

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**HUMUSVIELU IZCELSMES-ĪPAŠĪBU IZPĒTE IZMANTOJOT TO
MULTIPARAMETRU RAKSTUROJUMU**

BAKALaura DARBS

Autore: **Karīna Upska**

Studenta apliecības Nr.: ku16009

Darba vadītāji:

prof., Dr. habil. chem. Māris Kļaviņš

prof., Dr. chem. Arturs Vīksna

RĪGA 2019

ANOTĀCIJA

Humusvielu izcelsmes-īpašību izpēte izmantojot to multiparametru raksturojumu. Upska K., zinātniskais vadītājs prof., Dr. habil. chem. Kļaviņš M. prof. Dr.chem. Vīksna A. un, Kurša darbs, 62 lappuses, 22 attēli, 11 tabulas, 37 literatūras avoti, 2 pielikumi. Latviešu valodā.

Bakalaura darbā tika apkopota zinātniskā literatūra par humusvielām, to izcelsmi, funkcijām biosfērā, ražošanas, izdalīšanas un pētīšanas metodēm. Tika noteikts humusvielu organiskais un neorganiskais elementsastāvs, kas sniedz informāciju par rūpnieciski ražotu humusvielas produktu kvalitāti. Izmantojot UV-Vis un FTIR molekulārās absorbcijas metodi tika uzņemti un analizēti humusvielu absorbcijas spektri. Izmantojot fluorescences emisijas spektroskopijas metodi tika uzņemti un analizēti humusvielu ierosināšanas-emisijas spektri. Trīsdesmit piecos humusvielu paraugos tika noteikts vieglu un stabilu $\delta^{13}\text{C}$ un $\delta^{18}\text{O}$ izotopu vērtības, izmantojot izotopu attiecību masspektrometriju. $\delta^{13}\text{C}$ un $\delta^{18}\text{O}$ vērtības var sniegt informāciju par ķīmiskajiem procesiem, kas saistīti ar humusvielas veidošanu.

HUMUSVIELA, HUMĪNSKĀBES, FULVOSKĀBES, ELEMENTSASTĀVS,
ABSORBCIJA, VIEGLO STABILO IZOTOPU ATTIECĪBU MASSPEKTROMETRIJA

ABSTRACT

Possibilities of extraction of humic substances from peat and their analytical characteristics. Upska K., supervisor profesor Dr. chem Vīksna A. and profesor Dr. habil. chem. Kļaviņš M. Bachelor thesis, 62 pages, 22 figures, 11 tables, 37 literature references, 2 appendices. In Latvian.

The bachelor thesis gathered scientific literature on the concept of humic substances, their origin, functions in biosphere, production, isolation and research methods. Was identified organic and inorganic elemental composition of humic substances, which provides information on the quality of industrially produced humic substances. Using the UV-Vis and FTIR molecular absorption method, the absorption spectra of humic substances were obtained and analyzed. Fluorescence emission method was used to obtain and analyze the emission-extinction spectra of humic substances. Light and stable $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotope values were determined for thirty five humic substances samples, using isotope ratio mass spectrometry. The $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values can provide information on biochemical processes associated with the formation of humic substances.

HUMIC SUBSTANCES, HUMIC ACIDS, FULVIC ACIDS, ELEMENTAL COMPOSITION, ABSORPTION, ISOTOPE RATIO MASS SPECTROMETRY

SATURS

IEVADS	6
1.LITERATŪRAS APSKATS.....	7
1.1. Humusvielas un tās īpašības.....	7
1.2. Humusvielu ražošana	10
1.3. Humusvielu iegūšanas metodes.....	12
1.4. Humusvielu izpētes metodes	13
1.4.1. Humusvielu absorbcijas elektroniskie spektri	13
1.4.2. Infrasarkanie spektri	14
1.4.3. Fluorescences emisijas spektri	16
1.4.4. Kopējā organiska oglekļa daudzuma (TOC) noteikšanas metode.....	16
1.4.5. Izotopu attiecību masas spektrometrijas (IRMS) analīzes metode.....	17
2.EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.....	20
2.1. Pētāma parauga raksturojums.....	20
2.2. Izmantotie reaģenti.....	22
2.3. Izmantotie trauki un aparātūra.....	23
2.4. Šķīdumu pagatavošana	24
2.5. Humusvielu izdalīšana no kūdras.....	24
2.6. Metālu analīze humusvielās	24
2.7. Humusvielu elementsastāvu un to attiecību noteikšana	25
2.8. Humusvielas UV-Vis absorbcijas spektru uzņemšana un analīze.....	26
2.9. Humusvielu FT-IR absorbcijas spektru uzņemšana un analīze	26
2.10. Humusvielu 3D fluorescences emisijas spektru uzņemšana un analīze	27
2.11. Humusvielas TOC analīze.....	27
2.12. $\delta^{13}\text{C}$ un $\delta^{18}\text{O}$ stabilo izotopu attiecības noteikšana humusvielās.....	28
3.REZULTĀTI UN TO IZVĒRTEJUMS.....	29
3.1. Humusvielas elementu un metālu sastāvs.	29
3.2. Organiska oglekļa daudzums humusvielās.....	39
3.3. Humusvielas absorbcijas un emisijas spektri.	41
3.3.1. Humusvielu UV-Vis spektri.....	41
3.3.2. Infrasarkanie spektri	45
3.3.3. Fluorescences EEM spektri	49
3.4. Vieglo stabilo izotopu attiecības humusvielās	52
SECINĀJUMI	58
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	59
PIELIKUMI	63
1.pielikums	
2.pielikums	

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

- HV** – humusvielas;
HS – humīnskābe;
FS – fulvoskābe;
US – ultraskaņa;
TOC – kopējais organiskā oglekļa daudzums (*Total Organic Carbon amount*);
TC – kopējais oglekļa daudzums (*Total Carbon amount*);
IC – kopējais neorganiskā oglekļa daudzums (*Total Inorganic Carbon amount*);
NDIR – nedispersīvs infrasarkanā staru sensors (*Nondispersive Infrared sensor*);
UV-Vis – Ultravioletā-redzamā (*Ultraviolet-visible*);
IRMS – vieglo stabilo izotopu attiecību masspektrometrija (*Isotope Ratio Mass Spectrometry*);
M/Z – masas un lādiņa attiecība;
EA-IRMS – elementu analizatora izotopu attiecības masspektrometrs;
δ – izotopu ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) attiecība;
IHSS - starptautiskā humusvielu biedrība (*International Humic Substances Society*);
FT-IR – Furjē transformācijas infrasarkanie spektri (*Fourier transform infrared spectra*);
EEM – ierosināšanas-emisijas matrica (*Excitation-emission matrix*);

IEVADS

Humusvielas ir dabiskas izcelsmes organisko vielu grupa, kas rodas dzīvo organism bioloģiskās sadalīšanas un mikroorganismu iedarbības (humifikācijas) rezultātā. Humusvielas ir atrodamas augsnes, ūdeņu, purvu, kūdras, ogļu un brūnogļu sastāvā. Tās spēlē būtisku lomu globālajā oglekļa bioģeoķīmiskajā ciklā, ietekmē augsnes auglību, elementu migrācijas procesus vidē. Humusvielu savienojumiem ir plašs bioloģiskās iedarbības spektrs un tāpēc tās ir atradušas pielietojumu lauksaimniecībā veterinārijā, medicīnā, kā lopbarības piedevas, piesārņojuma mazināšanā (vides tehnoloģijās). Pateicoties tam daudzas pasaules valstīs notiek liela apjoma humusvielu ražošana un attīstās to pielietojums dažādās tautsaimniecības jomās. Tomēr jāatzīmē, ka humusvielu uzbūve un īpašības ir atkarīgas no to izejas savienojumu īpašībām un humifikācijas apstākļiem: ir sagaidāms, ka humusvielu īpašības, kuras izdalītas no lignīta, leonardīta būs ievērojami atšķirīgas no humusvielām, kuras izdalītas no ūdeņiem, augsnes, kūdras. Jāatzīmē, ka ne vienmēr humusvielu ražotāji korekti norāda humusvielu izcelsmes avotus, kā arī to pielietojums ne vienmēr ir pamatots, īpaši, kas attiecas uz izmantošanas efektivitāti un drošu to pielietošanu. Līdz ar to patērētāju drošībai, negodīgas konkurences novēršanai tirgū, ir svarīgi izstrādāt analītiskas metodes, kas ļautu identificēt humusvielu izcelsmi. Tas ir svarīgi arī Latvijas humusvielu ražotājiem, lai ļautu atšķirt humusvielas, kuras izdalītas no kūdras, no citu izcelsmes avotu humusvielām.

Darba mērķis: Veikt atšķirīgas izcelsmes humusvielu īpašību salīdzinājumu izmantojot dažādas to analītiskās izpētes metodes, kā arī pētīt humusvielu izcelsmes – īpašību kopsakarības.

Darba uzdevumi:

1. Apkopot un analizēt literatūru par humusvielām, to iegūšanas un pētīšanas metodēm.
2. Raksturot humusvielu paraugus, izmantojot metālu satura un elementsastāvu analīzes
3. Veikt humusvielu analīzi, izmantojot UV, FT-IR un EEM spektrometrijas metodes
4. Noteikt $\delta^{13}\text{C}$ un $\delta^{18}\text{O}$ vērtības humusvielās, izmantojot vieglo stabilo izotopu masspektrometriju.

Par pētījuma rezultātiem ziņots:

Upska, K., Klavins, M., Viksna A., 2019. Multiproxy analytical comparison of industrially produced and reference humic substances. *Starptautiska konference „ Natural organic matter (NOM) geochemical flows and properties: from theory to practise”*, Latvija, Rīga, 5 – 6 jūnijs.

1.LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Humusvielas un tās īpašības

Humifikācija ir dzīvos organismus veidojošo organisko vielu sadalīšanās un to tālākās pārvēršanās process, kā rezultātā veidojas noturīgu organisko vielu (humusvielas) kopums. Organiskās vielas vispirms sadalās vienkāršākos savienojumos, bet tālāk noris arī sintēzes procesi, kuros atsevišķi sadalīšanās produkti daļēji oksidējas, polimerizējas, polikondensējas un stājas citās reakcijās. Šo reakciju rezultātā augsnē rodas jaunas lielmolekulāras vielas, kuru nebija augu un dzīvnieku sastāvā, tās nav atrodamas arī vielās, kuras mikroorganismi ir sintezējuši no jauna. Humifikācija noris augsnēs, fosilajos nogulumos, kūdrā, ūdenstilpju nogulumos, sadaloties ūdeņu dzīvajiem organismiem, kā arī ūdens vidē [1].

Humusvielas ir plaša biogēno, heterogēnas uzbūves un dabiskas izcelsmes organisko vielu grupa, kas var būt raksturojamas ar dzeltenu līdz brūnu krāsu, lielu molekulāro masu. Humusvielas ir plaši izplatīta ūdens un augsnes organiskā materiāla, kā arī sedimentu (sapropeļa, gitijas) un fosilo nogulumu (kūdras, brūnogļu) sastāvdaļa. Sedimenti un fosilie oglekli saturoši nogulumi ir būtiski humusvielu avoti [2].

