novērots, ka šāda apstrāde veicina humīnskābju degradāciju un lielāku fulvoskābju daudzuma izdalīšanos (Garcia et al., 1994), kas tika konstatēts arī šajā pētījumā (3.3. attēls, 3.4. attēls). Arī S. Jamamoto atklāja, ka augsnes (*andisols pēc FAO*) apstrāde ar 0,1 M NaOH 100°C veicina humīnskābju sadalīšanos mazākās molekulmasas frakcijās (Yamamoto, 1989). Daži autori uzskata, ka būtiskāku ietekmi uz humusvielām atstāj nevis izdalīšanas metode, bet tieši izvēlētais ekstrahents (Ramunni and Palmieri, 1984).

Zinātnieks A. Moredo-Pineiro piedāvā apvienot apstrādi ar ultraskaņu un karsēšanu vienā humusvielu ekstrakcijas metodē, nodrošinot labāku kontaktu starp šķidro un cieto fāzi un tādejādi paaugstinot humusvielu ekstrakcijas iznākumu (Moredo-Piñeiro et al., 2004). Netieši tas tika veikts pētījumā – ilgstoši (>10 min) apstrādājot paraugu ultraskaņas vannā, notiek parauga uzkaršana, tomēr rezultāti uzrādīja lielāks ekstrakcijas iznākumu tikai karsējot (80°C) paraugu bez ultraskaņas (3.10.attēls).

Izmantojot 1% pelnu ekstraktu, rezultāti parādīja līdzīgu sakarību kā ekstrahējot paraugu ar KOH, NaOH un Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Augstākā ekstrakcijas efektivitāte tika sasniegta paraugu karsējot (80°C), bet salīdzinoši visneefektīvākā bija parauga izturēšana 1h istabas temperatūrā (3.11. attēls).



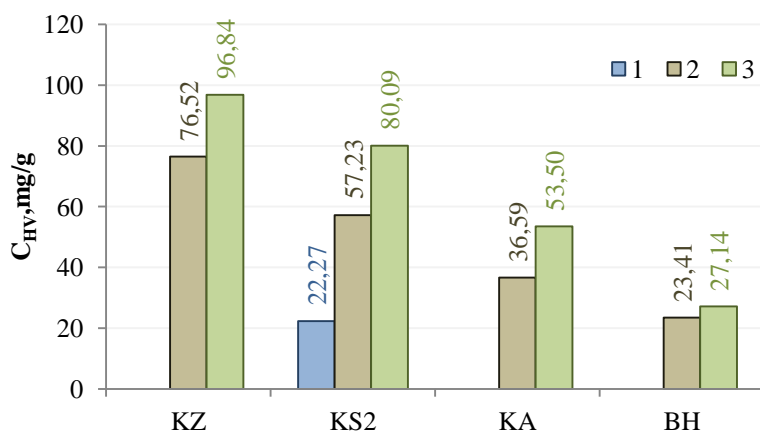
**3.11. attēls. Dažādu ekstrakcijas metožu efektivitāte, izmantojot 1% pelnu ekstraktu**  
 1-1h karsēšana (80°C) 2-1h apstrāde ar ultraskaņu (0,27kW) 3- 1h maisīšana 4-1h kratīšana (140 apgriezieni minūtē) 5- 1h izturēšana

Izvērtējot iegūtos rezultātus (3.2.1. un 3.2.4. apakšnodaļa), tālākiem eksperimentiem kā ekstrakcijas metode tika izvēlēta paraugu apstrāde 1h ultraskaņas vannā, bet kā ekstrahents - 1% KOH.

### 3.2.4. Oksidētāju un kompleksveidotāju ietekme uz ekstrakcijas iznākumu

Literatūrā ir atrodamas norādes uz iespējam panākt augstāku humusvielu ekstrakcijas iznākumu, pievienojot oksidētājus vai kompleksveidotājus (Габдуллоевнаи др, 2011; Schnitzer and Khan, 1978).

Lai noskaidrotu to iespējamo ietekmi uz humusvielu ekstrakciju no sapropeļa un salīdzināšanas nolūkos no kūdras un biohumusa paraugiem, humusvielu ekstrakcijā tika izmantoti šādi oksidētāji: 30% HNO<sub>3</sub> un 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3.12. attēls).



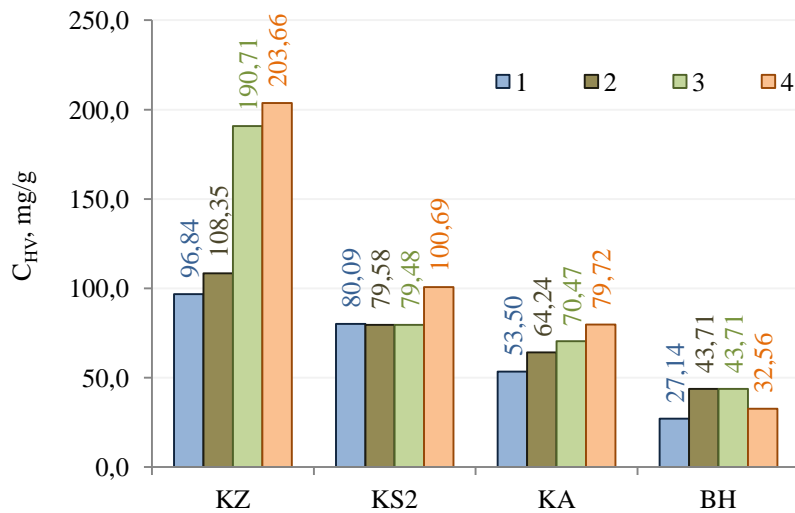
3.12. attēls. Oksidētāju ietekme uz humusvielu ekstrakcijas iznākumu (apzīmējumi pēc 3.1.tabulas) 1-30%HNO<sub>3</sub>+ 1% KOH 2-30%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ 1% KOH 3- kontrole (1% KOH)

Uzsākot eksperimentus ar KS2 sapropeli, tika konstatēts, ka HNO<sub>3</sub> ir negatīva iedarbība uz ekstrakcijas iznākumu – iegūtais humusvielu daudzums (22,7mg/g) ir zemāks nekā izdalot tās ar 1% KOH (80,9mg/g) bez oksidētāja klātbūtnes. Pievienojot HNO<sub>3</sub>, netiek nodrošināta bāziska vide, kas ir iemesls nelielajam humusvielu iznākumam. Tā kā šis oksidētājs uzskatāms par neefektīvu, eksperimenti ar citiem paraugiem netika veikti.

Kā otrs oksidētājs tika lietots 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Lai gan iegūtais šķīdums pēc ekstrakcijas bija bāzisks (pH 13,15), ekstrakcijas iznākums visos gadījumos arī bija zemāks nekā kontrolē (1% KOH). Tas skaidrojams ar humusvielu noteikšanas metodi, kas balstās uz spektrofotometriju (iegūtā ekstrakta krāsas intensitāti). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> var oksidēt savienojumus, kas nosaka krāsu, tādējādi mērot šķīdumu absorbciju pie viļņa garuma 410nm nav iespējams spriest par humusvielu daudzumu tajā. Kā iespējama risinājums var būt izmantot kalibrēšanas grafiku, kas veidots no humusvielām, kuras izdalītas ar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Kā kompleksveidotāji ekstrakcijas procesā tika izmantoti EDTA (etilēndiamīntetraetiķskābe) un K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Paraugiem tika pievienots kompleksveidotāja šķīdums 1% kālija hidroksīdā tā, lai iesvara un kompleksveidotāja masas attiecības būtu 1:0,5; 1:0,1; 1:0,05.

Iegūtie rezultāti parādīja, ka pievienojot kompleksveidotāju ir iespējams uzlabot ekstrakcijas iznākumu (3.13. attēls).

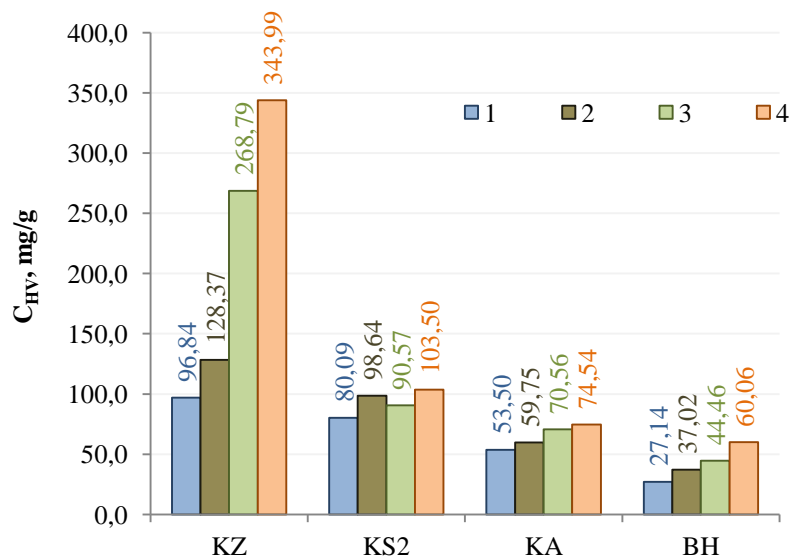


3.13. attēls. Kompleksveidotāja EDTA ietekme uz ekstrakcijas iznākumu (apzīmējumi pēc 3.1.tabulas) 1- kontrole (1% KOH); 2-1:0,5 3-1:0,1 4-1:0,05 (iesvars(g):EDTA(g))

Lielākais ekstrakcijas iznākums tika sasniegts, gadījumos, kad iesvara un EDTA attiecība bija augstākā 1:0,05 – tika aizmantots mazāks daudzums kompleksveidotāja. Tas liecina, ka optimālā attiecība šajā pētījumā nav atrasta. Eksperimentā tika konstatēts, ka humusvielu ekstrakcijas iznākums, pievienojot kompleksveidotāju, tiek uzlabots zemā tipa kūdrai (KZ) 2 reizes, kūdrainajam sapropelī (KS2) – 1,25 reizes, augstā tipa kūdrai (KA) – 1,5 reizes, bet biohumusam (BH) – 1,6 reizes, salīdzinot ar kontroli. Kompleksveidotāja ietekme uz ekstrakcijas iznākumu skaidrojama ar to spēju izjaukt dabiskos humīnskābju kompleksus, veidojot ar minerālo materiālu jaunus kompleksus, tādējādi atbrīvojot papildus humīnskābju daudzumu (Schnitzer and Khan, 1978).

Iespējams, pievienojot mazāk EDTA ekstrahentam, tiktu sasniegts augstāks humusvielu iznākums. Tas mazinātu ķīmikāliju daudzuma pielietojumu un līdz ar to arī mazākus izdevumus humusvielu ekstrahēšanai. Izņēmums ir biohumusa paraugs - ekstrakcijas iznākuma maksimums tika sasniegts pie attiecības 1:0,5 un 1:0,1.

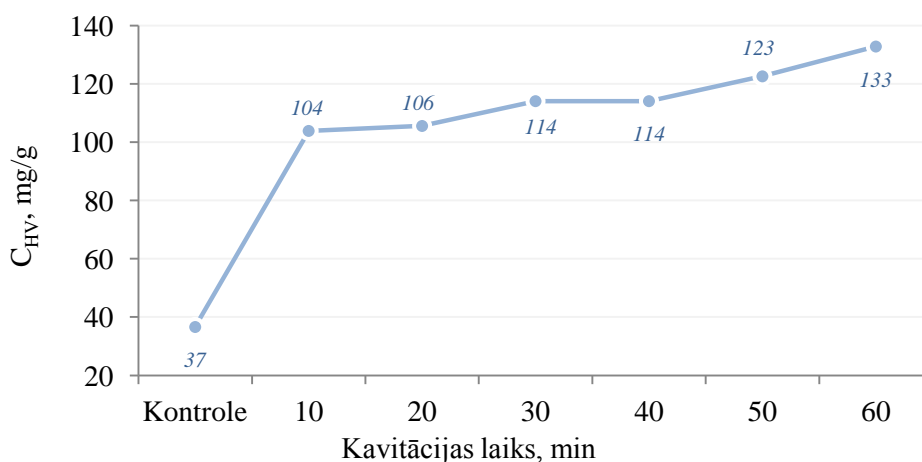
Kā otrs kompleksveidotājs tika izmantots  $K_2HPO_4$ . Līdzīgi kā ar EDTA maksimālais iznākums tika sasniegts pie attiecības 1:0,05 (3.14. attēls). Eksperimentā tika konstatēts, ka humusvielu ekstrakcijas iznākums no zemā tipa kūdras (KZ) tika uzlabots 3,55 reizes, kūdrainā sapropeļā (KS2) – 1,3 reizes, augstā tipa kūdras (KA) – 1,4 reizes, bet biohumusa (BH) – 2,2 reizes, salīdzinot ar kontroli.



3.14. attēls. Kompleksveidotāja  $K_2HPO_4$  ietekme uz humusvielu ekstrakcijas iznākumu (apzīmējumi pēc 3.1. tabulas). 1- kontrole (1% KOH); 2-1:0,5 3-1:0, 4-1:0,05 (iesvars(g): $K_2HPO_4$ (g))

Kopumā  $K_2HPO_4$  ir lielāka ietekme uz humusvielu ekstrakcijas iznākumu nekā EDTA, tomēr rezultāti liecina, ka ir nepieciešami papildus pētījumi, kas ļautu noteikt optimālo kompleksveidotāja un iesvara attiecību.

Kā papildus humusvielu ekstrakcijas veids tika apskatīta ZI sapropeļa kavitācija. Kavitācija ir process, kurā šķīdumā veidojas miljoniem mazu tvaika burbulīšu (20 – 200 $\mu$ m), kas sabrūk, tādējādi veidojot hidrotriecienu, kas nodrošina samaisīšanos un ķīmisko reakciju aktivizāciju (Liu et al., 2009). Tā kā paraugi tika kavitēti uz kavitatora ar lielu jaudu to apstrādes metode atšķiras no laboratorijā izdalīto humusvielu metodēm ar to, ka paraugi tiek apstrādāti nevis ar sārma šķīdumu, bet gan sapropeļa masā tiek iejaukts granulveida sārms ar ar masas attiecību 1:100 pret dabiski mitru sapropeli (g). Iegūtie dati ir salīdzināti ar paraugu, kas apstrādāts ar 1% KOH šķīdumu bez papildus apstrādes (3.15. attēls).



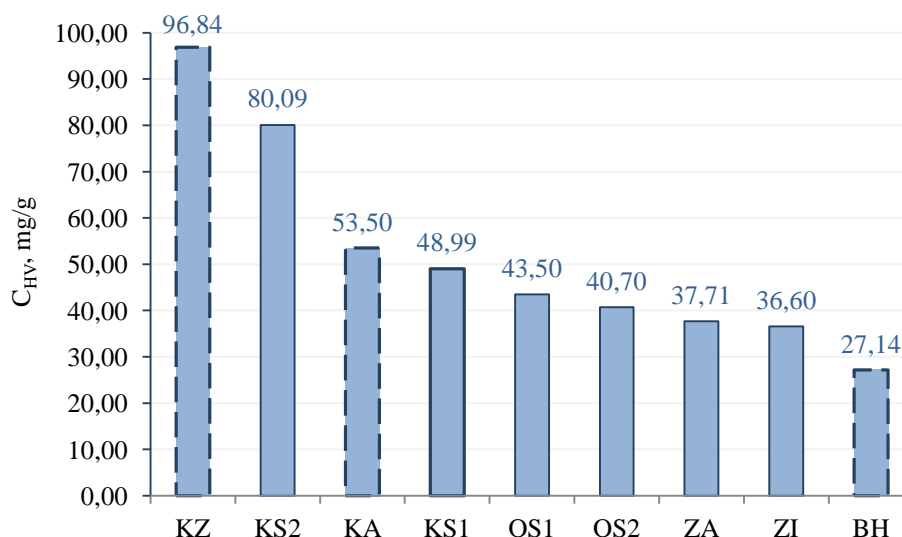
3.15. attēls. Humusvielu ekstrakcijas iznākums, apstrādājot ZI sapropeli ar kavitāciju

Iegūtie dati parāda, ka, apstrādājot paraugu ar kavitāciju, ir iespējams vairāk kā 3 reizes uzlabot ekstrakcijas iznākumu, tomēr apstrādājot kūdru ar tādu pašu metodi iespējams iegūt daudz augstāku iznākumu jau pēc pusstundas apstrādes (Šīre, 2005). Ar kavitācijas metodi iegūtie ekstrakti pēc uzbūves ir sīkdispersas sistēmas, sapropeļa daļiņas no tiem izsēžas vairāku nedēļu laika, kas uzskatāms par ļoti nozīmīgu dispersijas stabilitātes rādītāju. Sapropeļa ūdens dispersijas, kas apstrādātas ar ultraskaņu 10min, praktiski izgulsnējas vēlākais 8h laikā (5. pielikums), kas var apgrūtināt tā pielietojumu kā mēslošanas līdzekli. Ar kavitāciju iegūta humusvielu šķīdumu priekšrocība ir augsts humusvielu saturs, kā arī to sīkdispersā uzbūve, kas nodrošina tā vieglāku pielietojšanu.