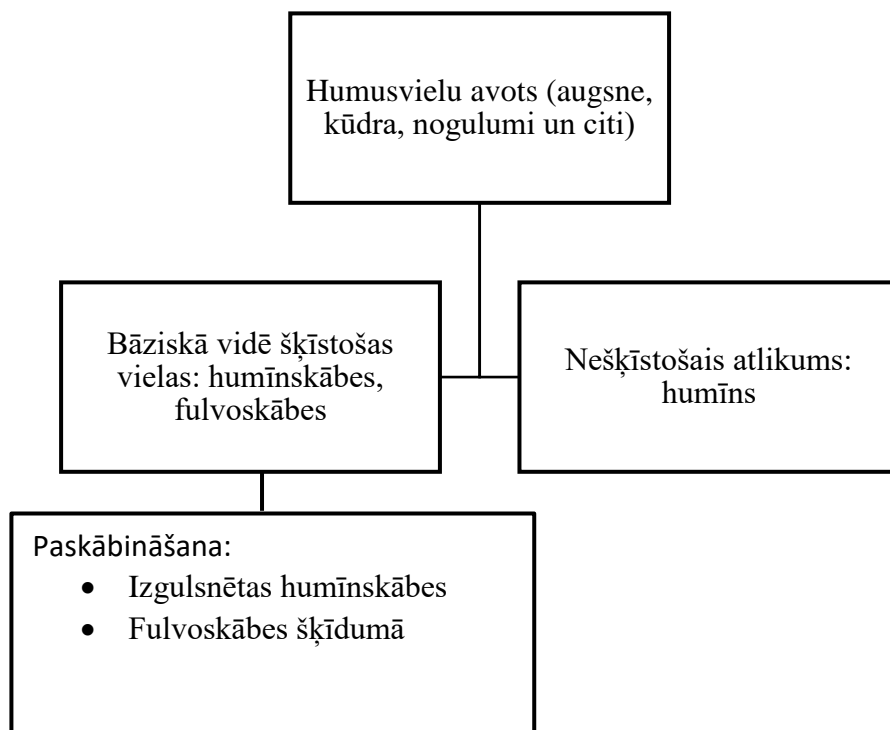
Tās ietekmē fosilā kurināmā veidošanās procesu un spēlē būtisku lomu globālajā oglekļa biogeoķīmiskajā ciklā. Tādējādi, humusvielas ir svarīgas ne tikai vidē notiekošiem procesiem, tās ir arī svarīgs resurss [3].

Mijiedarbība starp humusvielām un svešdabīgām vielām var izmainīt šo savienojumu uzņemšanu un toksiskumu, tādējādi ietekmējot piesārņojošu vielu apriti vidē. Humusvielas struktūrai ir raksturīgas vairākas aromātiskās, karboksil- un fenilgrupas, kas ir savienotas kopā ar alkilgrupām, kas nodrošina polimēru ķēžu elastīgumu. Šīs funkcionālās grupas ļauj notikt derivatizācijas reakcijām. Šo reakciju humusvielu derivāti var būt izmantojami, lai noteiktu to struktūru [4].

Humusvielas ir definētas kā virsmaktīvās vielas, balstoties uz to ietekmi uz šķīdumu virsmas spraigumu. Ir pierādīts, ka humusvielu ūdens šķīdumos spontāna agregācija var notikt intra- un intermolekulāros līmeņos. Šo agregātu iekšiene ir relatīvi hidrofoba, savukārt ārēne ir vairāk hidrofila. Ir arī pieņemts, ka humusvielas šķīdumos eksistē pseidomicelārā formā [4].

Humusvielas – nozīmīgākā augsnes trūda (humusa) sastāvdaļa, organisko vielu sadalīšanās un sintēzes produkts. Atmirušās augu daļas barībai izmanto augsnes dzīvnieki, sēnes un baktērijas. Mikroorganismi izmanto arī augstāko augu sakņu organiskos izdalījumus. To darbības rezultātā organiskās vielas sadalās, bet sadalīšanās produkti reaģē un tādejādi citas vielas sintezējas arī no jauna, veidojot lielmolekulārus organiskas savienojumus [6]. Šo procesu kopumu sauc par humifikāciju un tā notiek ārpus organismiem gan ar to līdzdalību, gan ar oksidēšanās, reducēšanas, hidrolīzes, kondensācijas u.c. ķīmiskām reakcijām. Atšķirībā no dzīvās šūnas, kurā biopolimēru sintēze notiek saskaņā ar ģenētisko kodu, humifikācijas procesā nav noteiktas programmas, tāpēc var rasties jebkādi savienojumi, gan vienkāršāki, gan saliktāki par avota biomolekulām. Šāds process notiek praktiski bez pārtraukuma. Daudzu reakciju rezultātā veidojas noturīgi savienojumi, kas pastāv ilgāk nekā dzīvā organisma vielas. HV veidojas augsnē, kūdrās, oglēs, ūdeņos un citur. Humusvielas piedalās katjonu migrācijā, samazina toksisko vielu negatīvo ietekmi, ietekmē organismu attīstību.

Izšķir vairākas HV grupas: 1) humīnskābes, kas šķīst ja $\text{pH} > 2$; 2) fulvoskābes, kas šķīst ūdenī neatkarīgi no vides pH reakcijas; 3) humīns - praktiski neizšķīstošs organisks materiāls. Par visām šīm humīnskābju grupām parasti runā daudzskaitlī, jo to sastāvs un īpašības mainās atkarībā no HV avota, bet pat preparātos, kas iegūti no viena avota (viens augsnes tips, kūdra, ogle), tie ir nevienmērīgi, polidispersi, bet tomēr ar zināmu līdzību [5].



1.1. att. Humusvielu iedalījums [1]

Humīnskābes – amorfas organiskas vielas ar lielu molekulasu. Rodas, augu atliekām (koksnei, celulozei) sadaloties aerobu, anaerobu baktēriju un citu mikroorganismu darbības rezultātā. Humīnskābes lieto par augu augšanas stimulatoriem, līmvielām papīra rūpniecībā, skābes izturīgām pildvielām akumulatoru ražošanā, krāsvielām papīru un koksnes krāsošanai u.tml. To sastāvs atkarībā no augsnes, kūdras tipa tipa ir dažāds. Visas humīnskābes satur slāpekli, kas daļēji saistīts atrodas aminoskābju veidā. Humīnskābes ūdens šķīdums ir brūns, humīnskābes sāļi melns. Dzelzs, alumīnija, kalcija un magnija sāļi nešķīst ūdenī, bet labi šķīst nātrija, kālija, amonija sāļi. Pēc ķīmiska sastāva humīnskābes satur karboksilgrupas, fenolu hidroksilgrupas, pirmējo un otrējo spirtu hidroksilgrupas un arī metoksilgrupas. Humīnskābju molekulu sastāvā ietilpst aromātiskas struktūras [1].

Fulvoskābes ar sārma un sārmezemju katjoniem veido šķīstošus sāļus, bet nešķīstošus ar trīsvērtīgiem joniem– dzelzi un alumīniju. Humīns ir maz izpētītas inertas organiskās vielas, kas cieši saistītas ar augsnes minerālo daļu [1].

Humusvielām veic daudzas funkcijas biosfērā, no kurām svarīgākās ir šādas:

1. **Akumulācijas funkcija.** Tā ir ķīmisko elementu un enerģijas uzkrāšana, kas nepieciešama dzīvajiem organismiem. Humusvielu sastāvu veido C 40 – 60 %, N 3-5%, O 30-40%, kā arī ūdeņradis, sērs, fosfors, daudzi metāla katjoni, mikroelementi.

2. **Transporta funkcija.** Humusvielas ietekmē minerālvielu un organisko vielu ģeoķīmisko plūsmu veidošana, galvenokārt ūdens šķīdumos, noturīgu, bet salīdzinoši viegli šķīstošu, kompleksu savienojumu ar metālu katjoniem vai hidroksīdiem veidošanos.

3. **Regulatorā funkcija.** Humusvielu regulatorās funkcijas raksturo:

- 1) augsnes struktūras veidošanās un augsnes fizikālās īpašības;
- 2) jonu apmaiņas reakciju regulēšana starp cietajām un šķīdrajām fāzēm;
- 3) ietekmē uz oksidēšanas un reducēšanas procesiem;
- 4) organismu barošanas apstākļu regulēšana, mainot minerālkomponentu šķīdību;
- 5) augsnes un atmosfēras siltuma režīma regulēšanu, ieskaitot siltumnīcefekta efektu.

4. **Aizsargfunkcijas.** HV spēj sasaistīt mazkustīgu savienojumu formā vai veidot grūti disociējošos savienojumus ar toksiskiem un radioaktīviem elementiem. Humusvielu aizsargfunkcija ir tik liela, ka atrodoties lielā daudzumā augsnē var pilnībā novērst svina un citu toksisku vielu ieplūšanu gruntsūdeņos.

5. **Fizioloģiskā funkcija** – var stimulēt augu sēklas, aktivizēt augu elpošanas procesus, palielināt liellopu produktivitāti. Pierādīts, ka humusvielas ietekmē ļaundabīgu audzēju attīstību, palielina organismu noturību pret dažāda veida iekaisuma procesiem [5].

1.2. Humusvielu ražošana

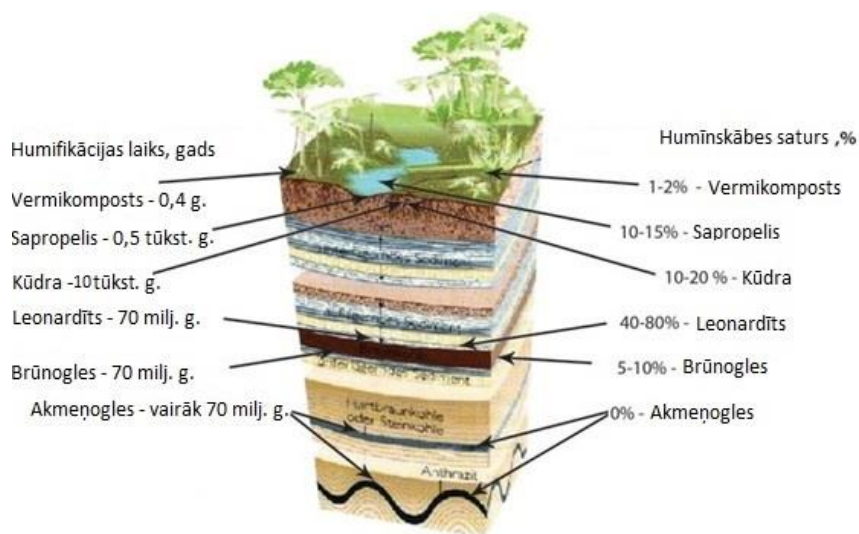
Humusvielu izmantošanas izpēte ir ļoti nozīmīgs un daudz sološs virziens vides tehnoloģiju attīstībā - piesārņoto augšņu detoksifikācija (saista smago metālu jonus) un attīrīšana, izmantojot humusvielas saturošus preparātus. Humusvielas, kuras ir dabisks vielu aprites produkts vidē, spēj ne tikai aktivizēt dzīvo organismu augšanu un attīstību, bet arī efektīvi saistīt un pārveidot toksiskos savienojumus, kas nonāk augsnē cilvēku darbības rezultātā [6].

Vienlaikus daudzas rūpnieciski ražotas humusvielas nevar identificēt ar augsnes humusu vai organiskiem mēslošanas līdzekļiem, bet tos vajadzētu uzskatīt par augsnes uzlabotājiem, augšanas stimulatoriem, piesārņotu augsnes detoksikantiem [6].

Nemot vērā humusvielu pielietojuma pieredzi lauksaimniecībā, dārzkopībā un rekultivācijas tehnoloģijās, daudzi rūpniecības uzņēmumi ražo dažādus humusvielas saturošus produktus no organiskajām izejvielām - galvenokārt no kūdras, lignīta, leonardīta un brūnoglēm, kā arī no organiskajiem atkritumiem, vermikomposta, sapropeļa u.c. To bagātināšana ar barības vielām, īpašu piedevu vai īpašo ražošanas veidu izmantošana nosaka lielo humusvielas saturošo produktu dažādību tirgū [6].

Vadošie pasaules humusvielu ražotāji: *Humic Growth Solutions* (ASV), *The Andersons* (ASV), *Saosis* (Indija), *Agrocare* (Nīderlande), *Agriculture Solutions* (Kanāda), *Amagro* (Čehija), *HuminTech* (Vācija), *LignoHumate* (Krievija), *HuminRich* (Ķīna), *Lardmee* (Ķīna), *Green OK* (Latvija).

Pārdošanā esošo humusvielu produktu kvalitāte ir atkarīga ne tikai no ražotāja, bet gan no izejvielu izcelsmes. Iedala dabiskos un sintētiskos humātus. Dabisko humātu avoti ir parādīti 1. attēlā [7].