### 3.3. Sapropeļa humusvielu raksturojums

Pētījuma ietvaros tika veikta dažādu sapropeļa tipu humusvielu raksturojums, nosakot to maksimālo ekstrakcijas daudzumu ar 2% KOH, elementsastāvu, kā arī uzņemot Furjē transformācijas infrasarkanos (FTIS) spektrus. Tāpat tika uzņemti FTIS spektri humusvielām, kas izdalītas no kūdrainā sapropeļa (KS2) ar dažādām metodēm, un KS2 sapropeļa fulvoskābēm.

Ezeru sedimentu humusvielu sastāvu un daudzumu var ietekmēt dažādi faktori – organiskā materiāla izcelsme, minerālā materiāla sastāvs, kā arī citi bioloģiskie un fizikālķīmiskie procesi ezerā un tā sateces baseinā (Semenova et al., 2007).



3.16. attēls. Humusvielu daudzums pētītajos paraugos, izdalot ar 1% KOH (apzīmējumi pēc 3.1. tabulas)

Vislielākais humusvielu daudzums tika izdalīts no zemā tipa kūdras (96,84mg/g) un kūdrainā sapropeļa (80,09mg/g). Pārējos paraugos humusvielu daudzums ir ievērojami zemāks no 27,14 līdz 53,50mg/g (3.16. attēls).

Pēc iegūtajiem rezultātiem ir secināms, ka visaugstākais humusvielu iznākums ir tiem paraugiem, kuru organiskā materiāla nozīmīgu daļu veido autohtonās izcelsmes organiskās vielas (piemēram, sauszemes augu atliekas). Tas ir būtisks aspekts, izvērtējot iespējamās sapropeļa pielietojuma jomas. Iegūstot dažāda veida augsnes ielabotājus no sapropeļa, būtu jāakcentē tās īpašības, kas padara to unikālu salīdzinot ar kūdru – spēja saistīt ievērojamu daudzumu mitrumu, dabīgi augsts slāpekļa saturs, iespēja atjaunot aizauguša ezera ekosistēmu.

### 3.3.1. Sapropeļa, tā humusvielu elementsastāvs

Pētījumā izmantotajiem paraugiem un to humusvielām tika noteikts elementsastāvs un atomu attiecības (3.3. tabula). Atomu attiecības (H/C, C/N, O/C) bieži tiek izmantotas, lai identificētu humusvielu izcelsmi, pētītu to strukturālās uzbūves izmaiņas dažādās vidēs, kā arī analizētu iespējamo humusvielu struktūrformulu (Meyersand Ishiwatari, 1993; Mengchang et al., 2008; Xiaoli et al., 2007).

3.3. tabula

**Paraugu elementsastāvs (normalizēts pēc pelnu satura) un atomu attiecības**

Paraugs		normalizēts				attiecības		
		N, %	C, %	H, %	O, %	H/C	C/N	O/C
KA	HS	2,10	54,87	4,93	38,10	1,07	30,47	0,52
	Kūdra	1,25	48,82	5,60	43,86	1,37	45,55	0,67
OS1	HS	3,67	52,65	4,69	38,99	1,06	16,75	0,56
	Sapropelis	2,96	43,38	5,36	48,3	1,47	17,08	0,84
ZI	HS	4,07	44,28	5,90	45,75	1,59	12,70	0,78
	Sapropelis	3,81	51,28	6,53	38,38	1,52	15,69	0,56
KS1	HS	3,03	56,92	6,54	33,52	1,37	21,88	0,44
	Sapropelis	3,33	53,99	6,54	36,14	1,44	18,90	0,50
KS2	HS	3,69	47,88	5,87	42,55	1,46	15,12	0,67
	Sapropelis	3,57	47,99	6,41	42,03	1,59	15,66	0,66
ZA	HS	4,78	49,73	6,30	39,18	1,51	12,13	0,59
	Sapropelis	4,30	48,55	6,95	40,20	1,71	13,16	0,62
OS2	HS	4,47	50,69	5,54	39,29	1,30	13,22	0,58
	Sapropelis	2,89	36,90	4,88	55,33	1,58	14,86	1,13

O/C attiecība norāda uz ogļhidrātu, karbonskābes funkcionālo grupu saturu, pēc tās var spriest par humifikācijas pakāpi – zemāka vērtība norāda uz zemāku humifikācijas pakāpi (Mengchang et al., 2008; Xiaoli et al., 2008; Tremblay and Gagne, 2007). Paraugiem, kuru

O/C vērtība ir paaugstināta, ir palielināts skābekli saturošo funkcionālo grupu daudzums, alifātiskāka daba (Mengchang et al., 2008; Zhang et al., 2011) un raksturīga lielāka molekulmasa (Tremblay and Gagne, 2007). O/C attiecība izejas materiālā variē no 0,50 kūdrainajā sapropelī (KS1) līdz 1,13 organosilikātu sapropelī (OS1). Humusvielās O/C attiecība variē no 0,44 kūdrainajā sapropelī (KS1) līdz 0,78 zilaļģu sapropelī (ZI) (3.3. tabula). Palielināts skābekli saturošo funkcionālo grupu saturs humusvielās nosaka to ķīmisko aktivitāti (Yudina et al., 2010).

H/C attiecība izejas paraugos variēja no 1,37 augstā tipa kūdrā (KA) līdz 1,71 zaļāļģu sapropelī. Humusvielās H/C attiecība variēja no 1,06 organosilikātu sapropelī (OS1) līdz 1,59 zilaļģu sapropelī (ZI). Lielākas H/C attiecības norāda uz humusvielu aromātisko struktūru augstāku kondensācijas pakāpi (Xiaoli et al., 2008; Zhang et al., 2011).

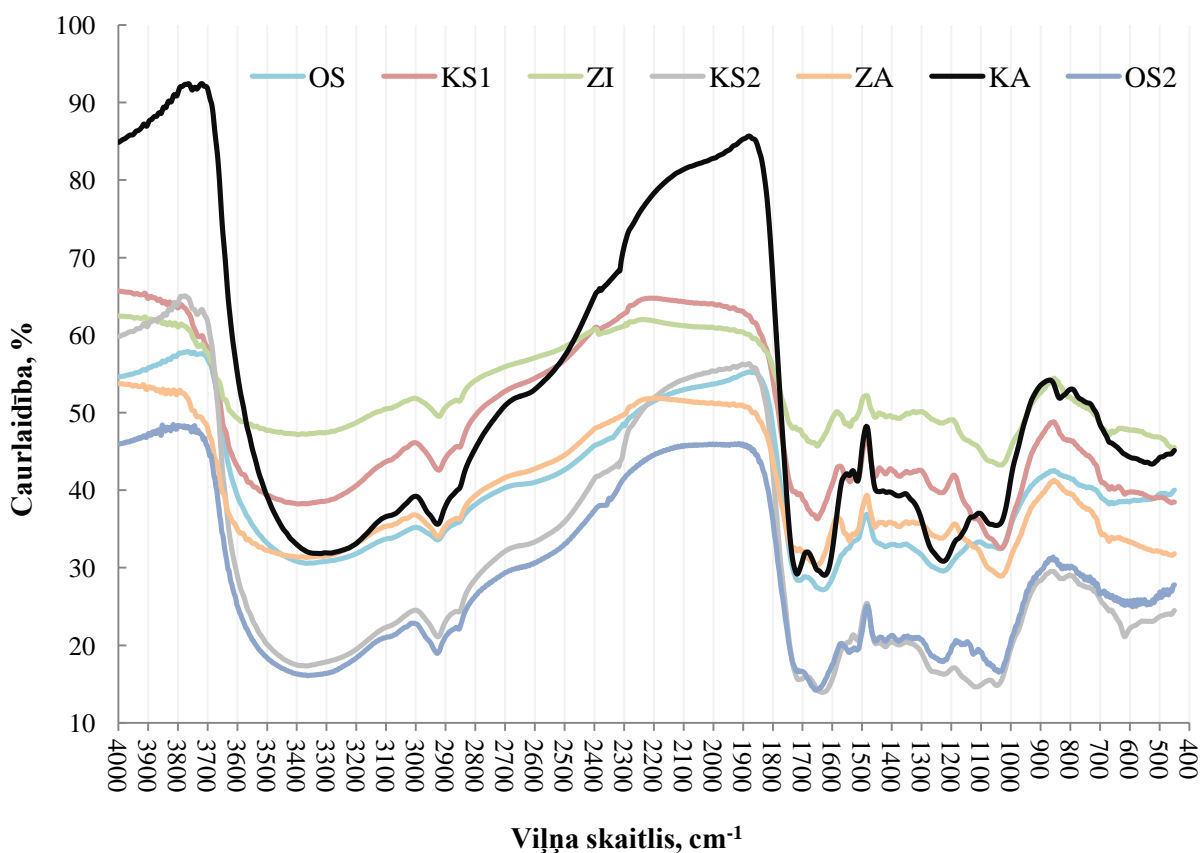
Pēc C/N attiecības ir iespējams spriest par organiskā materiāla izcelsmi. Lai gan nav vienota viedokļa par vērtību diapazonu, visbiežāk sastopamie skaidrojumi, ka zemākās vērtības (~6) atbilst autohtonas izcelsmes organiskajam materiālam (zoo- un fitoplanktons), bet vērtības, kas lielākas par 20 norāda un sauszemes vai piekrastes augu (vaskulāro augu, kas satur celulozi) organiskā materiāla nozīmīgumu sedimentu veidošanās procesā. Vērtības, kas ir starp 6 un 20 var identificēt jaukta tipa organisko materiālu, kas cēlies no planktona organismiem un ūdensaugiem (Baudo and Beltrami, 2001; Mengchang et al., 2008). Tipiska C/N attiecība jūras planktonam ir 5 - 9, 10 - 17 augsnes organiskajam materiālam, bet >20 sauszemes augiem (Tremblay and Gagne, 2007). Analizētajos izejas paraugos vērtības variēja no 13,16 zilaļģu sapropelī (ZI) līdz 45,55 augstā tipa kūdrā (KA), bet humusvielās no 12,13 zilaļģu sapropelī (ZI) līdz 30,47 augstā tipa kūdrā (KA). Visiem analizētajiem paraugiem izņemot kūdraino sapropeli (KS1) raksturīgs, ka to humusvielām ir zemāka C/N, H/C un augstāka O/C attiecība kā izejas materiālam. Līdzīga sakarības tika atklātas Otbluskas apgabala Očla ezera sapropelī, kas tika skaidrots ar to, ka organiskā materiāla humifikācijas procesā notiekošajām reakcijām, kā rezultātā, humusvielas satur zemāku H, O saturu, bet augstāku N un C saturu (Semenova et al., 2007).

Salīdzinot pētījumā analizētās sapropeļa un kūdras humusvielas, secināms, ka kūdrai un tās humusvielām raksturīga zemāka H/C attiecība un augstāka C/N attiecība un liecinot par lielāku aromātisko funkcionālo grupu īpatsvaru un lielu augstāko augu organiskā materiāla nozīmi humusvielu veidošanās procesā. Līdzīgas vērtības ir konstatētas citu Latvijas augsto purvu kūdras humusvielās (Kļavins and Purmalis, 2013; Kļaviņš and Šīre, 2010).

### 3.3.2. Sapropeļa humīnskābju Furjē transformācijas infrasarkanie spektri (FTIS)

FTIS uzņemšana ir viena no pamatmetodēm humīnskābju raksturošanai, tomēr tā uzskatāma par sarežģītu un bieži vien grūti interpretējamu metodi humīnskābju heterogēnas uzbūves dēļ, tāpēc visērtāk to ir pielietot, salīdzinot dažādus paraugus savā starpā. Visplašāk FTIS spektru analīzi pielieto dažādu funkcionālo grupu raksturošanai un humusvielu mijiedarbības pētīšanai ar metāliem (Polak et al., 2009). Pētījuma ietvaros tika analizēti dažāda tipa sapropeļa humīnskābju infrasarkanie spektri un salīdzināti ar augstā tipa kūdras (KA) humīnskābju FTIS spektru, kā arī veikts humīnskābju izmaiņu izvērtējums atkarībā no izdalīšanas metodes un ekstrahenta.

Humusvielām ir raksturīgs absorbcijas reģions pie viļņa skaitļa  $3400\text{cm}^{-1}$ , kas liecina par ar ūdeņraža saitēm saistītām OH grupām (spirtu, fenolu, organisko skābju funkcionālās grupas), kā arī atsevišķos gadījumos N-H grupas var nodrošināt absorbciju šajā joslā (Stevenson and Goh, 1970; Coates, 2000; Semenova et al., 2001). Analizētajiem paraugiem raksturīga plata absorbcijas josla reģionā no  $3000\text{cm}^{-1}$  līdz  $3600\text{cm}^{-1}$  ar maksimumu pie viļņa skaitļa  $\sim 3400\text{cm}^{-1}$ , tomēr kūdras (KA) humusvielu infrasarkanajā spektrā šī absorbcijas josla ir salīdzinoši šaurāka salīdzinot ar sapropeļa paraugu absorbcijas joslu (3.17. attēls).