1.2.att. Dabiskas izcelsmes humusvielu avoti [7]

Leonardīts ir humusvielu avots, kas satur līdz pat 90% humīnskābju [7]. Tas ir lignīta oksidācijas produkts, kas saistīts ar to izvietojumu kontaktā ar atmosfēru [8]. Leonardīts ir atrodams visā pasaulē, lai gan raktuves netālu no Ziemeļdakotas, ir unikālas, jo leonardīts veidojas starp māla slāņiem, kas novērš citu minerālu un piemaisījumu nokļūšanu, kā rezultātā produkts ir tīrāks [9]. Tiek izmantots kā augsnes uzlabošanas līdzeklis kā jonu apmaiņas sveķu stabilizators ūdens attīrīšanā [10]. Leonardīts ir ar augstāku oglekļa saturu, kā rezultātā iespējams iegūt augstāku humusvielu iznākumu [11].

Humāti, kas iegūti no kūdras, satur līdz 20 % humīnskābju un līdz 10% fulvoskābju. Veidojas ūdenī trūda veidošanās procesā bez skābekļa klātbūtnes. Kūdras humāti ir viendabīgāki sastāvā un satur mazāk balasta ieslēgumus [7]. Kūdra ir viens no izplatītākajiem humusvielu avotiem pasaulē, kā arī tās ieguve ir salīdzinoši lēta.

Sapropelis ir organogēni nogulumu saldūdens krātuvēs, kas veidojas no augu un dzīvnieku atliekām. Sapropēļa trūkumi humātu ražošanā ir ārkārtīgi augsts minerālvielu piemaisījumu daudzums salīdzinājumā ar brūnoglēm un kūdru. Lai iegūtu augstas kvalitātes sapropēļa humusvielas, tā apstrādei ir nepieciešamas sarežģītākas un dārgākas tehnoloģijas, kā rezultātā palielinās galaprodukta izmaksas [7].

Dabiskie humāti satur daudz oglekļa (līdz 60%), bet var saturēt arī smago metālu savienojumus [7].

Sintētiskas humusvielas iegūst, apstrādājot lignīnu saturošo augu izejvielas – celulozes - papīra ražošanas atkritumus. Šī tehnoloģija nodrošina lignīnu saturošo izejvielu šķidrās fāzes oksidēšanu 170–200 °C temperatūrā un 0,5–3 MPa spiedienā, pievienojot ūdeņraža peroksīdu un apstrādājot ar atmosfēras skābekli. Metodes priekšrocības ir daudzu celulozes un papīra rūpnīcu atkritumproduktu zemās izmaksas. Trūkumi ir augsts sēra un smago metālu saturs, kas tiek pārmantots no izejvielām, un zemāka fizioloģiskā aktivitāte attiecībā pret augiem, salīdzinot ar dabiskiem humusvielu preparātiem [12].

1.3 Humusvielu iegūšanas metodes

Humusvielu ekstrakcijas metodes ir plaši pētītas. No potenciāli perspektīvām tehnoloģijām humusvielu izdalīšanai var pieminēt ekstrakciju ar oksidēšanu ar ūdeņraža peroksīdu, kas nodrošina augstu šķīstošu savienojumu iznākumu. Ekstrakcija ar ultraskaņas apstrādi var kļūt arī par efektīvu paņēmienu, kā iegūt humīnu preparātus [13].

Parasti, lai iegūtu humīnskābes no kūdras, izmanto atšķaidītus sārmu šķīdumus, galvenokārt NaOH, retāk sārmu metālu karbonātu šķīdumus. Bieži izmanto amonjaka ūdens šķīdumu [14].

Tradicionāla ekstrahēšanas metode ir ekstrakcija ar kālija/nātrija pirofosfātu maisījumu un nātrija hidroksīda šķīdumu (pH ap 13), ar sekojošu izgulsnēšanu ar minerālskābēm līdz pH 1,5 - 2,0. HS izkrīt amorfū nogulšņu veidā, šķīdumā vēl paliek fulvoskābes [14]. Šādā veidā iegūtiem preparātiem nepieciešama papildus attīrīšana, lai iegūtu paaugstinātas tīrības preparātus (mazgāšana, dialīze u.c.) [15].

Nātrija hidroksīda un nātrija pirofosfāta izmantošana tiek rekomendēta arī Starptautiskās Humusvielu pētnieku savienības (IHSS) ieteiktajā standartizētajā humusvielu izdalīšanas procedūrā. Rekomendē HV ekstrahēšanu ar nātrija hidroksīda šķīdumu veikt N₂ atmosfērā, tas samazina izdalīšanas procesā radušās izmaiņas to struktūrā [16].

Kavitācijas izdalīšanas metode. Kavitācijas procesā vienlaicīgi var rasties ļoti augstas vietējās temperatūras un spiediena apstākļi (vairāku tūkstošu atmosfēras spiedienu un dažu tūkstošu grādu Kelvina temperatūras). Turklāt šajā procesā tiek radīti brīvie radikāļi, kas rodas tvaiku disociācijas procesā kavitācijas burbuļos. Kavitācija arī rada reaktorā lokālu turbulenci un šķidrums mikrocirkulāciju, paātrinot transporta procesu. Humīnskābju izdalīšana no kūdras, pielietojot hidrodinamisko kavitāciju, ļauj apstrādāt kūdru plūsmas režīmā intensīvā hidrodinamiskā režīmā, karstuma iedarbībā [17].

Ekstrahēšana ar elektrisko izlādi. HV var ekstrahēt no kūdras, izmantojot ekstrahētus (KOH vai NaOH) ar elektrisko izlādi (18 kV). Izlādes procesa laikā starp elektrodiem veidojas plūsmas lauks ar augstu temperatūru un triecienvilni, tas nodrošina ekstrakcijas vides intensīvu sajaukšanu, kā arī kūdras šķiedru sabrukšanu [18].

Ekstrahēšana ar ultraskaņu. Ultraskaņas ekstrakcijas priekšrocības salīdzinājumā ar citiem veidiem:

- minimāls roku darbs;
- tehnoloģisko procesu laika samazināšana.

Tomēr šīs metodes trūkums ir tas, ka ultraskaņas iedarbība, ko izmanto izejvielu apstrādei, ir ļoti spēcīga un pietiekami ilga. Procesa norise šajos apstākļos izraisa spēcīgu šķīduma sildīšanu, tāpēc, iespējams organisko savienojumu struktūru sagraušanu [19].

Var izvēlēties vairākus pamatparametrus, kas padara ultraskaņas ekstrahēšanu efektīvāku salīdzinājumā ar tradicionālajām ekstrakcijas metodēm [20].

1.4. Humusvielu izpētes metodes

Humusvielas aktīvi mijiedarbojas ar elektromagnētisko starojumu, veidojot sarežģītas HS un FS absorbcijas spektrus 220-750 nm intervālā – tā saucamie elektronu absorbcijas spektri – un 2-25 nm intervālā – molekulārie spektri. Absorbcijas spektru raksturojums bieži vien aprobežojas ar redzamās gaismas viļņu garumu – no 450 līdz 750 nm [21].

1.4.1. Humusvielu absorbcijas elektroniskie spektri

Humusvielām ir tumši brūna vai gandrīz melna krāsa. Humusvielu absorbcijas spektros plašā viļņu garuma diapazonā no 200 līdz 750 nm nav skaidri izteiktu joslu vai maksimumu. Humusvielu absorbcijas spektrus ultravioletajā un redzamajā spektra daļā lieto dažādos nolūkos:

- dažādu izcelsmes humusu vielu salīdzinošajam raksturojumam;
- lai ātri noteiktu HS un FS saturu;
- eksperimentālajos darbos – HS un FS šķīdības kontrolei, to nogulsnešanās nosacījumiem, savienojumu veidošanai ar metālu katjoniem [21].

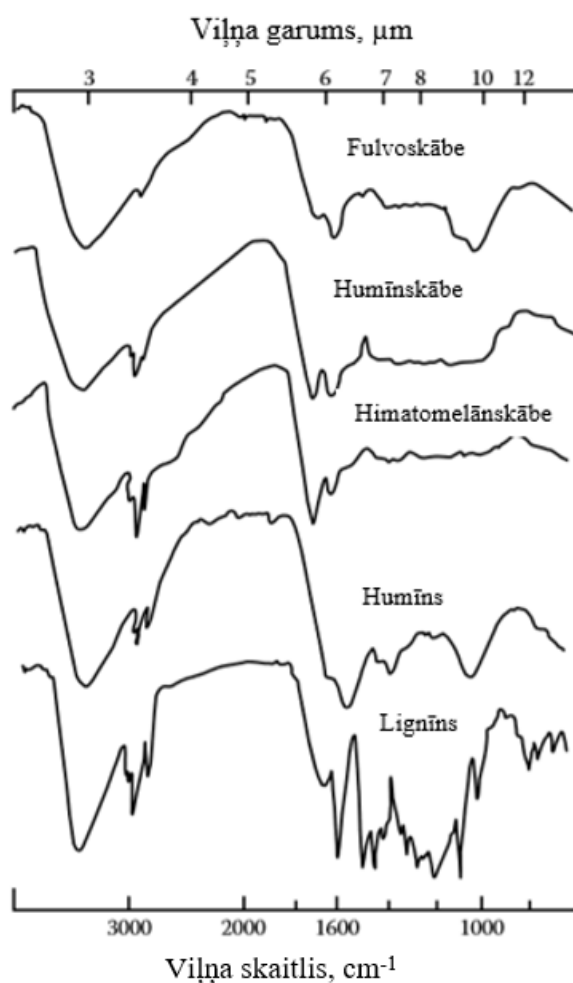
Humusvielu absorbcijas attiecības pie 465 un 665 nm (E4/E6) izmanto to raksturošanai. Augsta vērtība, 7-8, norāda uz fulvoskābju vai humusvielas klātbūtni ar relatīvi mazu molekulāro masu. Pretēji, zema krāsu attiecība, 3-5, norāda uz humīnskābes vai humusvielas ar augstu molekulāro masu. Ir konstatētas pretēja saistība starp E4/E6 attiecību un humusvielu kondensācijas pakāpi. Pretēja saistība tika konstatēta arī starp absorbcijas attiecību un humusvielas materiāla uzturēšanas laiku vidē. Humīnskābes, kas uzrāda augstākās E4/E6 attiecības, parasti ir veidojušās nesen (piemēram kompostā). Tādējādi, fulvoskābes saglabājas augsnē īsāku laiku nekā humīnskābes [22]. Humusvielu absorbcijas attiecības pie 250 un 365 nm (E2/E3) izmanto to molekulmasu, aromātiskumu un humifikācijas pakāpei raksturošanai. Zemāka E2 / E3 attiecību HA var liecināt par struktūru klātbūtni ar augstāku molekulmasu, aromātiskumu un humifikācijas pakāpi [23].

1.4.2. Infrasarkanie spektri

Ar infrasarkano spektroskopijas metodi var noteikt nozīmīgāko atomu grupu un saišu tipu klātbūtni humusu vietnēs, identificēt individuālos savienojumus, iegūt organisma mijiedarbības mehānismus, adsorbciju un mitruma desorbciju u.c. [21].

Cietie paraugi tiek analizēti ar infrasarkanu spektroskopiju kā caurspīdīgas KBr tabletes. Dažreiz cietās vielas tiek analizētas suspensijas formā, ko sauc par “mull”. Šajā sakarā paraugs tiek pārveidots par biezu suspensiju, samaisot to ar viskozu šķidrumu, parafineļļu vai heksahlorbutadiēnu. Šī metode ir pielietojama galvenokārt kvalitatīvai analīzei infrasarkanā spektroskopijā [22].

Absorbcijas joslu izcelsme infrasarkanajā apgabalā ir saistīta ar atsevišķu atomu grupu saišu svārstībām vai rotācijām kopumā, tāpēc infrasarkanu spektru bieži sauc par molekulārajiem spektriem atšķirībā no elektroniskajām pārējām, kas izriet no elektroniskajām pārējām un izpaužas redzamā un ultravioletajā sfērā [21].