3.17. attēls. Izdalīto humīnskābju IS spektri (apzīmējumi pēc 3.1. tabulas)

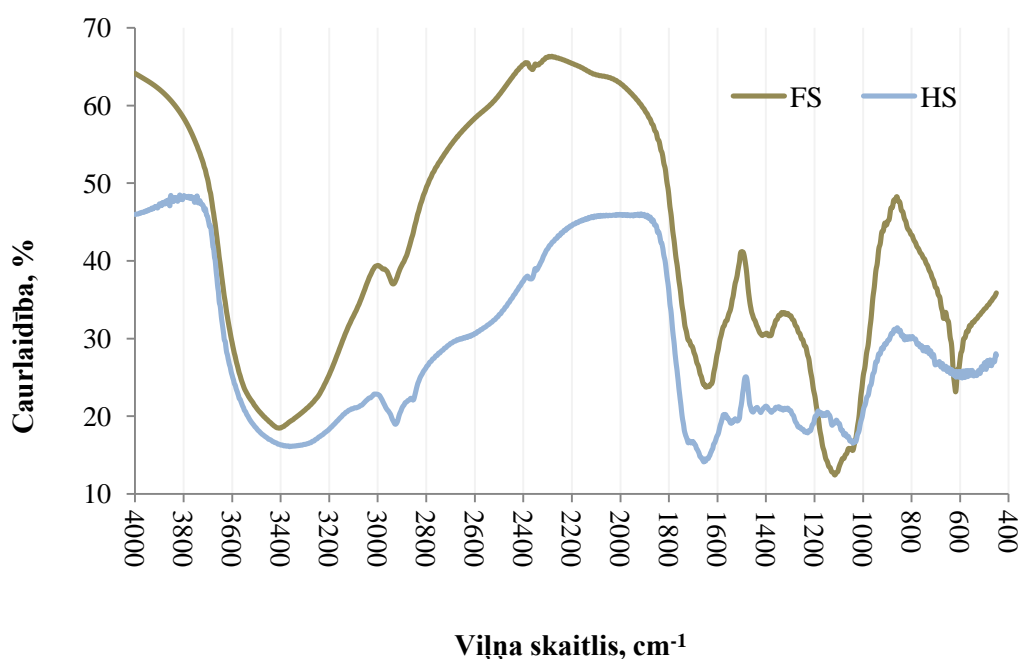
Spektra plecs pie viļņa skaitļa  $3000-3100\text{cm}^{-1}$ , kas ir izteikts visām pētītajām humusvielām, raksturīgs aromātiskās C-H saites svārstībām (Mengchang et al., 2008). Absorbcijas josla pie viļņa skaitļa  $3000-2900\text{cm}^{-1}$  liecina par palielinātu  $\text{CH}_2$  un  $\text{CH}_3$  grupu (alifātisko saišu C-H) saturu, kas raksturīgs visiem pētītajiem paraugiem. Sorbcijas josla no  $1900-400\text{cm}^{-1}$  tiek dēvēta par vielu „pirkstu nospiedumu” zonu, kas sniedz visnoderīgāko informāciju vielu identificēšanai (Mengchang et al., 2008). Absorbcija pie viļņa skaitļa  $\sim 1720\text{cm}^{-1}$  liecina par C=O saites (ketoni, aldehīdi, karbonskābes, karboksilesteri un amīdi) esamību paraugā (Semanova et al., 2007). No pētītajiem paraugiem visizteiktākā sorbcija šajā joslā raksturīga augstā tipa kūdras humīnskābēm (KA), mazāk intensīva raksturīga kūdrinajam sapropelim (KS2) un organosilikātu sapropelim (OS2), bet pārējiem paraugiem nav izteikta absorbcija pie šī viļņu garuma (Stevenson and Goh, 1970). Tikai kūdras humīnskābēm raksturīgs absorbcijas plecs pie viļņa skaitļa  $1590-1700\text{cm}^{-1}$ , kas liecina par aromātiskās C=C saites svārstībām un  $\text{NH}_2$  grupu deformāciju. Absorbcijas josla pie viļņa skaitļa  $1540-1510\text{cm}^{-1}$  raksturīga N-H saites deformācijai un amīdu C=N saites izstiepšanās procesam. Visām pētītajām humusvielām raksturīga sorbcija šajā reģionā, tomēr ar atšķirīgu intensitāti un maksimālās sorbcijas nelielām nobīdēm (Mengchang et al., 2008). Sorbcija pie viļņa skaitļa  $1260\text{cm}^{-1}$ , kas liecina par aril ēteru un fenolu C-O saites stiepšanās procesu, raksturīga gandrīz visiem paraugiem, bet zilaļģu (ZI) un kūdrinajam sapropelim (KS2) sorbcija šajā reģionā ir ļoti zema. Absorbcijas reģions no  $1125$  līdz  $1045\text{cm}^{-1}$  atbilst spirtu un ogļhidrātu (polisaharīdu) C-O saites svārstībām, tāpat sorbciju reģionā no  $955$  līdz  $752\text{cm}^{-1}$  saista arī ar ogļhidrātu klātbūtni. Sorbcija abos reģionos konstatēta augstā tipa kūdras humīnskābēm (KA), bet  $1125-1045\text{cm}^{-1}$  joslā sorbcija raksturīga visiem paraugiem, tomēr salīdzinoši mazāk izteikta tā ir organosilikātu sapropelim (OS1) (Stevenson and Goh, 1970; Mengchang et al., 2008). Absorbcijas josla pie viļņa skaitļa  $\sim 1100\text{cm}^{-1}$ , kas raksturīga visiem paraugiem, atbilst C-O saites svārstībām, kas var liecināt par ļoti plašu vielu klātbūtni – spirtu, fenolu, esteru, amīdu, karbonskābes, kā arī tioesteru un sulfīdu (Peuravuori et al., 2005). Nelielā absorbcijas josla pie viļņa skaitļa  $820\text{cm}^{-1}$ , kas raksturīga tikai augstā tipa kūdrai (KA), norāda uz mannozes (ogļhidrāts) klātbūtni paraugā (Wang et al. at., 2014).

Kopumā secināms, ka pētītās humīnskābes ir relatīvi līdzīgas, nozīmīgākās atšķirības ir novērojamas kūdras (KA) humīnskābju FTIS spektrā pie viļņa skaitļa  $1720\text{cm}^{-1}$ ,  $1230\text{cm}^{-1}$ , liecina par lielāku C=O saišu klātbūtni. Gan kūdrinajā sapropelī (KS2), gan augstā tipa kūdrā (KA) raksturīga neliela absorbcijas josla pie viļņa skaitļa  $1500\text{cm}^{-1}$ , liecinot par C-C aromātiskās saites svārstībām lignīnā (Peuravuori et al., 2005). C/N attiecība parādīja, ka šajās

humīnskābes ir salīdzinoši vairāk vaskulāro augu izcelsmes organiskā materiāla, tādējādi apstiprinot potenciālo lignīna klātbūtni kūdrainajā sapropelī (KS2) un augstā tipa kūdrā (KA).

Zinātniece Z.V. Semenova, pētot Očla ezera sapropeļa humusvielas, konstatēja līdzīgas absorbcijas joslas kā šajā pētījumā. Tika secināts, ka slāpekļa un alifātisko funkcionālo grupu saturs nosaka to, ka Očla ezera humīnskābes var uzrādīt augstu bioloģisko aktivitāti kā augu augšanas stimulatori un būtu nozīmīga sastāvdaļa kompleksā augsnes ielabotāja līdzeklī (Semenova et al., 2007), kas var tikt attiecināts arī uz pētītajām humīnskābēm.

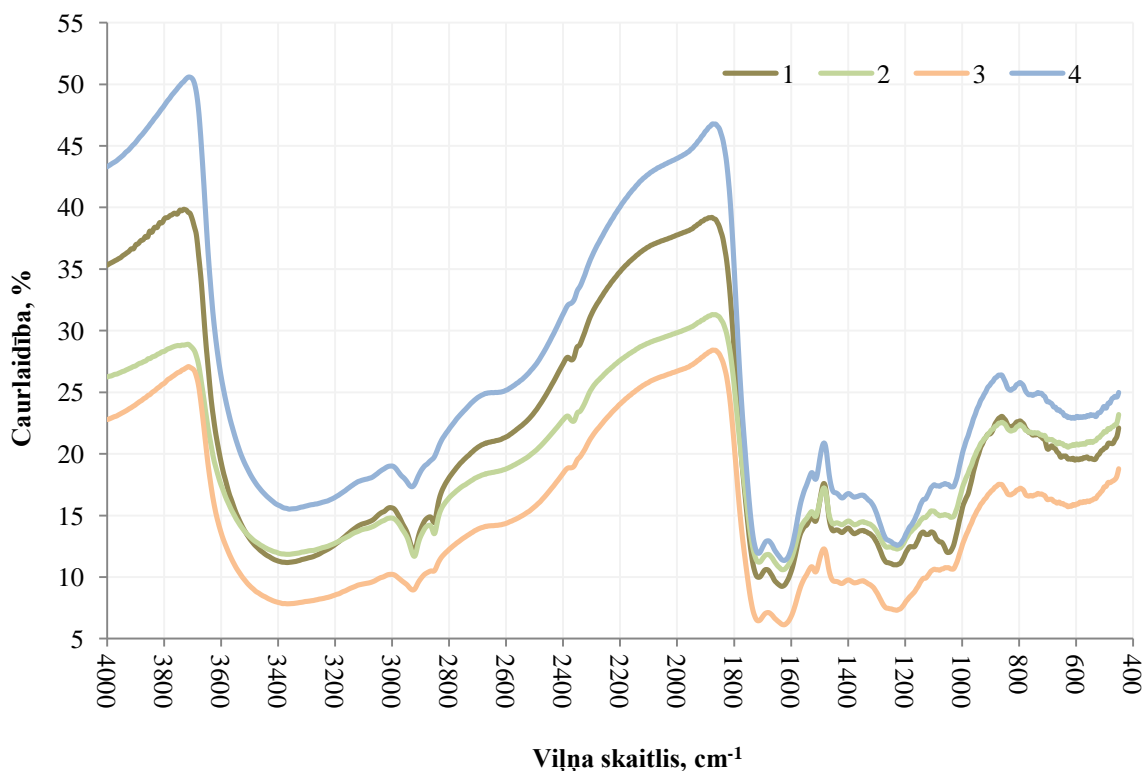
Ja salīdzina kūdrainā sapropeļa humīnskābju un fulvoskābju IS spektrus, redzamas būtiskas atšķirības „pirkstu nospiedumu” joslā (3.18. attēls).



3.18. attēls. Kūdrainā sapropeļa (KS2) humīnskābju un fulvoskābju IS spektri

Abām vielām raksturīgi plaša absorbcijas josla no 3600 līdz 3200cm<sup>-1</sup> ar maksimumu pie 3400cm<sup>-1</sup>, kas, kā apskatīts iepriekš, liecina par ūdeņradi saistītām OH grupām, ieskaitot –COOH grupas. Tāpat fulvoskābēm raksturīgs absorbcijas reģions pie viļņa skaitļa 2900cm<sup>-1</sup>, kas liecina par līdzīgu CH<sub>2</sub> un CH<sub>3</sub> grupu saturu kā humīnskābes. Karboksilgrupu C=O saites svārstību absorbcija pie viļņa skaitļa ~1720cm<sup>-1</sup> raksturīga abām vielām, bet absorbcijas josla no 1400 līdz 400cm<sup>-1</sup> parāda būtiskas atšķirības abu vielu sastāvā (Stevenson and Goh, 1970; Tan and Giddens, 1972). Fulvoskābju spektrā raksturīga sorbcija pie viļņa skaitļa 1400cm<sup>-1</sup>, kas nav raksturīga humīnskābju spektrā. Šis sorbcijas reģions norāda uz C-H saiti metil un metilēn funkcionālajās grupās (Semenova et al., 2007; Peuravuori et al., 2005).

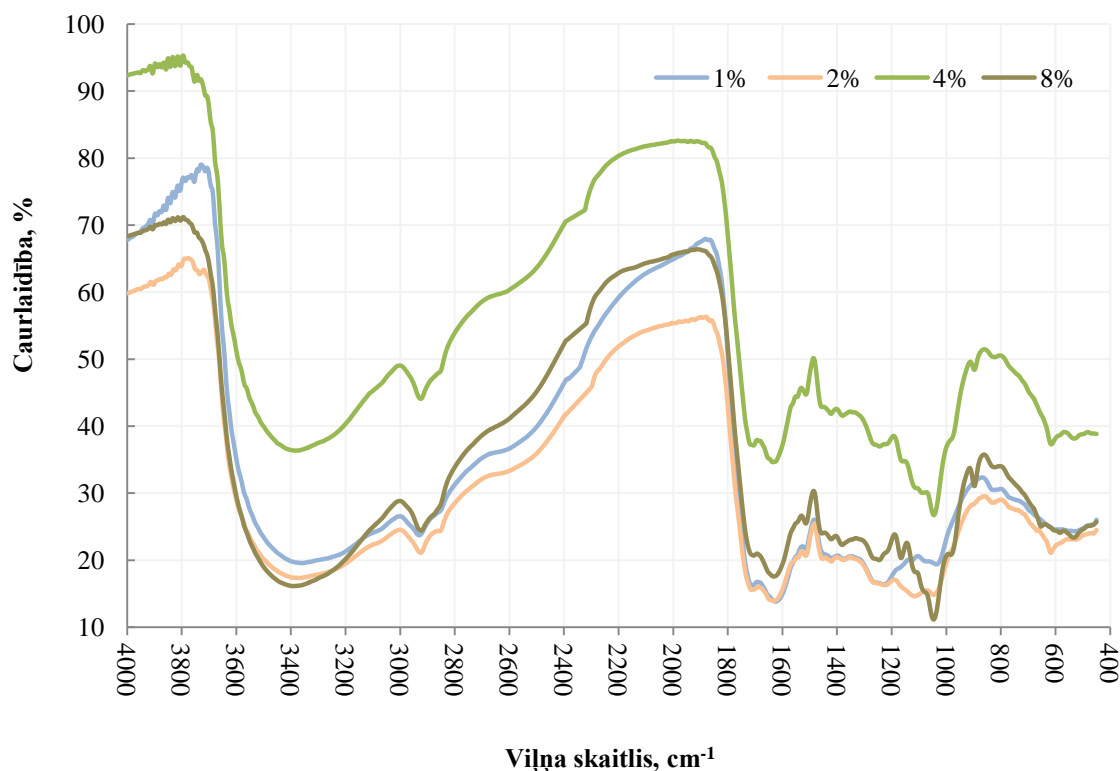
Lai noskaidrotu ekstrakcijas veida ietekmi uz izdalīto humīnskābju uzbūvi, tika uzņemti IS spektri humīnskābēm, kas izdalītas ar 2% NaOH, pielietojot dažādas metodes (3.19. attēls).



3.19. attēls. Dažādos veidos izdalīto KS2 sapropeļa humīnskābju infrasarkanie spektri  
 1- apstrāde 2h ar US (0,27kW) 2- 2h sildīts(80°C) 3- 2h kratīts (140 apgriezieni min) 4- 24h izturēts

Kopumā iegūtie FTIS spektri neliecina par būtiskām izmaiņām humīnskābju sastāvā. „Pirkstu nospiedumu” zonā redzams, ka humīnskābēm, kas iegūtas paraugu apstrādājot 2h ar ultraskaņu (0,27kW) ir izteiktāka sorbcija pie viļņa skaitļa  $\sim 1100\text{cm}^{-1}$ , kas atbilst C-O saites svārstību absorbcijas joslai. Tomēr nav iespējams identificēt precīzāk, jo tā var būt saistīta, kā apskatīts iepriekš, ar dažādām vielām (spirti, fenoli, esteri, amīdi, karbonskābe, tioesteri, sulfīdi) (Peuravuori et al., 2005). Iespējams, ka nelielās izmaiņas radušās, jo, salīdzinot ar pārējām metodēm, apstrāde ar ultraskaņu fizikāli iedarbojas uz vielas struktūru.

Daži autori uzskata, ka būtiskāku ietekmi uz humusvielām rada nevis izdalīšanas metode, bet tieši izvēlētais ekstrahents (Ramunni and Palmieri, 1984), tāpēc tika veikta dažādu koncentrāciju NaOH ietekmes pārbaude uz humīnskābju sastāvu. Pētījuma ietvaros tika uzņemti FTIS spektri kūdrainā sapropeļa (KS2) humīnskābēm, kas ekstrahētas ar 1%, 2%, 4% un 5% NaOH šķīdumu. Līdzīgi kā salīdzinot izdalīšanas metožu iedarbību uz humīnskābju FTIS absorbcijas joslām, arī ekstrahenta koncentrācija neparāda nozīmīgu ietekmi uz humīnskābju FTIS spektru (3.20. attēls).



3.20. attēls. Kūdrainā sapropeļa (KS2) humīnskābju FTIS spektri atkarībā no ekstrahenta (NaOH) koncentrācijas.

Galvenās atšķirības, salīdzinot dažādu ekstrahentu ietekmi uz humīnskābju FTIS spektriem, tāpat kā dažādu metožu gadījumā (3.19. attēls), ir redzamas pie viļņa skaitļiem  $1200\text{cm}^{-1}$  līdz  $950\text{cm}^{-1}$ . Lai gan ir sarežģīti, kā tika apskatīts iepriekš, identificēt konkrētas funkcionālās grupas, kurās ir notikušas izmaiņas, ir izšķirams, ka būtiskākās izmaiņas sākas, ja sārma koncentrācija ir  $\geq 4\%$ . Kā tika apskatīts 3.2.1. nodaļā, pie 2% ekstrahenta koncentrācijas tiek sasniegts maksimālais ekstrakcijas iznākums, humīnskābju un fulvoskābju attiecība ir visaugstākā, kas, palielinot sārma koncentrāciju strauji krītas, liecinot par fulvoskābju daudzuma pieaugumu, iespējams humīnskābju pārvērtību dēļ. Šo pieņēmumu apstiprina fulvoskābju infrasarkanajā spektrā (3.18. attēls) redzami izteiktie signāli pie viļņa skaitļa  $1020\text{cm}^{-1}$  un  $600\text{cm}^{-1}$ , kas redzami arī humīnskābju, kas izdalītas ar 4% un 8% NaOH, FTIS spektrā. Kā redzams 3.17. attēlā nevienai no pētījumā izmantotajām paraugu humīnskābēm, kas izdalītas  $\leq 2\%$  NaOH nav raksturīga šāda absorbcijas josla.

### 3.4. Sapropeļa bioloģiskā aktivitāte

Lai gan ekstrahentu, ko lieto ekstraktu pagatavošanai polifenolu, antiradikālās aktivitātes un ogļhidrātu noteikšanai, ir salīdzinoši daudz, kā visefektīvākais pēc vairāku autoru domām ir etanols (Qader, 2011; Tirzitis and Bartosz, 2010). Balstoties uz šo

pieņēmumu pētījuma ietvaros tika salīdzināta 40% un 80% etanola ekstrakcijas efektivitāte (3.4. tabula).

3.4. tabula  
Etanola koncentrācijas ietekme uz KS2 sapropeļa ekstraktu īpašībām un saturu

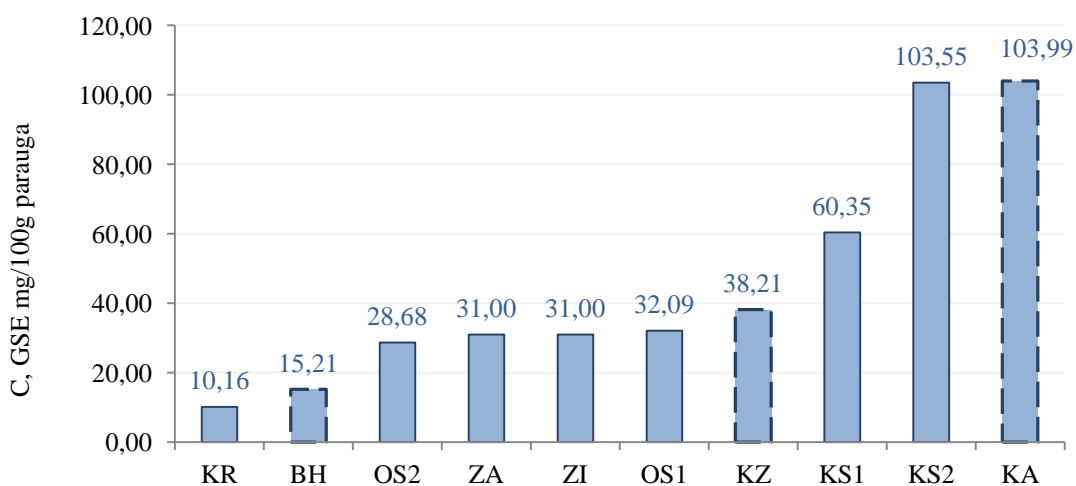
Parametrs	40% etanols	80% etanols
<b>Ogļhidrāti</b> , GE/100 g sapropeļa	2,50	2,64
<b>Antiradikālā aktivitāte</b> , %	7,17	13,20
<b>Polifenoli</b> , C, GSE mg/100 g parauga	67,5	103,55

Izvērtējot iegūtos datus, pārējo paraugu ekstraktu pagatavošanai tika izvēlēts 80% etanola šķīdums.

### 3.4.1. Polifenolu saturs un paraugu antiradikālā aktivitāte

Polifenoli ir ķīmisko vielu grupa, kas sastāv vairāk nekā no viena fenolu gredzena. Tie tiek plaši izmantoti kā preventīvs līdzeklis cīņā pret kardiovaskulārām slimībām, vēzi, un arī kā ēdiena piedeva (Jerez et al., 2007). Dabā visplašāk ir izplatīti augu polifenoli, kam ir nozīmīga loma augsnes organisko un neorganisko barības elementu plūsmā un pārvērtību procesā. Ar šķīstošajiem polifenoliem var notikt dažādas pārvērtības sedimentos: a) degradācija un mineralizācija heterotrofo organismu darbības rezultātā; b) pārvēršanās nešķīstošās humusvielās polimerizācijas un kondensācijas reakciju rezultātā; c) sorbcija uz mālu minerāliem vai kompleksu veidošana ar Al un Fe joniem (Hättenschwiler and Vitousek, 2000).

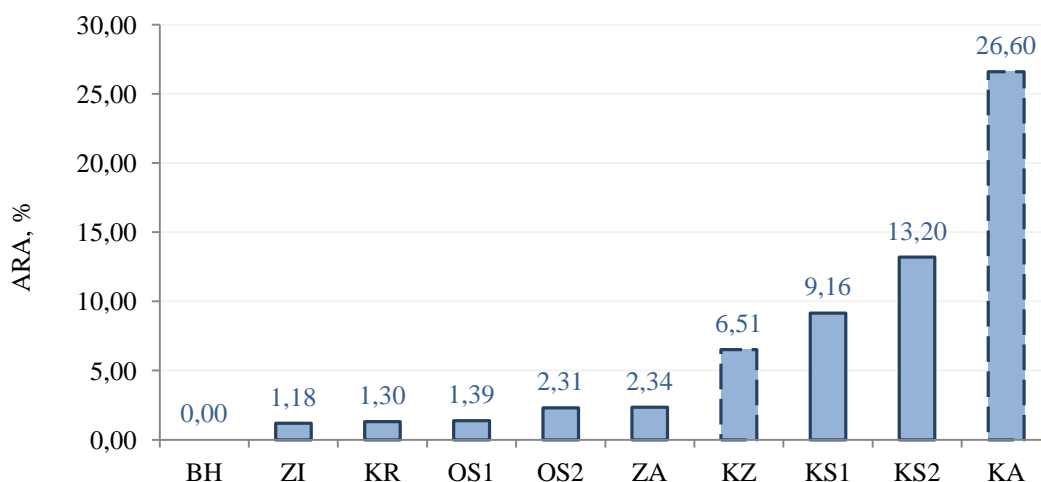
Pētītajos paraugos lielākais polifenolu saturs bija augstajā kūdrā (KA) - 103,99 GSE (*galluskābes ekvivalents*) mg/100 g parauga un kūdrainajā sapropelī (KS2) – 103,55 GSE mg/100g parauga. Pārējos sapropeļa paraugos tika konstatēts vairāk nekā divas reizes mazāks polifenolu daudzums (3.21. attēls).



3.21. attēls. Polifenolu saturs pētītajos paraugos (apzīmējumi pēc 3.1. tabulas)

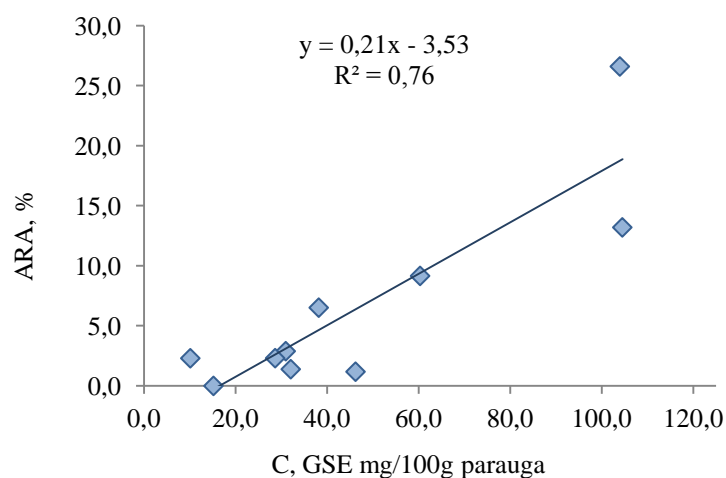
Pētījumā konstatētās vērtības neliecina par spropeli kā nozīmīgu polifenolu avotu, izņēmumi ir KA un KS2 paraugi.

Pētīto paraugu antiradikālā aktivitāte vislielākā ir raksturīga augstā tipa kūdras (KA)(KS2) ekstraktam (3.22. attēls), bet pārējiem paraugiem tā ir relatīvi zema.



3.22. attēls. Pētīto paraugu antiradikālā aktivitāte (pēc DFPH metodes)(apzīmējumi pēc 3.1. tabulas).

Bieži runājot par antiradikālo aktivitāti tiek pieminēta arī antioksidantu aktivitāte, tomēr terminiem ir atšķirīga nozīme. Antiradikālā aktivitāte raksturo vielas spēju reaģēt ar brīvajiem radikāļiem, bet antioksidantu aktivitāte piemīt vielām, kas spēj inhibēt oksidācijas procesu (Tirzitis and Bartosz, 2010). Visplašāk literatūrā ir apskatītas polifenolu kā antiradikāļu īpašības (Ebrahimi and Schluesener, 2012). Rezultāti parāda, ka starp antiradikālo aktivitāti un polifenolu saturu analizētajos paraugos pastāv statistiski ticama korelācija ( $R=0,87$ ;  $n=7$ ) (3.23. attēls).



3.23. attēls. Antiradikālās aktivitātes un polifenolu satura korelācija ( $R=0,87$ ;  $n=7$ )

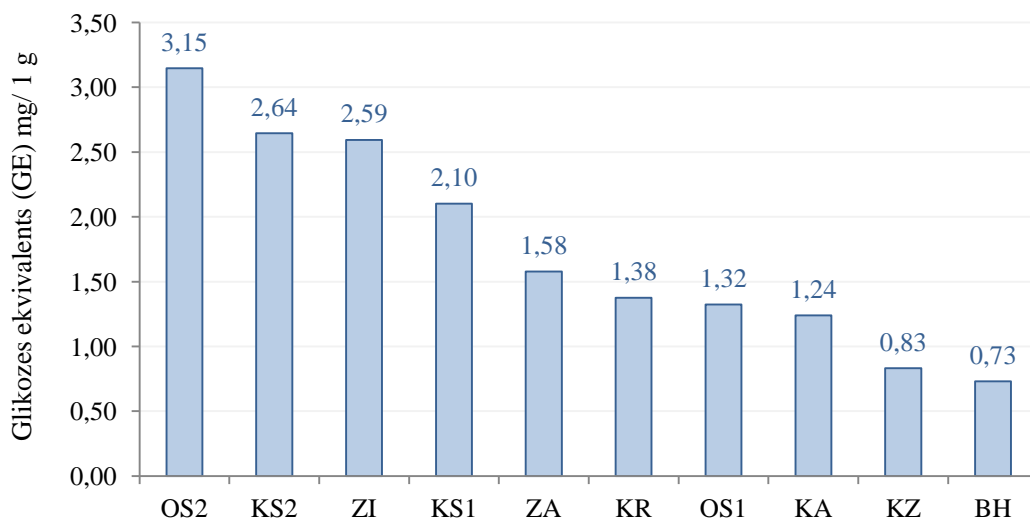
Salīdzinot ar citu organisko materiālu antiradikālo aktivitāti kā, piemēram, valrieksta – ~73% (Akbari et al., 2012), un polifenolu saturu, kā piemēram aronijas - 512 GSE mg/100g parauga (Jakobek et al., 2012) ar šajā pētījumā analizētajiem paraugiem, redzams, ka sapropelis nav perspektīvs polifenolu avots un to sastāvā esošo savienojumu spēja darboties kā antiradikāļiem ir neliela, tomēr arī nelielos apmēros tas var būt kā papildus pozitīvs efekts izmantojot sapropeli, piemēram, kosmetoloģijā, lauksaimniecībā. Atzīmējams, ka daži autori uzsver polifenolu inhibējošo iedarbību uz nitrifikāciju un citiem procesiem augsnē (Hättenschwiler and Vitousek, 2000).

Ir veikti pētījumi, kas pierādīja, ka galvenais faktors, kas nosaka polifenolu antiradikālo aktivitāti ir hidroksil grupu skaits (Akbari et al., 2012; Yudina et al., 2010). Tomēr pētījumā izmantoto paraugu polifenolu daudzums statistiski ticami nekorelē ar ūdeņraža daudzumu ( $R=0,55$ ,  $n=7$ ). Statistiski augsta ticamība pastāv starp polifenolu saturu, antiradikālo aktivitāti un humusvielu daudzumu sapropelī paraugos – attiecīgi  $R=0,936$  un  $R=0,805$  ( $n=7$ ). Iespējams, ka tas norāda uz palielinātu fenolu daļu klātbūtni sapropelī humusvielās. Plašāki pētījumi ir atrodami par humusvielām kā antioksidantiem (Aeschbacher et al., 2012).

### **3.4.2. Ogļhidrāti**

Ogļhidrāti ir galvenie organiskie savienojumi biosfērā, kurus fotosintēzes procesā ražo autohtoni organismi. To sastāvs un daudzums variē atkarībā no vidē esošā noārdošo mikroorganismu daudzuma un veida, barības elementu pieejamības un citiem vides parametriem (Khodse et al., 2008). Ezeru sedimentu sastāvā esošo ogļhidrātu daudzveidību nosaka tas, ka tie veidojas gan no autohtonā, gan alohtonā materiāla (Ogier et al., 2001). Ogļhidrātu daudzums nogulumos sniedz noderīgu informāciju par organiskā materiāla degradācijas pakāpi. Salīdzinoši jaunos sedimentos ogļhidrātu daudzums ir lielāks (Khodse et al., 2008). Pētījumi ar jūras sedimentiem atklāja, ka ~750 gadu vecos nogulumos ir par 50% mazāk ogļhidrātu nekā tādos pašos apstākļos uzkrājušos sedimentos, kas ir ~50 gadus veci. Ogļhidrātu degradācija ir lēnāka, ja tie ir saistījušies ar metālu joniem vai mālu minerāliem (Modzeleski et al., 1971).

Pētījuma ietvaros tika noteikts ogļhidrātu saturs dažādos sapropelī tipos. Augstākais ogļhidrātu saturs tika konstatēts Līduču ezera organosilikātu sapropelī (OS2), bet zemākais Pilcines ezera organosilikātu sapropelī (OS1) (3.24. attēls). Vidējais ogļhidrātu daudzums pētītajos paraugos ir 2,11 GE(*glikozes ekvivalents*)/100g sausa parauga.



3.24. attēls. **Ogļhidrātu saturs pētītajos paraugos**(apzīmējumi pēc 3.1. tabulas).

Tā kā gan zemākais, gan augstākais ogļhidrātu saturs ir organosilikātu sapropelī, ir secināms, ka to daudzums nav atkarīgs no sapropeļa tipa, bet gan veidošanās apstākļiem, vecuma, ko norāda arī vairāki autori (Khodse et al., 2008; Modzeleski et al., 1971). Tā kā vaskulāro augu sausnu veido līdz 75% ogļhidrātu, bet planktona tikai 20-40% (Ogier et al., 2001), iespējams, ka paraugu, kuriem ir augstāks ogļhidrātu saturs, organiskais materiāls ir vaskulāro augu izcelsmes, kā to arī parādīja elementsastāva analīze (3.3.1. nodaļa). Literatūrā atrodamas norādes, ka palielināts O/C attiecības lielums liecina par ogļhidrātu klātbūtni (Mengchang et al., 2008). Kaut gan statistiski ticama korelācija starp ogļhidrātu daudzumu un O/C attiecību netika atrasta, organosilikātu sapropelī tika konstatēts vislielākais ogļhidrātu daudzums un palielināta O/C attiecība (1,13) salīdzinot ar pārējiem paraugiem.

No praktiskā aspekta ogļhidrātu saturam sapropelī ir būtiska nozīme, ja sapropeli izmanto kā lopbarības piedevu. Tāpat tie var noteikt mikrobioloģisko procesu intensitāti sapropeļa mēslojumā (Lukashev et al., 1991).

Iespējams, ka augstāku ogļhidrātu iznākumu būtu iespējams iegūt no dabiski mitra parauga, taču analīzes ar svaigu paraugu apgrūtinā noteikšanas procedūru un iegūtais rezultāts var būt ar lielāku rezultātu izkliedi (Liu et al., 1973).