1.3.att. Raksturošie infrasarkanie spektri galvenajām humusvielas grupām un lignīnam [22]

Atomu svārstības pat salīdzinoši vienkāršās molekulās ir ļoti daudzveidīgas. Tās var veikt ekvivalentas saites virzienā, it kā to izstiepjot; šādas svārstības sauc par valentām, un tās mēdz būt simetriskas (divi atomi virzās vienā virzienā attiecībā pret trešo) un antisimetriski (atomu virzās dažādos virzienos). Svārstības ar leņķa maiņu starp saišu virzieniem tiek dēvētas par deformējošām [21].

Specifisko humusvielu infrasarkanajiem spektriem ir raksturīgs veidols un pastāvīgs absorbcijas joslu komplekts, kas ļauj atšķirt HS un FS no citu klašu savienojumiem [21].

1.1. tabula

Humusvielu galvenās raksturojošās absorbcijas joslas IR spektros [21]

Viļņu skaitlis, cm^{-1}	Intensitāte	Grupa; svārstība
3600	Vidēja vai vāja	Nesaistīta OH grupa; valences
3500-3300	Stipra	OH grupa, saistīta ar starp molekulāriem ūdeņraža saitēm, daļēji NH; valences
2920 un 2860	Vidēja vai vāja	CH_2 , CH_3 ; valences
1725-1700	Stipra	$\text{C}=\text{O}$ karboksilgrupās, daļēji citas $\text{C}=\text{O}$ un esteri; valences
1650	Mainīga	$\text{C}=\text{O}$ amīdos
1610-1600	Vidēja vai stipra	$\text{C}=\text{C}$ (aromātiskie), var būt iestatītas $-\text{COO}$ grupas
1540	Mainīga	RCONHR' , otrējie amīdi
1510-1500	Vāja	$\text{C}=\text{C}$ (aromātiskie)
1460-1440	Vāja vai vidēja	Alifātiskie savienojumi C-H; deformācijas
1260-1200	Mainīga	Karboksilgrupas (C-O, daļēji OH)
1150-1050		Trešēji, otrēji, pirmēji spirit
1080-1050	Vidēja vai stipra	Polisaharīdi
860-730	Vāja	Aromātisko savienojumu C-H
730-720		$-(\text{CH}_2)_n -$ ja $n > 4$

1.4.3. Fluorescences emisijas spektri

Fluorescences spektrometrija ir augsti selektīvā metode organisko vielu analīzei. Iespējams pētīt vielas, kas satur funkcionālās grupas ar konjugētām saitēm, kas izraisa fluorescenci. Gan humusvielu, gan proteīnu fluorofori absorbē un tiek ierosināti ar UV starojumu (200-380 nm). Humusvielu fluorofori emitē starojumu (400-600 nm) pateicoties hinoniem līdzīgo struktūru klātbūtnei, kuru avots ir tāda sauszemes biomateriāla kā lignīna degradācija. Pretēji, proteīnu fluorofori emitē starojumu pie īsāka viļņu garuma, kas ļauj relatīvi atšķirt selektīvu un jutīgu izšķīdušās organisko vielu esošā dabiskā materiālā [24].

Ierosināšanas-emisijas matricas fluorescences spektrometriju (EEM) izmanto fluorescences emisijas spektru kompleksu, kas iegūts no ierosināto viļņu garumu diapazona, lai apvienotu visu UV un redzamās gaismas fluorescences spektru konkrētajam paraugam. IEM spektri sniedz informāciju par fluorescences relatīvo intensitāti pie dažādiem ierosināšanas-emisijas viļņu garumu pāriem (vai reģioniem) turklāt tie ir ātri un piemēroti arī kompleksiem fluorescento komponentu maisījumiem [25].

Fluorescences spektrometrija var tikt izmantota, lai noteiktu organiskās vielas humifikācijas pakāpi. Humifikācijas indeksu (HIX), ko piedāvāja *Zsolnay et al.* (1999) iegūst no divu integrēto emisijas skenēšanas spektru attiecības (summa no λ_{em} 435-480 nm dalīta ar summu no λ_{em} 300-345 nm), kas iegūta ar ierosināšanu pie 254 nm. Zemas HIX vērtības (<10) atbilst relatīvi ne-humificētām izšķīdušām organiskām vielām, kas iegūtas no biomasas. HIX vērtības kopumā palielinās līdz ar biomasas sadalīšanos un tās absorbciju no šķīduma ar minerālu palīdzību. Humusvielas, kas ir izolētas no augsnes, virszemes ūdeņiem un ogleņiem demonstrē HIX vērtību diapazonu attiecīgi 10-13, 20-50 un >50. Tieša korelācija ir novērojama starp organisko vielu aromātiskumu un HIX. Apgrieztā korelācija ir novērojama starp HIX un oglekļa hidratu saturu [25].

1.4.4. Kopējā organiska oglekļa daudzuma (TOC) noteikšanas metode

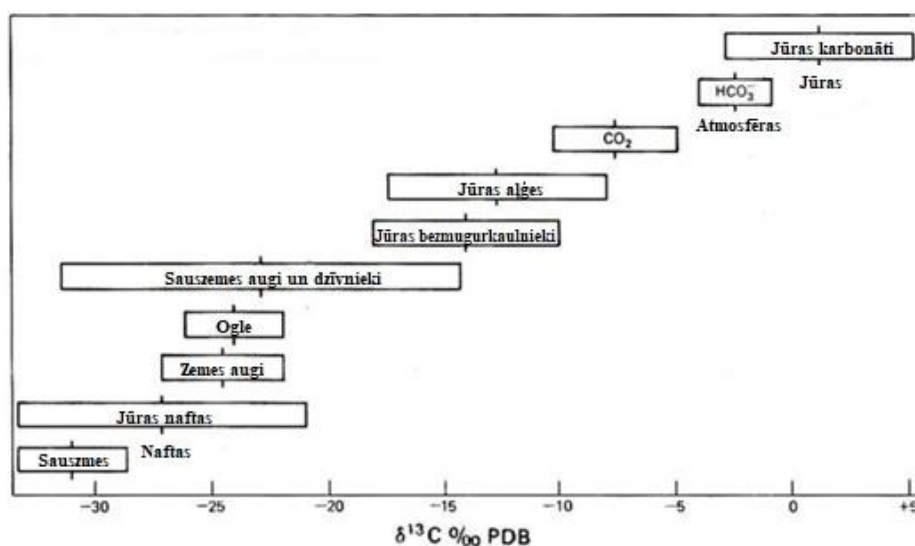
TOC-V CSN analizators ir spējīgs analizēt tikai šķīdros paraugus. TOC analīzē gan neorganiskās, gan organiskās oglekļa formas un tās tiek pārveidotas oglekļa dioksīdā CO₂, izmantojot ķīmisku oksidējošu aģentu (platīna vai alumīnija granulas) un augstu temperatūru, piemēram, 680°C. Veidotais CO₂ tālāk tiek noteikts, izmantojot nedispersīvo infrasarkanu absorbciju. Mērot neorganiskā oglekļa daudzumu paraugā, tas sākumā tiek paskābināts ar HCl. CO₂, kas ir veidojas no neorganiskām oglekļa formām, tiek aizvadīts no parauga ar gaisu un noteikts ar NDIR detektoru. Kopējā neorganiskā oglekļa daudzums ir aprēķināts kā starpība starp kopējo oglekļa un neorganiskā oglekļa daudzumu. TOC analizators tiek kalibrēts diapazonā no 0.5 to 100 mg/L neorganiskam un organiskam ogleklim. Parauga ievadīšanas tilpums ir diapazonā no 10 līdz 150 μ L [26].

1.4.5. Izotopu attiecību masas spektrometrijas (IRMS) analīzes metode

Lai noteiktu materiāla izotopisko “profilu”, iespējams izmērīt stabilo izotopu attiecības vairākiem elementiem, tādiem kā $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ un $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Šo izotopu attiecība parādījās, kad veidojās Zeme, un globālā mērogā kopš tiem laikiem tie nav mainījušās. IRMS ir metode, lai izmērītu izotopu relatīvo attiecību dažādos materiālos [27].

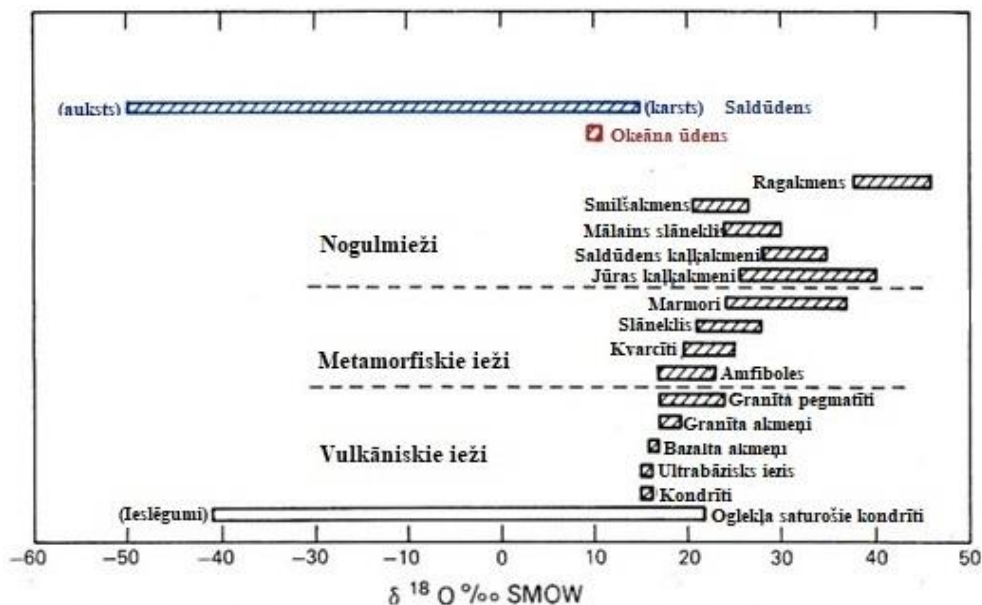
Stabilo izotopu ^{13}C un ^{15}N izmantošana ir laba metode oglēs, augsnē un sedimentos notiekošo ķīmisko un bioķīmisko procesu pētīšanai. Šīs pieejas pamatā ir tas, ka katrs atsevišķs organisks savienojums iegūst noteiktu izotopu attiecību savas dabiskās veidošanās un tā pēc-depozīcijas transformācijas ceļā. Tā kā substrāti humifikācijas procesam parasti tiek iegūti no augiem, lielākā daļa no pētījumu mērķiem ir vērsti uz $\delta^{13}\text{C}$ vērtībām HS, kuri ir salīdzināmi ar tiem, kas ir izejas augu materiālā. Izotopu attiecību izmaiņas praktiski atspoguļo atbilstošu izejas molekulu bioķīmiskās pārvērtības, savukārt konstantas vērtības norāda uz izejas molekulu “konservāciju” [28].

Oglekļa izotopa variācijas kontinentālā primāri atspoguļo izotopu variācijas embriofitos (augstākos augos) laika gaitā. Kūdrū veidojošā veģētācija iekļauj C3 un C4 tipa augus, kuri var būt precīzi atšķirami pēc viņu $\delta^{13}\text{C}$ vērtībām, kas ir CO_2 fiksācijai izmantojamā fotosintētiskā ceļa funkcija. Detalizēti, C3 tipa augiem (t.i. visi koki, lielākā daļa krūmu un lakstaugu un daudzas graudzāles) $\delta^{13}\text{C}$ vērtības (aptuvenā vidējā vērtība -27 ‰) ir daudz zemākas par tām, kuras ir atmosfēras CO_2 , savukārt C4 tipa augi (piemēram, sausa/silta klimata graudzāles, dažiem grīšļu dzimtas augi un zaļumi) efektīvāka CO_2 fiksācijas rezultātā uzrāda $\delta^{13}\text{C}$ vērtības, kuras līdzinās atmosfēras vērtībām (aptuvenā vidējā vērtība -13 ‰). Turklāt, kā liecina kopējo organisko vielu un C23 n-alkānu $\delta^{13}\text{C}$ vērtības *Sphagnum* sūnām tās ir atkarīgas no sugas. Ir aprakstītas attiecības starp augu C izotopu rādītājiem un dažādiem vides faktoriem [29].