### 3.5. Sapropeļa iespējamais pielietojums lauksaimniecībā

Latvijas likumdošanu par mēslošanas līdzekļiem regulē Mēslošanas līdzekļu aprites likums un uz tā pamatiem izdotie Ministru Kabineta (turpmāk MK) noteikumi. 01.07.2006 MK noteikumi nr. 530 nosaka mēslošanas līdzekļu identifikācijas, kvalitātes, atbilstības, novērtēšanas un tirdzniecības noteikumus, ja produktam nav marķējuma “EK mēslošanas līdzeklis” (regula (EK) Nr. 2003/2003) (Mēslošanas līdzekļu., 2006). Šajos MK noteikumos

ir noteikts, ka, lai sapropelis tiktu reģistrēts kā mēslošanas līdzeklis, tam ir jābūt vismaz 10% sausnai un 5% organiskā materiāla. Šāds definējums var radīt pārpratumus, jo ezera nogulumu ar organisko materiālu 5% nav uzskatāmi par sapropeli (*sapropelis ir ezeru nogulumu, kas satur vairāk par 15% organisko vielu*) (Kurzo et al., 2004). Tāpat arī dabiski mitrs sapropelis var saturēt mazāk nekā 10% sausnas. Pētījumā izmantoto sapropeļa mitrums vairums gadījumu pārsniedz 90% (3.1. tabula). Secināms, ka, ja tiktu sakārtota terminoloģija, tiktu atvieglots process sapropeļa iekļaušanai kā augsnes ielabotāja normatīvajos aktos.

Pamata dokuments, kas regulē bioloģisko lauksaimniecību Eiropā un arī Latvijā ir Eiropas Komisijas Regula (EK) Nr. 889/2008 (turpmāk – regula) ar ko paredz sīki izstrādātus bioloģiskās ražošanas, marķēšanas un kontroles noteikumus. Regulas pirmajā pielikumā (*Annex 1*) ir noteikti tie mēslošanas līdzekļi, kurus drīkst izmantot bioloģiskajā lauksaimniecībā. Sapropelis šajā sarakstā nav minēts. Līdz šim ir uzsāktas diskusijas par tā iespējamo iekļaušanu. 2006. gadā Lietuva iesniedza ES dosjē par sapropeli kā mēslojumu, rosinot to iekļaut pirmajā pielikumā. 2011. gadā EGTOP grupa (*Expert Group for Technical Advice on Organic Production*), kas darbojas lauksaimniecības un lauku attīstības jomā, publicēja fināla ziņojumu par „Mēslojumu un augsnes ielabotājiem” (EGTOP/2/2011). Ziņojumā tika pausts uzskats, ka, balstoties uz apkopoto informāciju, sapropelis ir uzskatāms par efektīvu mēslošanas līdzekli un būtu iekļaujams regulas pirmajā pielikumā ar šādiem nosacījumiem:

- var izmantot tikai tādus organiskos saldūdens nogulumus, kas iegūti kā blakusprodukts ūdens objektu apsaimniekošanā un kuri ir iegūti nodarot minimālu kaitējumu ūdens ekosistēmai;
- ir jāpiemēro tādas pašas smago metālu koncentrāciju normas kā 1. pielikumā noteiktās mājsaimniecības atkritumiem (maksimālā koncentrācija sausnā mg/kg: kadmījs: 0,7; varš: 70; niķelis: 25; svins: 45; cinks: 200; dzīvsudrabs: 0,4; hroms (kopā): 70; hroms (VI): 0);
- nogulumus, kas satur naftai līdzīgus produktus nedrīkst izmantot (*tādejādi tiek izslēgta jūras sapropeļa lietošana*).

Smago metālu vidējās koncentrācijas pētījumā izmantotajā sapropelī lielākoties atbilst šīm izvīrītājām normām (4. pielikums). Kā izņēmums ir OS1 sapropelis, kurā ir paaugstināta niķeļa (Ni) koncentrācija (30,63mg/g). Ni izcelsme var būt gan antropogēna, gan dabiska, tomēr tiek uzskatīts, ka Ni galvenā izcelsme ir iežu dēdēšana un tam sekojošās pedoģenēzes process (Wang et al., 2014, Teirumnieka et al., 2010). Iespējams, ka Ni paaugstināta koncentrācija OS1 sapropelī ir saistīta ar Pilcines ezera sateces baseinā esošo pamatiežu

minerālo sastāvu, ko apstiprina arī iepriekš veiktie pētījumi, kuros tika noskaidrots, ka Ni koncentrācijas uzrāda spēcīgu korelāciju ar dzelzi un kāliju, tādejādi norādot uz to vienādo dabisko izcelsmi (Rūtiņa, 2012). Kā liecina pētījums par smago metālu koncentrācijām, paaugstinātas Ni koncentrācijas nav raksturīgas Latvijas ezeru nogulumiem (Kļaviņš et al., 1998). Tomēr mūsdienās vairums zinātnieku piekrīt, ka metālu toksiskums ir saistīts ne ar kopējo metālu koncentrāciju, bet gan biopieejamo metālu frakciju poru ūdenī (Doing and Liber, 2005).

Ja apskata nevis vidējās, bet gan maksimāli konstatētās vērtības pētītajos paraugos, redzams, ka regulā noteiktā kadmija (Cd) koncentrācija (0,7mg/g) ir pārsniegta KS2 (0,96mg/g), ZA (0,90mg/g) un ZI (0,83mg/g) paraugos (4. pielikums). Cd izcelsme nogulumos ir saistāma ar industriālu izcelsmi (sintētiskās gumijas ražošanas atkritumprodukti, metālu kausēšana, galvanizācijas u.c.) (Yin et al., 2011). Tomēr, tā kā vidējās vērtības netiek pārsniegtas, iespējams, ka šādu sapropeli būtu iespējams izmantot bioloģiskajā lauksaimniecībā. Atzīmējams, ka koksnes pelnus, kas nav ķīmiski apstrādāti, ir atļauts izmantot bioloģiskajā lauksaimniecībā kā mēslošanas līdzekli, tomēr, kā liecina analīzes, tādu smago metālu koncentrācijas kā Cu un Cd var tikt pārsniegtas attiecīgi pat 3 un 30 reizes (2. pielikums). Tomēr kā atrodams citos pētījumos, vairums gadījumu pelni no sadedzināšanas iekārtām nesatur smagos metālus un citus toksiskus elementus tādās koncentrācijās, kas varētu izraisīt sekundāro augsnes un produktu piesārņojumu (Mladenov et al., 2011). Bažas rada arī pelnu mijiedarbība ar ūdeni kā rezultātā radušās šķīduma pH var būt lielāka nekā 12 (1. pielikums.). Tāpēc neapstrādātā veidā izmantojot pelnus, var rasties dažādi sarežģījumi. Balstoties uz 3.2.2. nodaļā aprakstītajiem rezultātiem, secināms, ka kā vairāk optimālu variantu būtu iespējams izmantot sapropela maisījumu kopā ar pelniem.

Neskatoties EGTOP/2/2011 ziņojumā sniegto atzinumu, ka sapropeli būtu jāiekļauj regulas 1. pielikumā, tas nav ticis izdarīts. Viena no būtiskākajām problēmām sapropela plašākai izmantošanai lauksaimniecībā ir nesakārtotā terminoloģija. Kā tika atspoguļots 1.1.2. nodaļā, sapropela definīcija ir ļoti neskaidra, katram atļaujot lietot to, kas atbilst tā interesēm. Šī problēma ir akcentēta arī ES līmenī (IFOAM EU..., 2012). Kā, piemēram, IFOAM EU grupa (*International Federation of Organic Agriculture Movements – EU Regional Group*) norādīja, ka sapropela, kas iegūts apsaimniekojot ūdenstilpnes, kvalitāte ir apšaubāma. Savukārt sapropela iegūšana no aizaugušiem ezeriem nav pieļaujama, jo izraisa neatgriezeniskas izmaiņas vidē (*tomēr kūdra ir iekļauta 1. pielikumā*). Savukārt Austrijā tika noraidīts priekšlikums reģistrēt sapropeli kā mēslošanas līdzekli valsts likumdošanā, pamatojot to ar neskaidru sastāvu, izcelsmi un piesārņojuma līmeni (IFOAM EU...,

2012). Iebildumi būtu atspēkojami, ja tiktu sakārtota terminoloģija un veikti plašāki pētījumi par sapropeļa sastāvu, ķīmiskajām un fizikālajām īpašībām, kas būtu pieejami arī plašākai publikai. Līdz šim nozīmīgākie pētījumi par sapropeli ir galvenokārt krievu valodā (Кирейчева и Хохлова, 1998; Кордэ, 1960; Лопотко, 1974; Галкина, 2000 u.c.), kas apgrūtina sapropeļa atzīšanu ES līmenī. Tā kā lielākā daļā ES valstu nav nozīmīgu sapropeļa resursu (Patyk-Kara et al., 2001), ir svarīgi, lai tās ES valstis, kam tas ir aktuāli (Latvija, Lietuva, Igaunija, Skandināvijas valstis) sadarbotos plašāku pētījumu veikšanā.

## SECINĀJUMI

- Optimizējot humusvielu ekstrakcijas apstākļus, ir iespējams būtiski paaugstināt ekstrakcijas iznākumu. Kā optimālā metode humusvielu ekstrakcijai no sapropeļa laboratorijas apstākļos ir uzskatāma parauga apstrāde ar 2% KOH, ekstrakcijas ilgums – viena stunda. Rūpnieciskai ražošanai, veidojot sapropeļa augsnes ielabotājus, kā optimālā metode ir uzskatāma sapropeļa apstrāde, izmantojot kavitāciju.
- Koksnes pelnu ūdens ekstraktus ir iespējams izmantot kā ekstrahētus humusvielu izdalīšanai no sapropeļa, sasniedzot relatīvi augstus iznākumus.
- Ekstrakcijas procesā, kas notiek sārmainā vidē, var tikt izmainīta humusvielu uzbūve, kas apgrūtina to struktūras pētījumus, taču augsnes ielabotāja iegūšanas vajadzībām notikušās izmaiņas uzskatāmas par nebūtiskām.
- Sapropeļa bioloģisko aktivitāti nosaka alohtonā organiskā materiāla (sauszemes augu) daudzums - palielinoties tā daudzumam, paredzams, ka no sapropeļa būs iespējams izdalīt vairāk humusvielu, ogļhidrātu, polifenolu un tā antiradikālā aktivitāte būs augstāka, tāpēc kā augstvērtīgāks izejas materiāls uzskatāms kūdrainais sapropelis salīdzinājumā ar zilaļģu un zaļaļģu sapropeli.
- Tā kā sapropelīm raksturīga augsta ķīmisko, fizikālo īpašību un sastāva mainība, ir būtiski to izvērtēt, attīstot konkrētas iegulas izmantošanas iespējas.
- Iegūtie rezultāti parādīja, ka sapropelīm nosacīti līdzīgā organiskā materiāla – zemā tipa kūdras - īpašības ir uzskatāmas par augstvērtīgākām, tāpēc tālākos pētījumos būtu jācenšas attīstīt to sapropeļa īpašību izmantošanu, kas padara to unikālu (sīkdispersā sistēma, palielināts slāpekļa daudzums, relatīvi augsts koloidāli saistītā ūdens saturs).

## PATEICĪBAS

Izsaku vislielāko pateicību Vides kvalitātes un monitoringa laboratorijas personālam par lielo atbalstu. Paldies!

Darbs izstrādāts, izmantojot ESF projekta „Starpdisciplināra jauno zinātnieku grupa Latvijas purvu un to resursu izpētei, ilgtspējīgai izmantošanai un aizsardzībai (PuReST)” **Nr. 2014/0009/1DP/1.1.1.2.0/13/APIA/VIAA/044** līdzekļus.



## IZMANTOTĀ LITERATŪRA

### Publicētā literatūra

- AAby, B. and Berglund, B.E., 2003. Characterization of peat and lake deposits. In: Berglund, B., E. (ed.) *Handbook of Holocene Paleocology and Paleohydrology*. John Wiley & Sons Ltd, 231–246.
- Adeva, L.N. and Kovalenko, T.A., 2011. Removal of organic substances and metal ions from water using a carbon-mineral sapropel sorbent. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 85(4), 557–563.
- Aeschbacher, M., Graf, C., Schwarzenbach, R.P. and Sander, M., 2012. Antioxidant properties of humic substances. *Environmental Science Technology*, 46(9), 4916–4925.
- Akbari, V., Jamei, R., Heidari, R. and Esfahlan, A.J., 2012. Antiradical activity of different parts of Walnut (*Juglans regia* L.) fruit as a function of genotype. *Food Chemistry*. 135, 2404–2410.
- Atekwana, E.A., Rowe, R.S., Werkama, D.D. and Legall, F.D., 2004. The relationship of total dissolved solids measurements to bulk electrical conductivity in an aquifer contaminated with hydrocarbon. *Journal of Applied Geophysics* 56, pp 281–294.
- Bajārs, V., Brakšs N. un Biseniece, S., 1953. Sapropēja termiskā sadalīšanās atkarībā no temperatūras. *Latvijas PSR Zinātņu Akadēmijas Vēstis*. 3(68), 163–169.
- Bakšiene, E. and Janušiene, V., 2005. The effects of calcareous sapropel application on the changes of Haplic Luvisols chemical properties and crop yield. *Plant Soil Environment*. 51(12), 539–544.
- Bakšiene, E., 2009. The influence of lake sediments on the fertility of Cambisol. *Agronomy Research*. 7(1), 175–182.
- Bambergis, K., 1993. *Ģeoloģija un hidroģeoloģija*. Rīga, Zvaigzne
- Baudo, R. And Beltrami, M., 2001. Chemical composition of Lake Orta sediments. *Journal of Limnology*. 60(2), 213–236.
- Becker, A., Bucher, F., Davenport, C.A. and Flisch, A., 2004. Geotechnical characteristics of post-glacial organic sediments in Lake Bergsee, southern Black Forest, Germany. *Engineering Geology*. 74, 91–102.
- Bellinger, E.G. and Sigeo, D.C., 2011. *Freshwater Algae: Identification and Use as Bioindicators*. Chichester: Wiley.
- Bevan, R. and Smith, M.B., 2011. *Medicinal soap comprising sapropel*. United States Patent US 7871968 B2
- Birks, H.H., 1973. Modern macrofossil assemblages in lake sediments in Minnesota. In: Birks H.J.B. and West R.G. (eds.) *Quaternary Plant Ecology*. UK, Blackwell, Oxford, 173–189.
- Blachford, J.J. and Chambers, F.M., 1993. Determining the degree of peat decomposition for peat-based paleoclimatic studies. *International Peat Journal*. 5, 7–24.
- Blondeau, R., 1986. Comparison of soil humic and fulvic acids of similar molecular weight. *Organic Geochemistry*. 9(1), 47–50.
- Brakšs, N. un Miļins, N., 1960. Pētījumi par sapropēja kompleksas izmantošanas iespējām ar hidrolīzes un saustvaices metodēm. *LLU Raksti*. 9, 471.–479.
- Brakšs, N., Alksne, L., Āboliņš, J. un Kalniņš, A., 1960. Sapropēja un kūdras humīnskābes kā saistviela koksnes pārstrādāšanas atlikumu izmantošanā. *Latvijas PSR Zinātņu Akadēmijas Vēstis*. 10(159), 139. – 143.
- Brenninkmeyer, B.M., 1978. Organic sediments. In: Fairbridge, R.W., Bourgeois, J. (eds.) *The encyclopedia of sedimentology*. Stroudsburg, Dowden, Hutchinson & Ross, 515–519.
- Campbell, A.G., 1990. Recycling and disposing of wood ash. *TAPPI Journal*. 73(9), 141–146.
- Chen, J., LeBoeuf, E.J., Dai, S. and Gu, B., 2003. Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions. *Chemosphere*. 50, 639–647.