1.4.att. Oglekļa izotopu variācija dabīgos oglekli saturošos materiālos [30]

Tā kā nokrišņu $\delta^{18}\text{O}$ korelē ar temperatūru, augu skābekļa izotopi tika izmantoti, lai rekonstruētu (modelētu) senatnes klimatiskos apstākļus, iekļaujot virsmas temperatūru un mitrumu [29].



1.4.att. Skābekļa izotopu variācija dabīgos skābekli saturošos materiālos [31].

Stabilu izotopu variācijas tiek izteiktas, izmantojot delta (δ) simbolu kā parādīts vienādojumos (1.1) un (1.2):

$$\text{attiecība } (R) = \frac{\text{smagais izotops}}{\text{vieglais izotops}} \quad (1.2)$$

$$\delta = \left(\frac{R_p}{R_s} - 1 \right) * 1000; \quad \text{kur} \quad (1.3)$$

δ – parauga un standartvielas izotopu attiecības, parasti izsaka tūkstošdaļās – ‰ vai daļa uz miljonu – ppm;

R_p – izotopu attiecība paraugā;

R_s – izotopu attiecība standartvielā (noteikts IAEA - Starptautiskajā Atomenerģijas Aģentūrā) [27].

Pirms analīzes veikšanas, izmantojot IRMS, paraugi tiek pārvērsti vienkāršās gāzēs, tādās kā H_2 , CO_2 , N_2 un CO , atkarībā no materiāla sastāva un apskatāmiem izotopiem. IRMS iekārta izmēra šīm gāzēm atbilstošo jonu attiecību. Piemēram, analizējot oglekļa izotopu attiecības, masas analizators monitorē jonus ar masas un lādiņa attiecībām (m/z) 44, 45 un 46, kas atbilst joniem, kuri iegūti no CO_2 molekulām, kas satur ^{12}C , ^{13}C , ^{16}O un ^{18}O dažādās kombinācijās [27].

Izotopu attiecības tiek mērītas, salīdzinot pret starptautiskajiem standartiem (primārie materiāli), kas nosaka mērījumu skalu noteiktiem izotopiem. Lai būtu iespējama izotopu attiecību izsekojamība nepazīstamos testa paraugos saskaņā ar starptautiskajiem standartiem, ir nepieciešams pielietot skaidri definētus standartus (darba gāze un/vai cietais materiāls), kuru izotopu attiecības tiem noteiktas salīdzinājumā ar primārajiem materiāliem [27].

Pastāv divi izotopu attiecību analīzes veidi:

- Oglekļa un slāpekļa analīzes veikšanai paraugs tiek pakļauts oksidācijai skābekļa atmosfērā;
- Ūdeņraža un skābekļa analīzes veikšanai paraugs tiek pakļauts augstas temperatūras termālai konversijai. Citi bieži lietotie termini ietver HTC-IRMS (augstas temperatūras konversija IRMS), HTP-IRMS (augstas temperatūras pirolīzes IRMS) un HTPCR-IRMS (augstas temperatūras oglekļa redukcijas IRMS) [27].

Analīze var tikt iedalīta četros posmos:

- Parauga termālā konversija vai oksidācija, izmantojot elementu analīzi;
- Izdalīto gāzu sadalīšana (GC kolonā) un ievadīšana masas spektrometra jonu avotā ar interfeisa palīdzību;
- Gāzes molekulu jonizācija, kam seko jonu atdalīšana un uztveršana masas spektrometrā;
- Datu novērtēšana [27].

Augstas temperatūras termālā konversija (H un O analīzei)

Augstas temperatūras termālā konversija notiek temperatūrās no 1350 līdz 1450 °C. Gan organiskie, gan neorganiskie savienojumi tiek pārvērsti H₂, N₂ un CO gāzēs. Parasti sistēma ietver ārējo cauruli, kas gatavota no alumīnija sakausējuma, un iekšējo kameru. Iekšējā kamera ir pildīta ar stiklveida oglekļa daļiņām un sudraba vates, kas domātu halogēnu atomu sasaistīšanai. Izdalītās gāzes tiek atdalītas ar izotermiski sapresētas kolonnas palīdzību (piem. molekulārais siets 5 Å) [27].

Sadegšanas EA reaktors (C un N analīzei).

Tie parasti konstruēti kā divu reaktoru sistēmas ar sadegšanas reaktoru un reducēšanas reaktoru, dažkārt abi tiek apvienoti vienā. Aiz reaktoriem ieslēgta ūdens aizvadīšanas ierīce un gāzu hromatogrāfijas kolonna radušos gāzu (CO₂ un N₂) atdalīšanai. Parauga sadedzināšana notiek O₂ atmosfērā kvarca caurulē 900 – 1050 °C temperatūrā; alvas kapsulās parauga sadegšanas temperatūra sasniedz pat 1800 °C. Sadegšanas rezultātā rodas CO₂, NO_x un H₂O. Atlikušā O₂ aizvadīšana un NO_x reducēšana par N₂ notiek 650 °C kvarca reducēšanas reaktorā, kas pildīts ar vara skaidiņām [27].

2.EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Pētāma parauga raksturojums

Analizējamie paraugi bija dažādas izcelsmes humusvielas – kūdras, ogles, leonardīta, no ūdens izdalītas, nogulumu, augsnes – pētīšanai no Latvijas un ārzemēm. Lai apstiprinātu darbā iegūtos rezultātus salīdzināšanai analizēja references humusvielu paraugus no IHSS savienības ar daļēji zināmiem raksturlielumiem.

Izmantoto un izdalīto humīnskābju paraugu raksturojums

Paraugš A: izdalīta no *K humate* produkta (avots – ogle), izcelsmes valsts – Čehija, ražotājs – “*Tehum*” (<http://bit.ly/2VxjJwv>).

Paraugš B: izdalīta no *Powhumus WSG85* produkta (avots – leonardīts), izcelsmes valsts – Vācija, ražotājs – “*Humin Tech GmbH*” (<http://bit.ly/2w1SsDz>). Ražotāja sniegtā informācija par produktu: mitrums – 14%, pH – 9-10, fulvoskābes – 4%, humīnskābes – 95,5%, blīvums – 0,6 g/mL, organiskas vielas – 81,9%, slāpeklis – 0,83%, kālijs (K₂O) – 14,7%, makroelementi – Fe – 1,0%; Pārēji – 2%.

Paraugš C: izdalīta no *Lignohumate AM* produkta (avots – lignīts), izcelsmes valsts – Čehija, ražotājs – “*Amagro*” (<http://bit.ly/2EfJreD>). Ražotāja sniegtā informācija par produktu: mitrums – 10%, pelnu saturs – 25,07 ± 0,25, pH – 6,5-8, fulvoskābes – 50%, sērs – 3%, makroelementi – Mg – 0,25%; Si – 1,0%; Ca – 0,7%; Fe – 0,2%; Mn – 0,01%; Cu – 0,01%; Zn – 0,001%; Mo – 0,001%; Se – 0,005%; B – 0,15%; Co – 0,12%.

Paraugš D: izdalīta no *Humi[K] WSG* produkta (avots – ogle), izcelsmes valsts – ASV, ražotājs – “*Humic growth solutions*”, (<http://bit.ly/2Hkon77>). Ražotāja sniegtā informācija par produktu: mitrums – 0,2%, pH – 9-9,5, fulvoskābes – 14,64%, humīnskābes – 67,44%, blīvums – 0,65 g/mL, organiskas vielas – 63,09%, slāpeklis – 1,16%, kālijs (K₂O) – 16,77%, fosfāti (P₂O₅) – 0,02%, makroelementi – Mg – 0,15%; Ca – 1,43%; Fe – 0,51%; Mn – 0,03%; Cu – 0,001%; Zn – 0,001%; B – 0,01%; Co – 0,12%.

Paraugš E: izdalīta no *AridGrow® PHSC-C* produkta (avots – kūdra), izcelsmes valsts – Baltkrievija, ražotājs – “*AridGrow*”, (<http://bit.ly/2DZZw7J>). Ražotāja sniegtā informācija par produktu: mitrums – 45%, pH – 5,5-7,5, fulvoskābes – 6%, humīnskābes – 20%, slāpeklis – 3%, kālijs (K₂O) – 0,3%, fosfāti (P₂O₅) – 0,2%, makroelementi – 16,5%.

Paraugš F: produkts *Humic acid* (avots – nezināms), izcelsmes valsts – Šveice, ražotājs – “*Sigma Aldrich*” (<http://bit.ly/2VwRCOi>),.

Paraugš G: produkts *Humīnskābe* (avots – Kačoru purvs, kūdra), izcelsmes valsts – Latvija, iegūts Rīgas Tehniskajā universitātē. Ražotāja sniegtā informācija par produktu: mitrums – 6,3%, pelnu saturs – 9,6%.

Paraugs **H**: produkts *Humīnskābe* (avots – Spīgu purvs, kūdra), izcelsmes valsts – Latvija.

Paraugs **J**: produkts *Humīnskābe* (avots – Olaine, kūdra), izcelsmes valsts – Latvija.

Paraugs **K**: produkts *Humīnskābe, Birmana paraugs* (avots – kūdra), izcelsmes valsts – Latvija.

Paraugs **L**: izdalīta no Formula 4X produkta (avots – kūdra), ražotājs – “Green OK”, (<http://bit.ly/2WEHkb6>). Ražotāja sniegtā informācija par produktu: mitrums – 14%, pelnu saturs – 31,9%, pH – 6,6, humīnskābes – 0,7%, blīvums – 0,84 g/mL, slāpeklis – 2,2%, kālijs (K₂O) – 5%, fosfāti (P₂O₅) – 2,2%, makroelementi – Mg – 1,6%; Ca – 2,8%.

Paraugs **M**: izdalīta no Bullīša ezera (avots – nogulumi) izcelsmes valsts – Latvija.

Paraugs **N**: izcelsmes valsts – Somija, firma – “Vapo”, avots – kūdra.

Paraugs **O**: produkts *Elliot soil humic acid* (avots – augsne). Ražotāja sniegtā informācija par produktu: mitrums – 7,62%, pelnu saturs – 0,88, sērs – 0,47%, slāpeklis – 3,9%.

Paraugs **P**: produkts *Waskish humic acid* (avots – kūdra). Ražotāja sniegtā informācija par produktu: mitrums – 6,93%, pelnu saturs – 1,6%, sērs – 0,36%, slāpeklis – 1,47%.

Paraugs **R**: produkts *Pahokee peat humic acid* (avots – kūdra). Ražotāja sniegtā informācija par produktu: mitrums – 10,4%, pelnu saturs – 1,72%, sērs – 0,7%, slāpeklis – 3,74%.

Paraugs **Q**: produkts *Leonardite* (avots – leonardīts). Ražotāja sniegtā informācija par produktu: mitrums – 7,2%, pelnu saturs – 2,58%, sērs – 0,7%, slāpeklis – 3,74%.

***paraugi O, P, R, Q ir references humīnskābes, kas ražo ASV “IHSS” (<http://bit.ly/2VwVoap>)**

Fulvoskābju paraugu raksturojums

Paraugs **S**: produkts *Pahokee peat fulvic acid* (avots – kūdra). Ražotāja sniegtā informācija par produktu: mitrums – 11,8%, pelnu saturs – 1,58%, sērs – 0,53%, slāpeklis – 2,43%.

Paraugs **T**: produkts *Suwanee River fulvic acid* (avots – ūdens). Ražotāja sniegtā informācija par produktu: mitrums – 8,9%, pelnu saturs – 0,98%, sērs – 0,46%, slāpeklis – 0,75%.

***paraugi S, T ir references fulvoskābes, kas ražo ASV “IHSS” (<http://bit.ly/2VwVoap>)**

Paraugs **U**: produkts *Epimedium Extrakt, fulvic acid* (avots – ogle), izcelsmes valsts – Ķīna, ražotājs – “Jin Tai”.

Paraugs **V**: izcelsmes valsts – Somija, firma – “Vapo”, avots – kūdra.

Paraugs **W**: produkta veids – fulvoskābe (avots – ogle), izcelsmes valsts – Meksika.

Paraugs **X**: produkta veids – fulvoskābe (avots – Baltezers, ūdens), izcelsmes valsts – Latvija.

Paraugs **Y**: produkta veids – fulvoskābe (avots – Narva upe, 1993.gads, ūdens), izcelsmes valsts – Igaunija,

Paraugs **Z**: produkta veids – fulvoskābe (avots – Nemuna upe, 1993.gads, ūdens), izcelsmes valsts – Lietuva.

Paraugs **AA**: produkta veids – fulvoskābe (avots – Ņeva upe, 1993.gads, ūdens), izcelsmes valsts – Krievija.

Paraugs **AB**: produkta veids – fulvoskābe (avots – Svirja upe, 1993.gads, ūdens), izcelsmes valsts – Krievija.

Humusvielu paraugu raksturojums

Paraugs **AC**: produkts *Лигнозугмам* (avots – lignīts), izcelsmes valsts – Krievija, ražotājs – “Lignohumate” (<http://bit.ly/2E5Aswc>). Ražotāja sniegtā informācija par produktu: mitrums – 12%, pH – 7,0-10,0, humīnskābes – 80-90%, sērs – 3%, kālijs (K₂O) – 9%, makroelementi – Fe – 0,2%; Mn – 0,12%; Cu – 0,12%; Zn – 0,12%; Mo – 0,015%; B – 0,15%; Co – 0,12%.

Paraugs **AD**: produkta veids – humusvielas (avots – ogle), izcelsmes valsts – Krievija, ražotājs – “Greener”, fulvoskābes – 50%, humīnskābes – 46%.

Paraugs **AE**: produkta veids – humusvielas (avots – Baltezers, ūdens), izcelsmes valsts – Latvija. Izdalītas Vides kvalitātes un monitoringa laboratorijā

Paraugs **AF**: produkta veids – humusvielas (avots – Daugava, ūdens), izcelsmes valsts – Latvija. Izdalītas Vides kvalitātes un monitoringa laboratorijā

Paraugs **AG**: produkta veids – humusvielas (avots – komposts, augsne), izcelsmes valsts – Latvija. Izdalītas Vides kvalitātes un monitoringa laboratorijā

Paraugs **AH**: produkta veids – humusvielas (avots – BioHumus, vermikomposts), izcelsmes valsts – Latvija. Izdalītas Vides kvalitātes un monitoringa laboratorijā

Paraugs **AJ**: produkta veids – humusvielas (avots – Sadalījušies kūtsmēsli, augsne), izcelsmes valsts – Latvija. Izdalītas Vides kvalitātes un monitoringa laboratorijā

2.2. Izmantotie reaģenti

- Kālija hidroksīds, izplatītājs *Enola*, tīrs;
- Kālija broms, izplatītājs *SpectrosoL*, priekš IS spektriem, 119,01 g/mol;
- Nātrija hidroksīds, izplatītājs *Enola*, tīrs;
- Sālsskābe 35-38%, izplatītājs *Centro-Chem*;
- Dejonizēts ūdens, 7,4 μS/cm;
- Nesējgāze sintētiskais gaiss, 79% 5.0 N₂ un 21% 5.0 O₂ izplatītājs AGA, tīrība 99,999%;
- Nesējgāze He, izplatītājs AGA, tīrība 99,999%;
- Oksidētājgāze O₂, izplatītājs AGA, tīrība 99,999%;
- Darba gāzes CO₂ un N₂, tīrība 99,995 % un 99,999 %;

2.3. Izmantotie trauki un aparatūra

- *KERN PCB* laboratorijas sviri, maksimālais masa 6000 g, precizitāte $\pm 0,1$ g;
- *KERN ALJ 220-4* analītiskie sviri, maksimālais svars 220 g, precizitāte $\pm 0,1$ mg;
- *Horiba scientific AQUALOG* fluorometrs, 250-620 nm, ± 1 nm;
- *UV-1800 Shimadzu* spektrofotometrs, 190–1100 nm, $\pm 0,1$ nm;
- *IRTracer-100* infrasarkanais Furjē transformācijas spektrometrs, 7800–350 cm^{-1} , $\pm 0,01$ cm^{-1} ;
- *Thermo Scientific iCAP7000* ICP-OES spektrometrs;
- *Carlo Erba EA1108* elementu analizators, noteikšanas robeža 0,3% (CHN).
- *Gallenkamp Plus II Oven* laboratorijas krāsns, karsēšanas t° līdz 300 $^\circ\text{C}$;
- *Omron E5CK* mufelkrāsns, karsēšanas t° līdz 1000 $^\circ\text{C}$;
- *Biosan OS-10* kratītājs;
- *ETHOS EASY* mikroviļņu krāsns, <100 bar, <300 $^\circ\text{C}$;
- *Hei-VAP Advantage* rotācijas ietvaicetājs, 20-210 $^\circ\text{C}$, 20-280 rpm;
- *VirTis BenchTop Pro* liofilizators, (-105)-(-52) $^\circ\text{C}$;
- *Shimadzu TOC-VCSN* kopēja organiskā oglekļa analizators ar šķidrās fāzes OCT-1 8 portu paraugu ņemšanas ierīci, sadegšanas temperatūra 680 $^\circ\text{C}$, katalītiskā oksidēšanās / NDIR metode, TC līdz 25000 mg/L, IC līdz 30000 mg/L, noteikšanas robeža 50 $\mu\text{g/L}$;
- *Nu Horizon* nepārtrauktās plūsmas izotopu attiecību masspektrometrs, masas diapazons no 2 līdz 100 Da, masas dispersija >30 cm;
- *EuroVector EuroEA-3024* elementu analizators, sadegšanas reaktora temperatūra 1030 $^\circ\text{C}$, reducēšanas reaktora temperatūra 650 $^\circ\text{C}$;
- alvas kapsulas, 5x9 mm (*EuroVector*);
- sudrabas kapsulas, 5x9 mm (*EuroVector*);
- porcelāna tīģeļi;
- koniskas kolbas 3 L;
- stikla mērcilindrs 100 mL, A klase, $\pm 0,5$ mL;
- mērkolbas 2 L, B klases;
- mērpipete 1 mL, A klase, $\pm 0,006$ mL;
- mērpipere 10 mL, A klase, $\pm 0,05$ mL;
- vārglāze 3L;
- centrifūgas mēģenes 50 mL;
- kvarca kivetes
- stikla kivetes

2.4. Šķīdumu pagatavošana

- 2% KOH: uz laboratorijas svāriem nosvēra 40,00 g kristāliska KOH un to kvantitatīvi caur piltuvi pārnesa 2 L mērkolbā. Izšķīdināja nelielā dejonizēta ūdens daudzumā un pēc tam uzpildīja līdz atzīmei. Kārtīgi samaisīja iegūto šķīdumu.
- 6 M HCl šķīdums: 250 mL termoizturīgā mērkolbā ielēja 50 mL dejonizēts ūdens, pievienoja 129 mL koncentrētas sālsskābes un uzpildīja ar ūdeni līdz atzīmei.

2.5. Humusvielu izdalīšana no kūdras

Uz analītiskajiem svāriem nosvēra paraugu iesvarus ar precizitāti $\pm 0,0001$ g. Parauga iesvaru ievietoja 1L stikla vārglāzē un uzlēja 1:10 ekstrahenta (2 % KOH). Iztur 24 stundas un filtrē ar kroka filtrpapīru, lai atdalītu humusvielu no parauga. Kad tika iegūts filtrāts, to paskābināja ar 6 M HCl līdz pH 1-2. Iztur 24 stundas un filtrē caur filtrpapīru. No šķīduma tika attīrītu humīnskābes, bet filtrātā paliek fulvoskābes. Nogulsnes skaloja ar dejonizētu ūdeni, lai atdalītu filtru no atlikušajiem sāļiem. Humīnskābi noņēma ar skalpeli no filtra, kamēr tas nav izžuvis, pēc tam žāvēja 6 stundas pie 105 °C temperatūrā.

Fulvoskābes šķīdumu ietvaicēja, izmantojot rotācijas iztvaicētāju 80 mbar spiedienā un 60 °C temperatūrā. Kad 1 l ekstrakts tika samazināts aptuveni līdz 250 mL, tad sasaldēja 3-4 stundas leduskāpī. Pēc tam ekstraktu žāvēja, izmantojot saldēšanas žāvētāju -50 °C temperatūrā augsta vakuuma (80 mbar) dienas laikā. Tika iegūta sausas fulvoskābes.

2.6. Metālu analīze humusvielās

Uz analītiskajiem svāriem teflona mēģenēs iesvēra paraugu iesvarus ar precizitāti $\pm 0,0001$ g un masu robežās no 1,5 – 2,5 g. Pievienoja 8 mL 69% HNO₃ un 2 mL H₂O₂. Mēģenes tika aizvērt, lai nodrošinātu augstu spiedienu. Pagatavotos paraugus mineralizēja, izmantojot mikroviļņu paraugu sagatavošanas sistēmu 200 °C temperatūrā. Iegūtus paraugus filtrēja ar kroku filtrpapīru un atšķaidīja ar dejonizēto ūdeni līdz 50 mL.

Metālisko elementu saturu humusvielās noteica ar induktīvi saistītās plazmas spektrometrijas ar optiskās emisijas detekciju (ICP-OES). Mērījumus veica Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātes Vides zinātnes nodaļas laborants K. Viligurs.

Tabulā 2.1. tika parādītas elementu detekcijas spektra līnijas, noteikšanas robeža un nenoteiktība.

ICP-OES elementu analīzes raksturojums

Elements	Spektra līnijas, nm	Noteikšanas robeža, µg/g	Nenoteiktība, %
Al	396.152	1	3
As	189.042	1,4	5
B	249.773	9	4
Ba	455.403	0,6	7
Be	313.042	0,04	24
Ca	422.673	0,5	5
Cd	228.802	0,18	
Co	228.616	0,2	4
Cr	267.716	0,6	4
Cu	324.754	0,6	7
Fe	240.488	0,7	3
K	766.490	58	4
Mg	285.213	0,2	5
Mn	257.610	0,1	5
Mo	202.030	0,2	20
Na	589.592	11	4
Ni	231.604	0,3	5
P	177.495	2	10
Pb	220.353	1	5
S	180.731	8	5
Se	196.090	2	
Si	251.611	1	2
Sr	407.771	0,1	4
V	292.402	0,5	4
Zn	213.856	0,1	5

2.7. Humusvielu elementsastāvu un to attiecību noteikšana

Humusvielu paraugs analizēja ar elementa analizatoru pēc standarta procedūras.

Iegūtos paraugus sasmalcināja piestā. Uz analītiskajiem svāriem alvas kapsulās iesvēra paraugu iesvarus ar precizitāti $\pm 0,01$ mg un masu robežās no 1,200 – 1,300 mg. Kapsula tika uzmanīgi salocīta, lai iekšpusē nebūtu nekādu atmosfēras gāzu un paraugs neizbirtu. Šādi sagatavoja 35 dažādus humusvielas paraugus. Pagatavotus paraugus ievadīja analizatorā ar autosamplera palīdzību. Paraugs nokļuva ar katalizatoru pildītā reaktorā (1000 °C), kur vienlaicīgi tiek pievadīti 10 mL skābekļa. Izveidotājs gāzu maisījums – N₂, CO₂, H₂O – tālāk tiek aizvadīts uz hromatogrāfijas kolonnu sadalīšanai un tālākai noteikšanai, izmantojot siltumvadītspējas (thermal conductivity detector) detektoru.

Analizatora kalibrēšana tika veikta ar standartiem pirms darbā, kā arī dienas vidū un dienas beigās. Mērījumus veica Emma Sarule Latvijas Organiskās sintēzes institūtā.

Pelnu saturs tika noteikts, karsējot 50 mg humusvielas parauga 750 °C temperatūrā 8 stundas. Elementu sastāvs tika normalizēts, ņemot vērā pelnu saturu un skābekļa daudzumu aprēķināja kā starpību.