- Chen, Y., Senesi, N. and Schnitzer, M., 1978. Chemical and physical characteristics of humic and fulvic acids extracted from soils of the Mediterranean region. *Geoderma*.20, 87-104.
- Cimdiņš, P., 2001. *Limnoekoloģija*. Rīga, Mācību apgāds
- Coates, J., 2000. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In: Meyers, R., A. (ed.) *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester, John Wiley & Sons Ltd, 1815–1837.
- Corey, J.C. and Hayes, D.W., 1970. Determination of density and water content of marine sediment in an unextruded core using fast neutron and gamma ray attenuation. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*. 17(3), 917–922.
- Das, B., Nordin, R. and Mazumder, A., 2008. An alternative approach to reconstructing organic matter accumulation with contrasting watershed disturbance histories from lake sediments. *Environmental Pollution*. 155,117–124.
- Dean, W.E., 1981. Carbonate minerals and organic matter in sediments of modern north temperate hard water lakes. *Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Special Publication*. 31., 213–231.
- Dearing, J.A. and Foster, I., 2003. Lake sediments and paleohydrological studies. In: Berglund, B., E. (ed.) *Handbook of Holocene Paleoecology and Paleohydrology*. John Wiley & Sons Ltd, 67–90.
- Demirkiran, A.R. and Cengiz, M.C., 2010. Effects of different organic materials and chemical fertilizers on nutrition of pistachio (*Pistacia vera* L.) in organic arboriculture. *African Journal of Biotechnology*. 9(38), 6320–6328.
- Doig, L.E. and Liber, K., 2005. Influence of dissolved organic matter on nickel bioavailability and toxicity to *Hyalella azteca* in water-only exposures. *Aquatic Toxicology*. 76, 203–216.
- Drzymulska, D., Filoc, M. and Kupryjanowicz, M., 2013. Reconstruction of landscape paleohydrology using the sediment archives of three dystrophic lakes in northeastern Poland. *Journal of Paleolimnology*. 50(186), 281. – 294.
- Dunwiddie, P.W., 1987. Macrofossil and pollen representation of coniferous trees in modern sediments from Washington. *Ecology*.67, 58–68.
- Ebrahimi, A. and Schluesener, H., 2012. Natural polyphenols against neuro degenerative disorders: potentials and pitfalls. *Ageing Research Reviews*.11, 329–345.
- Etitgni, L. and Campbell, A.G, 1991. Physical and Chemical Characteristics of Wood Ash. *Bioresource Technology*, 37, 173-178
- Faegri, K. and Iversen, J., 1975. *Textbook of pollen analysis, 3<sup>rd</sup> rev. ed.* New York, Hafner Press
- Feller, C., Brossard, M., Chen, Y., Landa, E.R. and Trichet, J., 2010. Selected pioneering works on humus in soils and sediments during the 20<sup>th</sup> century: A retrospective look from the International Humic Substances Society view. *Physics and Chemistry of the Earth*, 35, 903–912.
- Garcia, D., Cegarra, J., Roig, A. and Abad, M., 1994. Effects of extraction of the temperature on the characteristics of a humic fertilizer obtained from lignite. *Bioresource Technology*. 47, 103-106.
- Gieguzynska, E., Amine-Khodja, A., Trubetskoj, O.A., Trubetskaya, O.E., Guyot., G., ter Halle, A., Golebiowska, D. and Richard, C., 2009. Compositional differences between soil humic acids extracted by various methods as evidenced by photosensitizing and electrophoretic properties. *Chemosphere*, 75, 1082–1088.
- Gilbert, R., 2005. Lacustrine sediments. In: Middleton, G. V., Church, M. A., Coniglio, M., Hardie, L.A., Longstaffe, F.J (eds.) *Encyclopedia of sediments and sedimentary rocks*. Dordrecht, Springer, 408-408.
- Giovanela, M., Crespo, J.S., Antunes, M., Adamatti, D. S., Fernandes, A. N., Barriosn, A., da Silva, C.W.P., Guégan, R., Motelica-Heino, M. and Sierra, M.M.D., 2010. Chemical and

- spectroscopic characterization of humic acids extracted from the bottom sediments of a Brazilian subtropical microbasin. *Journal of Molecular Structure*. 981, 111–119.
- Grayson, R.B., Finlayson, B.L., Gippel, C.J. and Hart, B.T., 1996. The Potential of Field Turbidity measurements for the computation of total Phosphorus and suspended solids loads. *Journal of Environmental Management*. 47, 257–267.
- Gregor, J.E. and Powell, H.K.J., 1987. Effects of extraction procedures on fulvic acid properties. *The Science of the Total Environment*. 62, 3–12.
- Gružāns, A., 1958. Sapropelbetons. *Latvijas PSR Zinātņu Akadēmijas Vēstis*. 12(137), 163. – 171.
- Guo, W., Liu, X., Liu, Z. and Li, G., 2010. Pollution and Potential Ecological Risk Evaluation of Heavy Metals in the Sediments around Dongjiang Harbor, Tianjin. *Procedia Environmental Sciences*. 2, 729–736.
- Hansen, K., 1959. The terms Gyttja and dy. *Hydrobiologia*. 13, 309–315.
- Hartlen, J. and Wolski, W., 1996. *Embankments on organic soils*. Elsevier science
- Hättenschwiler, S. and Vitousek, P.M., 2000. The role of polyphenols in terrestrial ecosystem nutrient cycling. 15(6), 238–243.
- Hayes, M.H.B., 2006. Solvent systems for the isolation of organic components from soils. *Soil Science Society of America Journal*. 70, 986–994.
- Heiri, O., Lotter, A. and Lemcke, G., 2001. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *Journal of Paleolimnology*. 25, 101–110.
- Horie, S., 1978. Lacustrine environment. In: Fairbridge, R.W., Bourgeois, J. (eds.) *The encyclopedia of sedimentology*. Stroudsburg, Dowden, Hutchinson & Ross, 244–247.
- Hur, J., Lee, D.H. and Shin, H.S., 2009. Comparison of the structural, spectroscopic and phenanthrene binding characteristics of humic acids from soils and lake sediments. *Organic Geochemistry*. 40, 1091–1099.
- Jakobeka, L., Drenjancevi, M., Juki, M. and Seruga, M., 2012. Phenolic acids, flavonols, anthocyanins and antiradical activity of “Nero”, “Viking”, “Galicianka” and wild chokeberries. *Scientia Horticulturae*. 147, 56–63.
- Jerez, M., Tourino, S., Sineiro, J., Torres, J.L. and Nunez, J.M., 2007. Procyanidins from pine bark: Relationships between structure, composition and antiradical activity. *Food Chemistry*. 104, 518–527.
- Kalēja, A., 1959. B<sub>12</sub> vitamīna saturs dažū Latvijas PSR ezeru sapropelī. *Latvijas PSR Zinātņu Akadēmijas Vēstis*. 10(147), 101.– 107.
- Karaca, A., Turgay, O.C. and Tamer, N., 2006. Effects of humic deposit (gyttja) on soil chemical and microbiological properties and heavy metal availability. *Biology and Fertility of Soils*. 42, 585–592.
- Katz, N.J., Katz, S.V. and Skobejeva, E.I., 1977. Atlas of plant remains in peat. Nedra, Moscow.
- Kershaw A.P., 1997. A modification of the Troels-Smith system of sediment description and portrayal. *Quaternary Australasia* 15, 63–68.
- Khodse, V.B, Fernandes, L., Bosle, N.B. and Sardesai, S., 2008. Carbohydrates, uronic acids and alkaliextractable carbohydrates in contrasting marine and estuarine sediments: Distribution, size fractionation and partial chemical characterization. *Organic Geochemistry*. 39, 265–283.
- Kļaviņš, M. and Šīre, J., 2010. Variations of humic acid properties within peat profiles. In: Kļaviņš, M. (ed.) *Mires and Peat*. Rīga, University of Latvia Press, 175–195.
- Klavins, M. and Purmalis, O., 2013. Properties and structure of raised bog peat humic acids. *Journal of Molecular Structure*. 1050, 103–113.
- Kļaviņš, M., Briede, A., Parale, E., Rodinov, V. and Kļaviņa, I., 1998. Metal accumulation in sediments and benthic invertebrates. *Chemosphere*. 36(15), 3043–3053.

- Kovalenko, G.A. and Adeeva, L.N., 2010. Carbon-mineral sapropel srbent for comprehensive waste water purification. *Chemistry for Sustainable Development*.18, 181-188.
- Kozlovka, J., Vlančius, K. and Petraitis, E., 2012. Sapropel use as a biofuel feasibility studies. *Research Journal of chemical Sciences*, 2(5), 29-34.
- Kuršs, V. un Stinkule, A., 1997. *Latvijas derīgie izrakteņi*. Rīga, LU
- Kurzo, B., Hajdukiewicz, K. and Krasnoberskaya, O. 2004.Relationships of sapropel formation in lake – mire complexes of Belarus. *Limnological Review*.4, 125– 132.
- Lachacz, A., Nitkiewicz, M. and Pisarek, W., 2009. Soil conditions and vegetation on gytja lands in the Masurian Lakeland. In: Lachacz, A. (ed.) *Wetlands – their functions and protection*. Department of Land Reclamation and Environmental Management, University of Warmia and Mazury in Olsztyn. 61- 94.
- Lācis, A., 2003. Sapropelis Latvijā. *Latvijas Universitātes 64. zinātniskā konference. Ģeogrāfija, Ģeoloģija, Vides zinātne*. Referātu tēzes. Rīga, LU Akadēmiskais apgāds, 157.–159.
- Latvijas PSR valsts agrorūpnieciskās komitejas zinātniski tehniskās informācijas un propagandas centrs, 1989. *Sapropela ieguve un izmantošana kultūraugu mēslošanā Latvijas PSR (Pagaidu ieteikumi)*. Rīga, Zinātniski tehniskās informācijas un propagandas centrs
- Leinerte, M., 1988. *Ezeri deg!* Rīga, Zinātne
- Leonova, G.A., Bobrov, V.A., Lazareva, E.A., Bogush, A.A. and Krinovogov, S.K., 2011. Biogenesis contribution of minor elements to organic matter of recent lacustrine sapropels (Lake Kirek as example). *Lithology and Mineral Resources*.46(2), 99–114.
- Linne von Berg, K.H. and Melkonian, M., 2012.*Der Kosmos-Algenführer*. Stuttgart: Kosmos
- Liu, D., Wong, P.T.S. and Dutka, B.J., 1973. Determination of carbohydrate in lake sediment by a modified phenol-sulfuric acid method. *Water Research*.7, 741-746.
- Liu, W., Fu, Y., Zu, Y., Kong, Y., Zhang, L., Zu, B. and Efferth, T., 2009. Negative-pressure cavitation extraction for the determination of flavonoids in pigeon pea leaves by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1216, 3841-3850.
- Liūziņas, R., Jankevičius, K. and Šalkauskas, M., 2005. Improvement of lake sapropel quality: a new method. *Geografijos Metraštis*. 38(2), 44–55.
- Lukashev, V.K., Novikov, G.V. and Lopotko, M.Z., 1991. Geochemical examination of lake sapropels used as fertilizers and fodder additives, U.S.S.R. *Applied Geochemistry*. 6, 523-531.
- Mecozzi, M., Amici, M., Pietrantonio, E. and Romanelli, G., 2001.An ultrasound extraction of available humic substances from marine sediments. *Ultrasonics Sonochemistry*.9, 11.-18.
- Mee, A.C., McKirdy, D.M., Krull, E.S. and Williams, M.A.J., 2004.Geochemical analysis of organic-rich lacustrine sediments as a tool for reconstructing Holocene environmental conditions along the Coorong coastal plain, Southwestern Australia. In: Roach, I. C. (ed) *Regolith*, CRC LEME, 247-251.
- Mengchang, H.E., Yehong, S.H.I. and Chunye, L.I.N., 2008. Characterization of humic acids extracted from the sediments of the various rivers and lakes in China. *Journal of Environmental Sciences*. 20, 1294–1299.
- Meyers, P.A. and Ishiwatari, R., 1993. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*.20(7), 867–900.
- Meyers, P.A., 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry*.34, 261–289.
- Mladenov, M., Serafimova, E., Mihailova, I. and Pelovski, Y., 2011. Study on the

- characteristics of waste wood ash. Ek. Serafimova, M. Mladenov, I. Mihailova, Y. Pelovski. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 46(1), 31-34.
- Modzeleski, J.E., Laurie, W.A and Nagy, B., 1971. Carbohydrates from Santa Barbara Basin sediments: Gas chromatographic-mass spectrometric analysis of trimethylsilyl derivatives. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1071(35), 825-838.
- Moreda-Piñeiro, A., Bermejo-Barrera, A., and Bermejo-Barrera, P., 2004. New trends involving the use of ultrasound energy for the extraction of humic substances from marine sediments. *Analytica Chimica Acta*. 524, 97–107.
- Narwal S.S., Szajdak L.W. and Sampietro D.A., 2011. *Research methods in plant sciences Vol. 1. Soil allelochemicals*. USA, Studium press LTD.
- Ogier, S., Disnar, J.R., Alberic, A. and Bourdier, G., 2001. Neutral carbohydrate geochemistry of particulate material (trap and core sediments) in an eutrophic lake (Aydat, France). *Organic Geochemistry*. 32, 151–162.
- Oliveira, S.B., Pesseda, L.C.R. and Favaro, D.I.T., 2012. A 2400-year record of trace metal loading in lake sediments of Lagoa Vermelha southeastern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*. 33, 1–7.
- Patyk-Kara, N.G., Bykhovsky, L.Z. and Spasskaya, I.I., 2001. Economic deposits: geological history, demand today and environmental aspects. *Quaternary International*. 82, 117–127.
- Piccolo, A. and Mirabella, A., 1987. Molecular weight distribution of peat humic substances extracted with different inorganic and organic substances. *The Science of the Total Environment*, 62, 39-46.
- Polak, J., Bartoszek, M. and Sułkowski, W.W., 2009. Comparison of some spectroscopic and physico-chemical properties of humic acids extracted from sewage sludge and bottom sediments. *Chemosphere*. 84, 1548–1555.
- Priego-Capote, F. and Luque de Castro, M.D., 2004. Analytical uses of ultrasound I. Sample preparation. *Trends in Analytical Chemistry*. 23(9), 644-653.
- Qader, S.W., Abdulla, M.A., Chua, L.S., Najim, N., Zain, M.M. and Hamdan, S.H, 2011. Antioxidant, total phenolic content and cytotoxicity evaluation of selected Malaysian plants. *Molecules*. 16, 3433-3443.
- Ramunni, A.U. and Palmieri, F., 1985. Use of ultrasonic treatment for extraction of humic acid with inorganic reagents from soil. *Organic Geochemistry*. 8(4), 241-246.
- Reineck, H.E. and Singh, I.B., 1980. Lake environment. In: *Depositional sedimentary environments*. Berlin, Springer-Verlag, 253–256.
- Reynolds, C.S., 1999. Metabolic sensitivities of lacustrine ecosystems to anthropogenic forcing. *Aquatic Science*. 61, 183–205.
- Rognerud, S., Hongve, D., Fjeld, E. and Ottesen R. T., 2000. Trace metal concentrations in lake and overbank sediments in southern Norway. *Environmental Geology*. 39(7), 723–732.
- Rosa, A.H., Camargo de Oliveira, L., Bellin, I.C., Rocha, J.C., Romao, L.P.C. and Filho, N.L.D., 2005. Influence of alkaline extraction on the characteristics of humic substances in Brazilian soils. *Thermochimica Acta*. 433, 77–82.
- Salin, S.V., 2000. Peat and sapropel resources in Russia. *Razved. Okhr. Nedr.* 10, 15-17. (In Russian)
- Schaf, B.W., Boehrer, B., Buettner, O., Kopsch, C. and Niessen, F., 2010. Local variability of sedimentation rate in Lake Arendsee, Germany. *Limnologia*, 40, 97-101.
- Schnitzer, M. and Khan, S.U., 1978. Soil organic matter. Amsterdam, Elsevier science publishing company, 153-160.
- Schnurrenberger, D., Russell, J. and Kelts, K., 2003. Classification of lacustrine sediments based on sedimentary components. *Journal of Paleolimnology*. 29, 141–154.
- Segliņš V., Stinkule, A. un Stinkulis Ģ. 2013. *Derīgie izrakteņi Latvijā*. Rīga, LU Akadēmiskais apgāds, 184.

- Segliņš, V. (red.), 1997. *Latvijas zemes dzīļu resursi*. Rīga, Valsts ģeoloģijas dienests
- Semenova, Z.V., Kusharev, D.F., Vlasov, A.V., Litvintseva, M.A. and Rokhin, A.V., 2010. Chemical composition of the pyridine extracts of sapropel from the Irkutsk Oblast. *Solid Fuel Chemistry*. 44(2), 133–137.
- Siddique, R., 2012. Utilization of wood ash in concrete manufacturing. *Resources, Conservation and Recycling*. 67, 27–33.
- Silamiķele, I., Nikodemus, O., Kalniņa, L., Kuške, E., Rodinovs, V., Purmalis, O., Kļaviņš, M. 2010b. Major and trace element accumulation in peat from bogs in Latvia. In: Kļaviņš, M. (ed.) *Mires and Peat*. Rīga, University of Latvia Press, 96-114.
- Silamiķele, I., Nikodemus, O., Kalniņa, L., Purmalis, O., Šīre, J. un Kļaviņš, M., 2010a. Properties of peat in ombrotrophic bogs depending on the humification process. In: Kļaviņš, M. (ed.) *Mires and Peat*. Rīga, University of Latvia Press, 71-94.
- Sillanpää, M., Pham, T.D. and Shrestha, R.A., 2011. Environmental analysis. In: *Ultrasound Technology in Green Chemistry*. Springer, pp. 17-18.
- Singleton, V.L., Orthofer, R. and Lamuel- Raventos, R.M., 1999. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods of Enzymology*. 299, 152-178.
- Stankeviča, K. un Kļaviņš, M., 2013. Sapropelis un tā izmantošanas iespējas. *Scientific Journal of Riga Technical University. Material Science and Applied Chemistry*. 29, 113–131.
- Stevenson, F.J. and Goh, K.M., 1970. Infrared spectro of humic acids and related substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 35, 471-485.
- Stevenson, F.J., 1998. *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions*. Wiley Interscience, New York
- Strunina, N.N., Kovalenko, T.A., Baisova, B.T. and Adeeva, L.N., 2009. Spectral analysis of rare-earth elements in ash of sapropel and its fractions. *Journal of Applied Spectroscopy*. 76(2), 257–259.
- Sun, W.L., Ni, J.R., Xu, N. and Sun, L.Y., 2007. Fluorescence of sediment humic substance and its effect on the sorption of selected endocrine disruptors. *Chemosphere*. 66, 700. – 707.
- Szajdak, L.W., 2012. Sapropel in agriculture. Extended Abstracts of the 14th International Peat Congress. Stockholm, Sweden, 16-20.
- Tan, K.H. and Giddens, J.E., 1972. Molecular weights and spectral characteristics of humic and fulvic acids. *Geoderma*. 8, 221-229.
- Teirumnieka, Ē., Kļaviņš, M. and Teirumnieks, E., 2010. Major and trace element accumulation in peat from bogs in Latvia. In: Kļaviņš, M. (ed.) *Mires and Peat*. Rīga, University of Latvia Press, 115-124.
- Tirzitis, G. and Bartosz, G., 2010. Determination of antiradical and antioxidant activity: basic principles and new insights. *Acta Biochemica Polonica*. 57(1), 139-142.
- Tremblay, L. and Gagne, J.P., 2007. Distribution and biogeochemistry of sedimentary humic substances in the St. Lawrence Estuary and the Saguenay Fjord, Quebec. *Organic Geochemistry*. 38, 682–699.
- Tserenpill, S., Dolmaa, G. and Voronkov, M., G., 2010. Organic matters in healing muds from Mongolia. *Applied Clay Science*. 49, 55–63.
- Tundisi, J.G. and Matsumura-Tundisi, T., 2012. Lakes as ecosystems. In: *Limnology*. Leiden, CRC Press/Balkema, 373–393.
- Uvarov, V. and Popov, I., 2013. Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials. *Material Characterization*, 85, 111–123.
- Valsts ģeoloģijas dienests, 1996. *Latvijas zemes dzīļu resursi*. Segliņš, V un Brangulis, A. (red). Rīga, Tehniskās universitātes tipogrāfija

- Vaughan, D., Cheshire, M.V. and Mundie, C.M., 1974. Uptake by beetroot tissue and biological activity of  $^{14}\text{C}$ -labelled fractions of soil organic matter. *Biochemical Society Transactions*.2,126-129.
- Walton, N.R.G., 1989. Electrical Conductivity and Total Dissolved Solids-What is Their Precise Relationship? *Desalination*.12, 275-292.
- Wang, L.F., Yang, LY., Kong, L.H., Li, S., Zhu, J.R. and Wang, Y.Q., 2014. Spatial distribution, source identification and pollution assessment of metal content in the surface sediments of Nansi Lake, China. *Journal of Geochemical Exploration*. Article in press
- Wanga, Q., Suna,Y.,Yanga, B., Wanga, Z., Liua, Y., Caoa, Q., Sunb, X. and Kuanga, H., 2014. Optimization of polysaccharides extraction from seeds of *Pharbitis niland* its anti-oxidant activity. *Carbohydrate Polymers*. 102, 460–466.
- Wetzel, R.G., 2001. Limnology: Lake and River Ecosystems. Academic Press, London. p. 1006
- Woszczyk, M., Bechtel, A., Gratzner, R., Kotarba, M.J., Kokocinski, M., Fiebig, J. and Cieslinski, R., 2011. Composition and origin of organic matter in surface sediments of Lake Sarbsko: A highly eutrophic and shallow coastal lake (northern Poland). *Organic Geochemistry*.42, 1025–1038.
- Xiang, S. and Zhou, W., 2011.Phosphorus forms and distribution in the sediments of Poyang Lake, China. *International Journal of Sediment Research*.26, 230–238.
- Xiaoli, C., Shimaoka, T., Qiang, G. and Youcai, Z., 2007.Characterization of humic and fulvic acids extracted from landfill by elemental composition, $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR and TMAH-Py-GC/MS. *Waste Management*.28, 896–903.
- Yamamoto, S., Honna, T., Miyata, O.and Takata, H., 1989.Alterations of humus characteristics on the extraction by heating with alkaline solvent. *Bulletin of Faculty of Agriculture*. 42, 1-6.
- Yin, H., Gao, Y. and Fan, C., 2011. Distribution, sources and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments from lake Taihu, China. *Environmental Research Letters*.6, 1–11.
- Yudina, N.V. Burkova, V.N. and Ivanov,A.A., 2010. Humic Substances in the Sapropelic Deposits of Western Siberia. *Solid Fuel Chemistry*.44(1), 1–4.
- Zhang, Y., Du, J., Zhang, F., Yu, Y. and Zhang, J., 2011. Chemical characterization of humic substances isolated from mangrove swamp sediments: The Qinglan area of Hainan Island, China. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 93, 220-227.
- Бракш, Н., 1971. *Сапропелевые отложения и пути их использования*. Рига,Зинатне
- Габдуллоевна, Я. Г., Рамилевна, А.Л., Альбертовна, Ф.Ю., Хамитович, С.А., Римович, Я. И., 2011. Способ получения биологически активных гуминовых веществ. Патент RU 2 471 755.
- Галкина, И.С., 2000. *Сапропель оренбургской области: биологическая активность и пути применения*. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Тула, 33–40.
- Евдокимова, Г., Прузан, В., Касперович, Л. Макеева, Г. иЯночкина, Л., 1981. К характеристике использования органического вещества сапропелей. Проблемы использования сапропелей в народном хозяйстве. *Тезисы доклада 3-й республиконской конференции*. Минск, 39–40.
- Кирейчева, Л.и Хохлова, О. 1998. *Сапропели. Состав, свойства, применения*. Москва, Издательство “Рома”, 120 с.
- Кордэ, Н.,1960. *Биостратификация и типология русских сапропелей*. Москва,Издательство Академии Наук СССР, 220 с.
- Лопотко, М.З. 1974.*Сапропели Белорусской ССР их добыча и использование*.Минск,Наука и техника, 208 с.
- Пидопличко, А.П.и Грищук, Р.И.,1962.Некоторые итоги изучения сапропелевых

- отложеный Белорусской ССР. *Химия и генезис торфа и сапропелей*, с. 258–274.
- Солдатенков, П.Ф. 1976. *Действие сапропеля на физиологические процессы в животном организме*. Ленинград, Издательство “Наука”
- Томин, Е.Д.и Фомин, А.И., 1964. *Сапропель, его добыча и использование в сельском хозяйстве*. Ярославль : Верхне – Волжское Издательство, 104 с.
- Топачевский, И.В. 2011. *Сапропели пресноводных водоемов Украины*. Киев, Отделение морской геологии и осадочного рудообразования НАНУ

### **Nepublicētā literatūra**

- Каķītis, А., 1999. *Energo ekonomiskas sapropela ieguves tehnoloģijas*. Disertācijas kopsavilkums. Jelgava, LLU
- Larsson, R., 1990. *Behaviour of organic clay and gyttja*. Swedish Geotechnical Institute, Linkoping, Report No.38
- Rūtiņa, L., 2012. *Sapropela sastāva un tā fizikāli-ķīmisko īpašību mainības raksturs Pilveļu, Padēļa un Pilcenes ezeros*: bakalaura darbs. Rīga, LU Ģeogrāfijas un zemes zinātņu fakultāte, Latvijas Universitāte
- SIA Geo-konsultants, 1998. *Pārskats par ezera sapropela atradņu meklēšanas darbiem Rēzeknes, Preiļu un Jēkabpils rajonā*. 3. grāmata
- Stankeviča, K. 2011. *Sapropela īpašības un tā izmantošanas iespējas*: maģistra darbs. Rīga, LU Ģeogrāfijas un zemes zinātņu fakultāte, Latvijas Universitāte
- Šīre, J., 2005. *Kūdras humusvielas un to praktiskās izmantošanas iespējas*: maģistra darbs. Rīga, LU Ģeogrāfijas un zemes zinātņu fakultāte, Latvijas Universitāte
- Vimba, B., 1956. *Sapropela termiskā šķīdināšana un iegūto produktu ķīmiskais raksturojums*. Disertācijas darbs ķīmijas zinātņu kandidāta grāda iegūšanai. Rīga, Latvijas PSR lauksaimniecības akadēmija, Pārtikas rūpniecības tehnoloģijas fakultāte, Ķīmijas katedra.

### **Elektroniskie resursi**

- LVĢMC, 2010. Derīgo izrakteņu (būvmateriālu izejvielu, kūdras un dziedniecības dūņu) krājumu bilance par 2009. gadu. Skatīts: 04.12.2013. Pieejams: [https://www.meteo.lv/fs/CKFinderJava/userfiles/files/Geologija/DER\\_IZR\\_KRAJ\\_BILANCES/krajumu\\_bilance\\_par\\_2009%20gadu.pdf](https://www.meteo.lv/fs/CKFinderJava/userfiles/files/Geologija/DER_IZR_KRAJ_BILANCES/krajumu_bilance_par_2009%20gadu.pdf)
- LVĢMC, 2011. Derīgo izrakteņu (būvmateriālu izejvielu, kūdras un dziedniecības dūņu) krājumu bilance par 2010. gadu. Skatīts: 16.12.2013. Pieejams: [http://www.meteo.lv/upload\\_file/DER\\_IZR\\_KRAJ\\_BILANCES/Derigo\\_izraktenu\\_krajumu\\_bilance\\_par\\_2010.pdf](http://www.meteo.lv/upload_file/DER_IZR_KRAJ_BILANCES/Derigo_izraktenu_krajumu_bilance_par_2010.pdf)
- LVĢMC, 2012. Derīgo izrakteņu (būvmateriālu izejvielu, kūdras un dziedniecības dūņu) krājumu bilance par 2011. gadu. Skatīts: 04.01.2014. Pieejams: [https://www.meteo.lv/fs/CKFinderJava/userfiles/files/Geologija/DER\\_IZR\\_KRAJ\\_BILANCES/Derigo\\_izraktenu\\_krajumu\\_bilance\\_par\\_2011.pdf](https://www.meteo.lv/fs/CKFinderJava/userfiles/files/Geologija/DER_IZR_KRAJ_BILANCES/Derigo_izraktenu_krajumu_bilance_par_2011.pdf)
- LVĢMC, 2013. Derīgo izrakteņu (būvmateriālu izejvielu, kūdras un dziedniecības dūņu) krājumu bilance par 2012. gadu. Skatīts: 04.01.2014. Pieejams: [https://www.meteo.lv/fs/CKFinderJava/userfiles/files/Geologija/DER\\_IZR\\_KRAJ\\_BILANCES/Krajumu\\_bilance\\_par\\_2012\\_gadu\\_v2.pdf](https://www.meteo.lv/fs/CKFinderJava/userfiles/files/Geologija/DER_IZR_KRAJ_BILANCES/Krajumu_bilance_par_2012_gadu_v2.pdf)
- IFOAM EU GROUP, 2012. Annexes I, II, XII and Article 21 of Regulation (EC) No 889/2008. Skatīts 20.04.2014. Pieejams: [http://www.ifoam-eu.org/sites/default/files/page/files/ifoameu\\_reg\\_annexes\\_i\\_ii\\_xii\\_letter\\_20120706.pdf](http://www.ifoam-eu.org/sites/default/files/page/files/ifoameu_reg_annexes_i_ii_xii_letter_20120706.pdf)

## **Normatīvie akti**

Komisijas Regula (EK) Nr. 889/2008 ar ko paredz sīki izstrādātus bioloģiskās ražošanas, marķēšanas un kontroles noteikumus, lai īstenotu Padomes Regulu (EK) Nr. 834/2007 par bioloģisko ražošanu un bioloģisko produktu marķēšanu. Pieņemta 2008. gada 5. septembris. Eiropas Kopienu komisija.

Mēslošanas līdzekļu identifikācijas, kvalitātes atbilstības novērtēšanas un tirdzniecības noteikumi. Latvijas Republikas Ministru kabineta noteikumi Nr.530. Pieņemti 27.06.2006.