Atomu attiecības tika aprēķinātas no elementu analīzi, izmantojot vienādojumu (1, 2):

$$O / C = \frac{(M_c \cdot O\%)}{(M_o \cdot C\%)} \quad (2.1) \quad H / C = \frac{(M_c \cdot H\%)}{(M_H \cdot C\%)} \quad (2.2),$$

kur M_X ir elementa molekulāra masa un X % elementa procentuālais daudzums paraugā.

2.8. Humusvielas UV-Vis absorbcijas spektru uzņemšana un analīze

Humusvielu paraugi tika pagatavoti 80-90 mg/L koncentrācijas robežās. UV-Vis spektrofotometrā tika izmērīta paraugu absorbcija, izmantojot 1 cm kvarca kivetu un viļņa garumu diapazonā no 200-650 nm. Iegūtos datus apstrādāja *Microsoft Excel* programmā un ieguva spektru diagrammas. Absorbcijas attiecības E2/E3 tika aprēķināti no UV-Vis absorbcijas pie 250 nm un 365 nm, E4/E6 no UV-Vis absorbcijas pie 465 nm un 665 nm. Absorbcijas attiecības E270/400, E280/664 tika aprēķinātas no UV-Vis absorbcijas pie 270 nm un 400 nm, 280 un 664 nm.

LogK koeficients tika aprēķināts no UV-Vis absorbcijas, izmantojot vienādojumu (3):

$$\log K = \log A_{400} - \log A_{600} \quad (3),$$

kur A_{400} ir humusvielu UV-Vis absorbcija pie 400 nm un A_{600} ir UV-Vis absorbcija pie 400 nm.

2.9. Humusvielu FT-IR absorbcijas spektru uzņemšana un analīze

Ieslēdza datoru un startēja programmu *LabSolutionsIR*. Pārbaudīja, vai ir izvēlēti pareizi iestatījumi (skenēšanas intervāls un mērījumu skaits) un uzņēma fona spektru 30 mg KBr tabletei. Samaisīja 3 mg parauga un 200 mg KBr pulveri, no maisījuma nosvēra 30 mg un sapresēja tabletē. Humiskābes spektri tika uzņemti spektra infrasarkanajā daļā no 400 cm^{-1} līdz 4000 cm^{-1} .

2.10. Humusvielu 3D fluorescences emisijas spektru uzņemšana un analīze

Humusvielu šķīdumi tika pagatavoti 80-90 mg/L koncentrācijas robežās. Uzņēma pagatavotiem paraugiem ierosināšanas-emisijas matricas spektru AQUALOG fluorometrā, izmantojot 1 cm stikla kivetī. Emisijas spektri tika skenēti no 250 līdz 600 nm un no 250 līdz 600 nm ierosmes viļņa garumā ar 5 nm soli. Iegūtiem spektriem veica *PARAFAC* analīzi

PARAFAC analīze tika veikta, izmantojot *MATLAB R2014a* v. 5.3.0.532 programmatūru.

2.11. Humusvielas TOC analīze

Izmantoja 10 mL 400 – 450 mg/L sagatavoto humusvielu parauga šķīduma un atšķaidīja līdz 50 mL centrifūgas mēģenēs. Ieslēdza oglekļa analizatoru, atvēra sintētiskā gaisa balonu, gaidīja 30 minūtes, kamēr aparāts iesila. 8 portu paraugu ņemšanas ierīces ielika centrifūgas mēģenēs un veica analīzi ar atkārtšanu. Parauga mērījumi tika veikti divas reizes, bet tika veikti papildus mērījumi, ja divu mērījumu standartnovirze bija lielāka par 3%.

10 mL 400 – 450 mg/L humusvielu paraugam pievienoja 1 ml 6 M HCl, ievietoja ledusskapī uz 24 stundām un filtrēja ar kroku filtru. No šķīduma tika atdalītas humīnskābes, bet filtrātā palika fulvoskābes. Filtrātu atšķaidīja ar dejonizēto ūdeni līdz 50 mL un analizēja, izmantojot oglekļa analizatoru. Humīnskābes koncentrācija paraugos tika aprēķināta, atņemot fulvoskābes TOC koncentrāciju no humusvielas TOC koncentrācijas (2.4).

$$TOC_{HV} = \frac{(TC - IC) * V_{cent.mēģ.} * atšķaidījums}{m_{iesv.} * 1000} \quad (2.4)$$

$$W_{FS} = \frac{TOC_{FS}}{TOC_{HV}} * 100\% \quad (2.5)$$

$$W_{HS} = 100\% - W_{FS} \quad (2.6),$$

kur TC – kopējais oglekļa daudzums, mg/L;

IC – kopējais neorganiskā oglekļa daudzums, mg/L;

TOC_{HV} – kopējais organiskā oglekļa daudzums, mg/g;

V_{cent.mēģ.} - centrifūgas mēģenes tilpums, L;

m_{iesv.} – parauga iesvars, mg;

W_x – fulvoskābes/ humīnskābes procentuālais daudzums paraugā, %;

2.12. $\delta^{13}\text{C}$ un $\delta^{18}\text{O}$ stabilo izotopu attiecības noteikšana humusvielās

Uz analītiskajiem svāriem alvas kapsulās iesvēra paraugu iesvarus ar precizitāti $\pm 0,01$ mg un masu robežās 0,800 – 1,200 mg. Salocīja uzmanīgi kapsulu tā, lai iekšpusē nebūtu nekādu atmosfēras gāzu un neizbirtu paraugs. Šādi sagatavoja 35 dažādus humusviela paraugus ar diviem atkārtojumiem. Līdzīgi sagatavoja glutamīnskābes standartus kalibrēšanai - 200, 500, 800, 1000, 1050 μg un metodes stabilitātes kontrolei - 1000 μg . Lai sekotu iegūto vērtību stabilitātei, ievadīja vienu glutamīnskābes kontroles paraugu ik pēc 10 humusvielas paraugiem. Pagatavotajiem paraugiem mērīja C un N izotopu attiecību ar izotopu attiecības masspektrometru, izmantojot kvarca cauruli, kas pildīta ar vara skaidiņām.

Uz analītiskajiem svāriem sudraba kapsulās iesvēra paraugu iesvarus ar precizitāti $\pm 0,01$ mg un masu robežās no 0,800 – 1,200 mg. Salocīja kapsulus līdzīgi kā C un N izotopu mērīšanai. Sagatavoja saharozes standartus kalibrēšanai - 200, 500, 800, 1000, 1050 μg un metodes stabilitātes kontrolei - 1000 μg . Lai sekotu iegūto mērījumu stabilitātei, ievadīja vienu saharozes kontroles paraugu ik pēc katriem 10 humusvielas paraugiem. Pagatavotajiem paraugiem mērīja O stabilo izotopu attiecību ar izotopu attiecības masspektrometru, ievietojot tās autosamplerā un izmantojot ārējo cauruli, kas gatavota no alumīnija sakausējuma, un iekšējo kameru, kas ir pildīta ar stiklveida oglekļa daļiņām un sudraba vates.

Iegūtos rezultātus ar apstrādāja datorprogrammu *Horizon Stable Gas Control Software*.

3.REZULTĀTI UN TO IZVĒRTEJUMS

Mūsdienās liels uzņēmumu skaits no dažādām valstīm rūpnieciski ražo lielu skaitu dažādu humusvielu produktus. Tajā pat laikā informācija par izmantotajām izejvielām, ražošanas procesu un tirgū piedāvāto produktu sastāvu ir skopa un dažos gadījumos pat apšaubāma. Līdz ar to, ir veikta humusvielu sastāvu izpēte, izmantojot dažādu ražotāju kā arī LU Vides kvalitātes monitoringa laboratorijā sagatavotus produktus.

Humusvielu izvēles kritēriji to izpētei bija sekojoši:

1) Pēc izcelsmes ģeogrāfiskas pārstāvniecības (piederības/rakstura): tika pētīti paraugi, kuru izcelsmes valsts ir ASV, Ķīna, Krievija, Vācija, Somija, Čehija, Baltkrievija, Šveice, Meksika, Igaunija, Lietuva. Pētījumā izmantoti Starptautiskās humusvielu savienības (*IHSS*) references paraugi, kā arī no Latvijas vides izdalīti paraugi.

2) Pēc izcelsmes veida atšķirīgas humusvielas. Bakalaura darbā tika pētītas – humīnskābes, fulvoskābes, humusvielas, kuras izdalītas no kūdras, ogles, lignīna, ūdens vides, komposta, nogulumiem, augsnes, bet tomēr vairākos gadījumos produkta izcelsme nav zināma.

3.1. Humusvielas elementu un metālu sastāvs.

Pētīto humusvielu raksturošanai vispirms tika noteikts humusvielu elementsastāvs. Slāpekļa daudzums spēlē būtisku lomu augu augšanā, olbaltumvielu, nukleīnskābju, hlorofila un citu organisko vielu sintēzē. Kopējais slāpekļa daudzums augsnē nosaka potenciālo augsnes auglību. Pētītajās humusvielās slāpekļa daudzums mainās plašā intervālā – no 0,41 līdz 3,94 % (3.1. tabula). Vislielākā slāpekļa koncentrācija ir novērojama AG paraugam – no Latvijas tirgū pieejama produkta “*BioHumus*” komposta izdalītām humīnskābēm – 3,94%. Taču vismazākā koncentrācija ir AD paraugam – Krievijā ražotajam “*Greener*” HV produktam – 0,41% un AC – Krievijas “*Lignohumate*” HV produktam – 0,44% (3.1. tabula). Tas nozīmē, ka šie produkti nav kvalitatīvi, lai tos izmantotu augsnes mēslošanā. Atzīmējams, ka ražotāji neuzrādīja slāpekļa daudzumu produkta sastāvā. No augsnes izdalītās humusvielas satur vislielāko slāpekļu daudzumu, tāpēc tās ir lietderīgi izmantot augsnes izcelsmes humusvielas mēslojumu ražošanā. Humusvielām, kas bija izdalītas no Latvijas vides paraugiem, raksturīgs liels slāpekļa daudzums, kas pozicionē Latvijas izcelsmes humusvielas mēslošanas produktu tirgū starptautiskā mērogā. Salīdzinot ar literatūras datiem, slāpekļa daudzums HS paraugos no Krievijas, ASV, Īrijas un Itālijas dažādas izcelsmes (kūdras, lignīna, leonardīta) produktos variē no 0,6 līdz 2,2% [28]. Bulgārijas, Serbijas, Čehijas un Polijas HS paraugos dažādas izcelsmes slāpekļa daudzums svārstās: no 0,7 līdz 1,9 % [32].

Ogleklis ir galvenais organiskais elements humusvielu struktūrā. Pēc iegūtiem datiem oglekļa saturs svārstās robežās no 33,25 līdz 57,86% (3.1. tabula). Vislielākā koncentrācija ir novērota R paraugam – “*IHSS*” references paraugam, Pahokee kūdrai no Evergleida teritorijas – 57,86% , tās atbilst “*IHSS*” savienības mājas lapas dotiem datiem [33]. Vismazākais daudzums atrasts AD paraugā – Krievijas “*Greener*” HV produktam – 33,25% un AC – Krievijas “*Lignohumate*” HV produktam – 34,36%. Salīdzinot ar literatūras datiem, oglekļa daudzums HV paraugos no Krievijas, ASV, Īrijas un Itālijas dažādas izcelsmes (kūdras, lignīta, leonardīta) variē no 40 līdz 64% un Bulgārijas, Serbijas, Čehijas un Polijas HS paraugos dažādas izcelsmes oglekļa daudzums svārstās: no 35,8 līdz 44,7 % [28,32].

Ūdeņraža daudzums pētītos paraugos svārstās no 3,13 līdz 5,92 %. Vislielākā ūdeņraža koncentrācija ir N paraugam – Somijas “*Vapo*” organizācijas humusvielām – 5,92%. Taču vismazākais daudzums ir novērots F paraugam – “*Sigma Aldrich*” ražotām humusvielām – 3,13%, AD paraugam – Somijas “*Greener*” HV produktam – 3,21% un AC – Krievijas “*Lignohumate*” HV produktam – 3,23% (3.1. tabula). Ir redzama sakarība, ka ūdeņraža daudzums atšķiras pēc izcelsmes: HV no kūdras vidējas ūdeņraža daudzums ir 4,7%, no ogles - 3,4% , no augsnes – 4,9%. Salīdzinot ar literatūras datiem, ūdeņraža daudzums HV paraugos no Krievijas, ASV, Īrijas un Itālijas dažādas izcelsmes (kūdras, lignīta, leonardīta) variē no 3,2 līdz 5,6 %, iegūtie dati ir ticami [28].