## **Kartogrāfiskie materiāli**

GIS Latvia 9.08.28. datubāze. Izmantotie slāņi: *Robezas\_poly*, *Pilsetas\_point*, *Novadi\_poly*, *Udensteces\_line*

LVGD kvartārģeoloģija. LU ĢZZF WMS. Sk. 07.12.2013. Pieejams <http://kartes.geo.lu.lv>

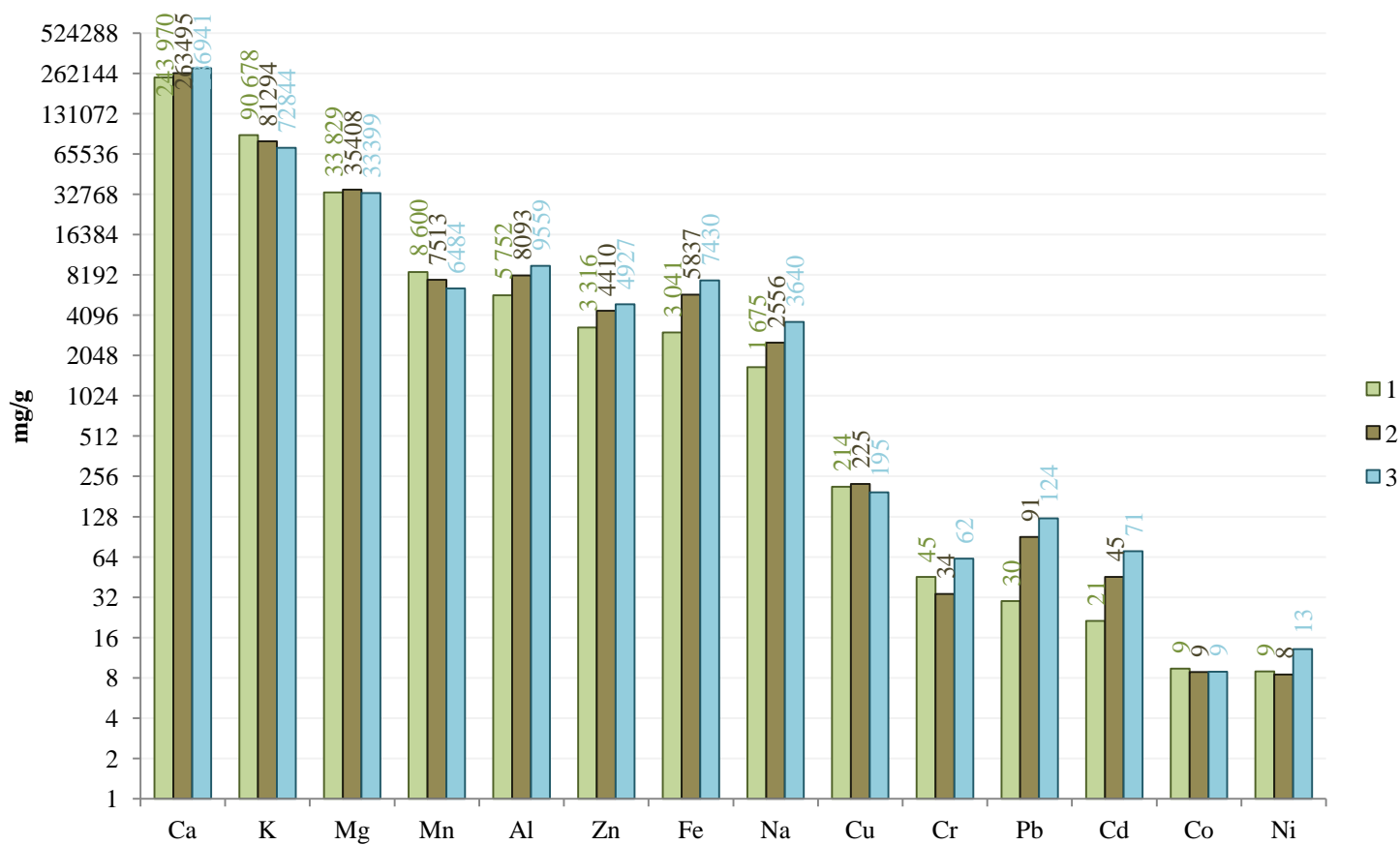
Fizioģeogrāfiskā karte mērogā 1:400000. Karšu izdevniecība Jāņa Sēta. LU ĢZZF WMS. Sk. 07.01.2014. Pieejams <http://kartes.geo.lu.lv>

Ortofoto 3, 2009. LGIA Latvijas 3.etapa ortofoto karšu mozaīka. LU ĢZZF WMS. Sk. 16.12.2013. Pieejams <http://kartes.geo.lu.lv>

# **PIELIKUMI**

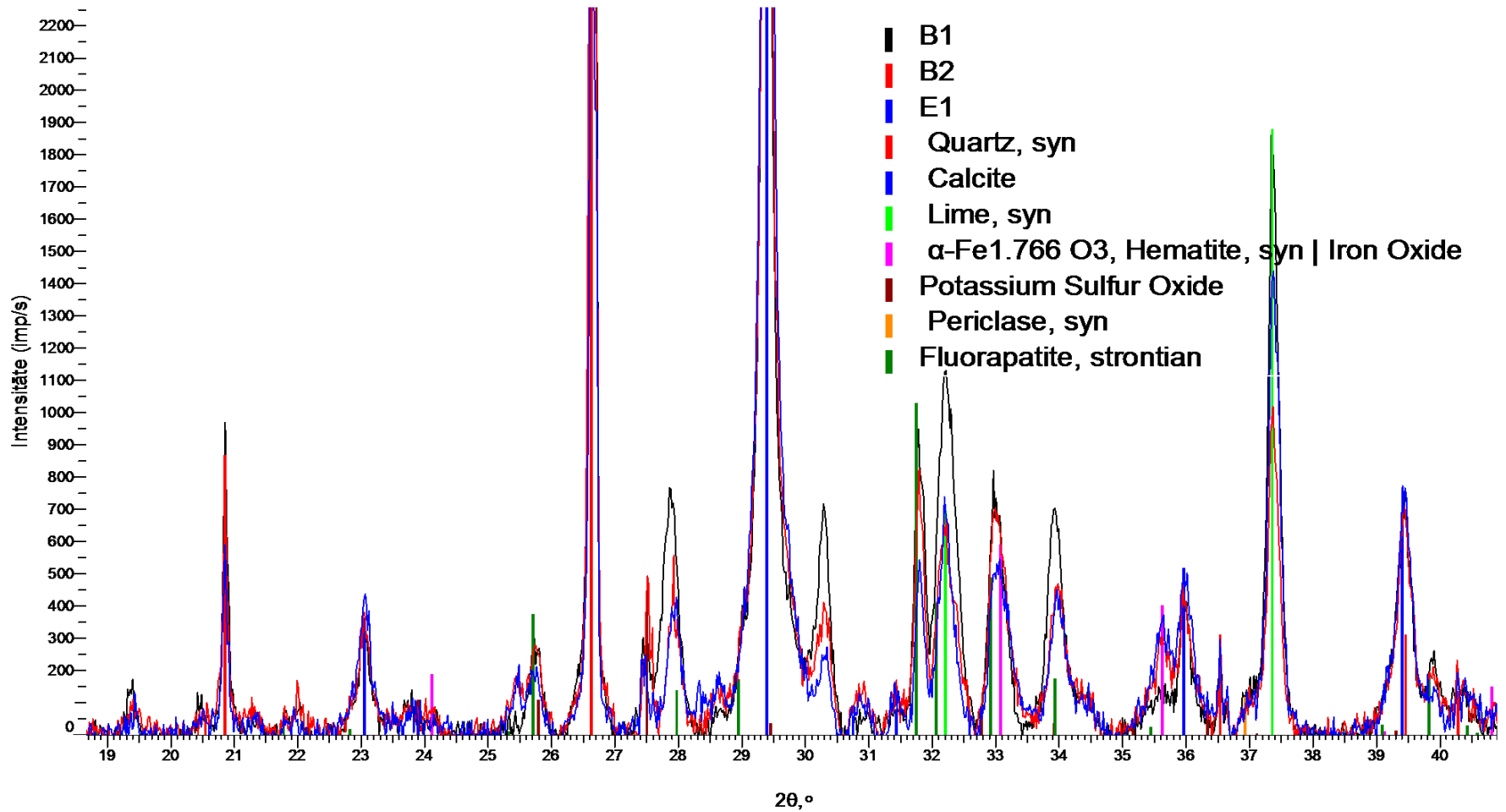
1. PIELIKUMS  
*Izmantoto ekstrahentu raksturlielumi*

Ekstrahents	koncentrācija, %	M, mol/L	pH	±
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,1	0,01	11,12	0,03
NaOH		0,03	12,32	0,03
KOH		0,02	12,30	0,01
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,5	0,05	11,39	0,04
NaOH		0,13	12,88	0,02
KOH		0,09	12,95	0,03
<b>Bērzu pelni</b>	1	-	12,60	0,08
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		0,09	11,47	0,04
NaOH		0,25	13,11	0,02
KOH		0,18	13,22	0,03
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2	0,19	11,54	0,03
NaOH		0,50	13,22	0,05
KOH		0,36	13,49	0,05
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	0,38	11,57	0,04
NaOH		1,00	13,32	0,03
KOH		0,71	13,77	0,06
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8	0,75	11,60	0,06
NaOH		2,00	13,27	0,03
KOH		1,43	>14	-

*Metālu koncentrācijas ekstraktu pagatavošanai izmantotajos pelnos*

*1 – Bērzu malkas pelni (B1) 2 – Bērzu malkas pelni (B2) 3 - Egles malkas pelni (E)*

*Koksnes pelnu rengendifrakcijas spektri*



*B1 – bērzu malkas pelni B2 – bērzu malkas pelni E1 – egles malkas pelni*

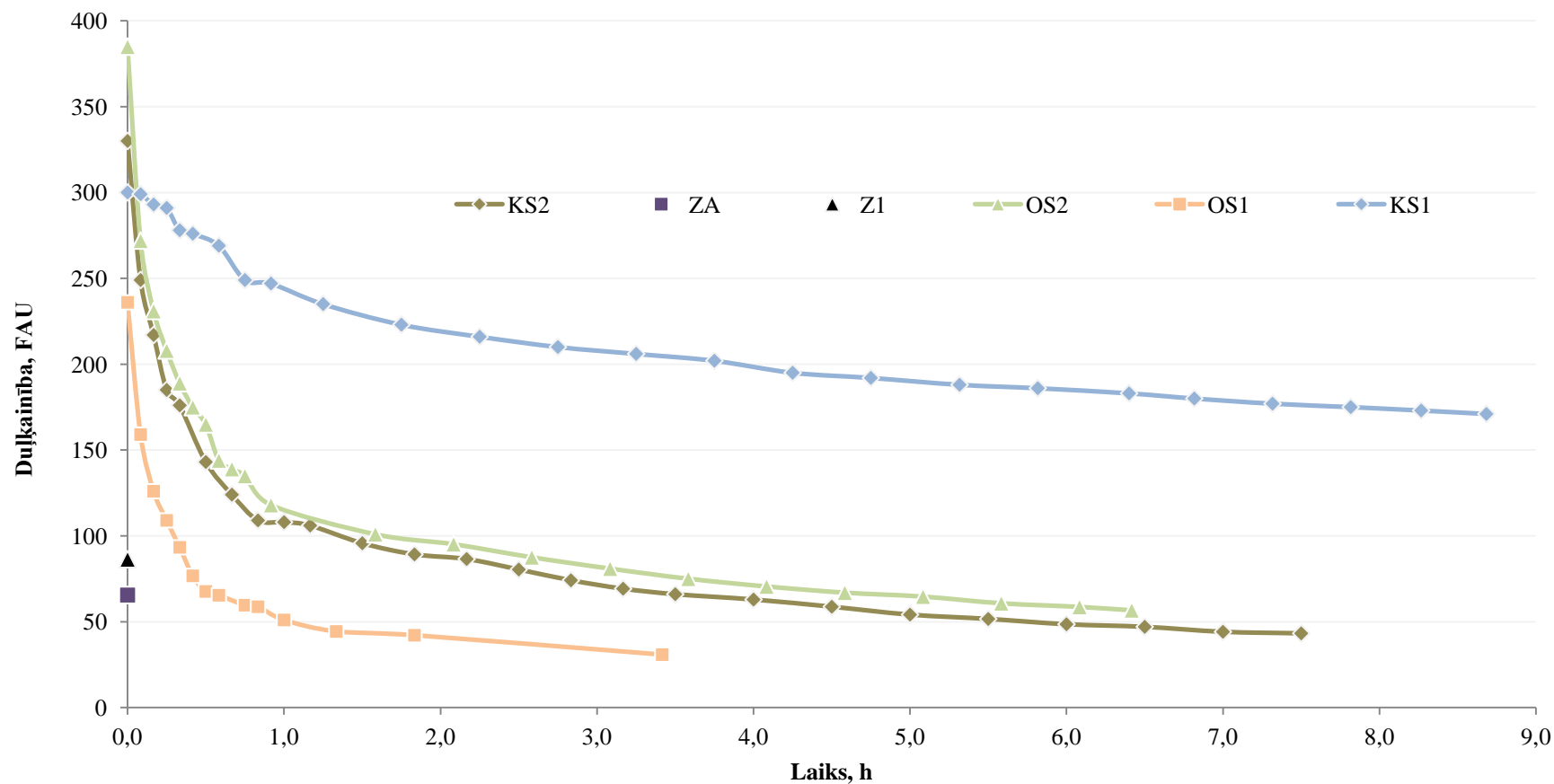
4.PIELIKUMS

*Metālu saturs bērzu malkas pelnos un dažāda tipa sapropelī\**

		Na mg/kg	Mg mg/kg	K mg/kg	Ca mg/kg	Fe mg/kg	Mn mg/kg	Co mg/kg	Ni mg/kg	Cu mg/kg	Zn mg/kg	Cd mg/kg	Pb mg/kg	Cr mg/kg
Bērzu malkas pelni	vid.	1675	33829	90678	243970	3041	8600	9,355	8,931	214	3316	21,3	29,92	45,35
KS1	vid.	115	646	29	13039	4511	82	1,68	1,47	2,78	7,3	0,13	5,00	1,88
	max.	127	679	34	14899	5691	108	1,72	1,77	3,26	12,0	0,15	7,16	2,26
KS2	vid.	55	740	114	10839	1416	152	1,07	4,16	11,06	71,0	0,56	19,51	3,17
	max.	66	845	125	13972	1805	168	1,24	5,48	12,57	82,3	0,96	25,06	3,52
OS1	vid.	64	1861	2243	10808	12278	151	7,50	30,62	34,17	120,5	0,20	4,78	25,68
	max.	83	2038	2604	12813	14386	174	9,70	38,49	41,09	155,4	0,32	5,79	35,26
OS2	vid.	238	4820	1980	11538	14644	238	8,02	21,34	21,85	183,0	0,43	2,86	27,75
	max.	390	7085	2529	14160	16520	333	8,71	23,64	34,23	274,1	0,70	4,28	37,86
ZA	vid.	190	1173	374	11726	4386	247	2,14	6,08	8,95	72,1	0,53	13,65	4,44
	max.	214	1289	450	14451	4964	273	2,40	6,72	10,40	89,3	0,91	19,75	5,16
ZI	vid.	73	691	574	10755	2193	107	4,39	12,67	15,64	73,5	0,52	2,03	12,27
	max.	75	803	771	12891	2286	126	5,77	14,19	19,22	97,3	0,83	2,48	16,05
KR	vid.	205	3919	<20	344690	2774	411	0,39	0,71	0,77	7,4	<0,4	3,57	0,98
	max.	207	4007	0	349865	3990	574	0,45	0,71	1,13	9,8	<0,4	4,42	1,16

\*salīdzināšanas nolūkiem iekrāsotas tās vērtības, kas pārsniedz Komisijas Regulā (EK) Nr. 889/2008 noteiktās normas smagajiem metāliem kompostētos vai fermentētos sadzīves atkritumos

Cd	0,7	Cu	70	Zn	200	Cr	70	Ni	25	Pb	45
	mg/g		mg/g		mg/g		mg/g		mg/g		mg/g

*Sapropela dispersiju stabilitāte atkarībā no laika*

*KS2 – Pilveļu ezera kūdrainais sapropelis KS1- Padēļa ezera kūdrainais sapropelis OS1 – Pilcines ezera organosilikātu sapropelis OS2- Līduču ezera organosilikātu sapropelis ZA –Vēveru zaļāļģu sapropelis (zem noteikšanas limita pēc 5 min) ZI – Pilveļu ezera zilaļģu sapropelis (zem noteikšanas limita pēc 5 min)*

DOKUMENTĀRĀ LAPA

Maģistra darbs „Sapropeļa ekstraktvielu īpašības un to izmantošanas risinājumi”  
izstrādāts LU Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātē.

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

Autors: Līga Rūtiņa

\_\_\_\_\_

paraksts

\_\_\_\_\_

datums

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

Zinātniskais vadītājs: *profesors, Dr. habil. chem. Māris Kļaviņš*

Konsultants: *Mg.dab.zin. Karina Stankeviča*

\_\_\_\_\_

paraksts

\_\_\_\_\_

datums

Recenzents: *Dr. chem. Linda Eglīte*

Darbs iesniegts vides zinātnes nodaļas lietvedībā 2014. gada 26. maijā

Nodaļas lietvede \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

paraksts

\_\_\_\_\_

datums

Noslēguma darba aizstāvēšanas rezultāti:

Maģistra darbs aizstāvēts vides zinātnes akadēmisko studiju gala pārbaudījumu komisijas  
sēdē

.....

protokola nr.....

vērtējums.....

gads, datums, mēnesis

Sekretārs.....

\_\_\_\_\_

paraksts

\_\_\_\_\_

datums