HV produktos skābekļa daudzums svārstās no 36,1 līdz 63,1% (3.1. tabula). Skābekļa daudzuma pieaugums ir proporcionāls oglekļa daudzuma samazinājumam, tas liecina par organiskā materiāla transformāciju. Vislielākais skābekļa daudzums ir novērots AD un AC produktiem , kam attiecīgi ir mazāks oglekļa daudzums. Iegūtie dati sakrīt ar literatūras datiem [28,32].

Pelnu saturs liecina par paraugu piesārņojumu ar neorganiskām vielām. Tā kā humusvielas ir organiskas vielas, tām jāsaturs mazs metālu, metaloīdu un nemetālu daudzumu jeb neorganiskas vielas. Pelnu saturs HV paraugos variē no 0,4 līdz 35,2% (3.1. tabula). Vismazākais pelnu saturs ir LU izdalītajām AH paraugam jeb biohumusam/vermikopostom no Latvijas vides – 0,4% , L paraugam – no Latvijas ražotāja SIA “*Green OK*” izdalītām humīnskābēm – 0,4% un N paraugam – Somijas firmas “*Vapo*” izdalītām humīnskābēm - 0,9%. Var secināt, ka šie paraugi ir kvalitatīvi un patiešām sastāv no praktiski tikai humusvielām. Taču vislielākais pelnu satur atrasts piecos paraugos – B, C, F, AC – kas attiecīgi ir “*HuminTech*”, “*Amagro*”, “*Sigma Aldrich*”, “*Lignohumate*” rūpnieciski ražoti HV produkti un pelnu daudzums svārstās no 18,7 līdz 35,2%. Šie dati liecina, ka paraugi satur daudz piemaisījumu, piemēram, silikātus, smagos metālus, kas var pazemināt produkta īpašības/aktivitāti vai ierobežot tā izmantošanas iespējas.

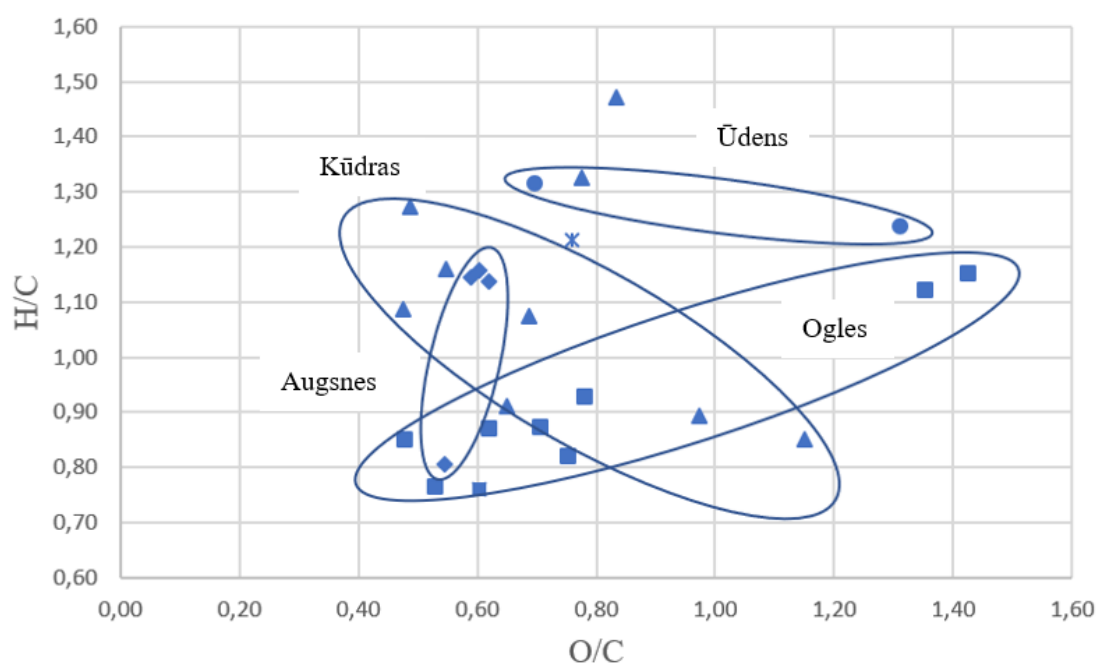
Humusvielu raksturošanai tika izmantotas elementsastāva attiecības (3.1. tabula) Attiecība H/C atomu attiecība tiek uzskatīta par aromātiskuma rādītāju [32]. Mūsu paraugu kopai ir šaurs diapazons, tas ir, no 0,76 līdz 1,47. Humīnskābes paraugam E, kas bija izdalītas Baltkrievijā no kūdras, aromātiskums ir viszemākais no visiem paraugiem. Visiem humusvielas paraugiem H/C attiecības vērtība ir augstāk nekā 1. Salīdzinot ar citiem pētījumiem, dati ir droši [32]. O / C atomu attiecība atspoguļo skābekli saturošo grupu (piemēram, karboksilskābes) daudzumu organiskajā materiālā [32]. Šī attiecība ir no 0,48 līdz 1,43. Humusvielas paraugam AD, kas bija izdalītas no Baltezera ir parāk augsts skābeli saturošo grupu.

3.1. tabula

Humusvielu elementsastāva vidējās vērtības (n = 2-4)

Paraugšs	N, %	C, %	H, %	O, %	Pelni, %	H/C	O/C
A	1,20	49,03	3,59	46,18	13,69	0,87	0,71
B	1,01	47,74	3,28	47,97	18,69	0,82	0,75
C	0,96	46,71	3,64	48,69	20,49	0,93	0,78
D	1,50	52,67	3,35	42,48	5,77	0,76	0,61
F	0,89	41,78	3,13	54,20	30,68	0,89	0,97
Q	3,31	50,89	3,71	42,09	2,71	0,87	0,62
E	3,62	44,92	4,99	46,47	5,86	1,32	0,78
G	2,31	48,71	4,39	44,59	8,17	1,07	0,69
H	3,82	43,01	5,31	47,86	9,27	1,47	0,84
J	3,05	53,06	5,16	38,73	1,38	1,16	0,55
K	1,43	55,67	3,57	39,33	8,65	0,76	0,53
L	1,51	57,09	5,20	36,20	0,39	1,09	0,48
N	2,54	55,46	5,92	36,08	0,89	1,27	0,49
P	1,06	50,89	3,89	44,16	1,76	0,91	0,65
R	1,05	57,86	4,13	36,96	1,43	0,85	0,48
M	3,80	45,48	4,62	46,10	9,78	1,21	0,76
O	3,80	53,54	3,61	39,05	1,37	0,80	0,55
AC	0,44	34,36	3,23	61,97	35,23	1,12	1,35
AE	2,12	48,00	5,30	44,58	9,27	1,32	0,70
AF	1,46	34,57	3,59	60,38	1,38	1,24	1,31
AG	3,94	50,00	4,77	41,29	8,65	1,14	0,62
AH	3,69	50,64	4,91	40,76	0,39	1,16	0,60
AJ	3,82	51,12	4,91	40,15	9,78	1,14	0,59
AD	0,41	33,25	3,21	63,13	4,53	1,15	1,43

Izmantojot Van Krevelena grafiku, var raksturot oglekļa bioķīmiskā cikla vielu pārvērtību raksturošanai. 3.1. attēla tika parādītas humīnskābju sastāva elementu attiecības H/C atkarībā no O/C attiecības. Pētījuma iegūtais attēls parāda humusvielu sadalījumu pēc tās izcelsmes (kūdras, augsnes, ogles un ūdens). Divas kūdras (E un H) paraugi izkrīt no kūdras izcelsmes diapazona, jo to aromātiskums ir zems salīdzinājuma ar pārējiem. Var spriest, ka humifikācijas process ir nepabeigts un paraugi ir pārāk jauni. Ogles izcelsmes paraugiem, kas veidojas 70 miljonu gadu, H/C attiecība ir zema, līdz ar ko aromātiskums ir augsts. H/C samazināšana ogles un kūdras izcelsmes humusvielās raksturo to molekulu dehidrogenizāciju jeb ūdeņraža atomu atšķelšanu, O/C attiecības paaugstināšana – dekarboksilēšanu. Pārāk augstas O/C elementu attiecības vērtības norāda uz humusvielu materiāla degradēšanu (AC un AG ogles humusvielas).



3.1. att. Van Krevelena grafiks, humīnskābju sastāva elementu attiecības H/C atkarībā no O/C attiecības (Kūdras (▲), ogles(◻), augsnes(◊), nogulumu(x), ūdens(●))

Fulvoskābes un humīnskābes ķīmiskais sastāvs ir līdzīgs, bet fulvoskābes sastāvā slāpekļa un oglekļa daudzums ir mazāks.

Pētītās fulvoskābes bija izdalītas no brūnoglēm, leonardīta un ūdens. Slāpekļa saturs svārstās no 0,60 līdz 4,69% (3.2. tabula). Pēc literatūras datiem, FS slāpekļa saturs variē no 1,1 līdz 2,3 % [34]. Iegūtie dati ir sakrītoši. Ir redzams, ka FS no brūnoglēm, leonardīta slāpekļa saturs ir trīs reizēs lielāks nekā ūdeņu FS. Tātad FS izcelsme spēlē būtisku lomu slāpekļa satura daudzumā jeb mēslošanas produkta kvalitātē.

Oglekļa koncentrācija variē no 31,7 līdz 50,8% (3.2. tabula). Var pamanīt, ka no ūdens paraugiem izdalītās FS oglekļa saturs ir gandrīz vienāds un var izsecināt, ka ūdens paraugu fulvoskābēm ir vienāda organiskā uzbūve.

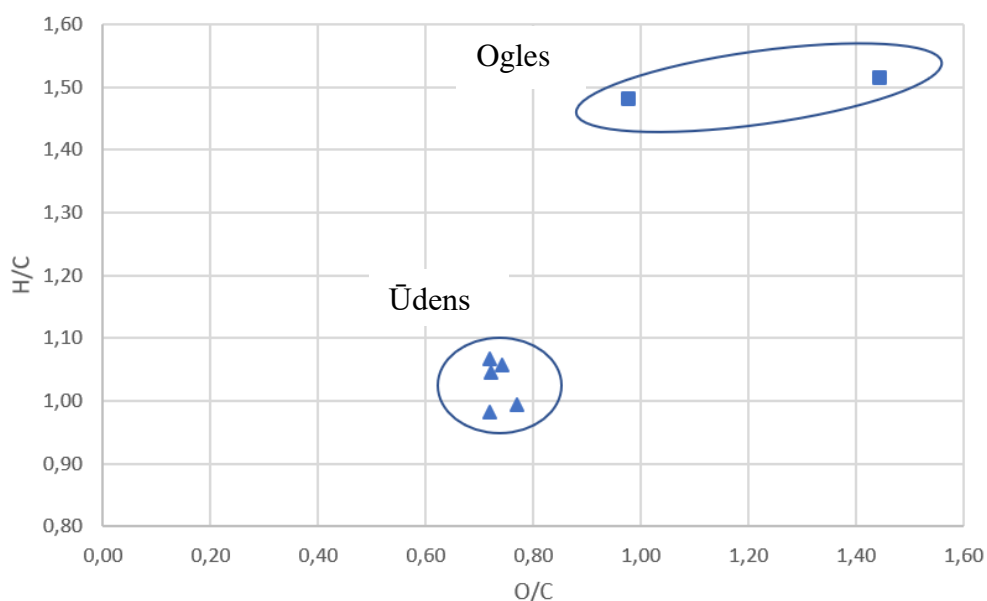
Ūdeņraža daudzums fulvoskābes produktos svārstās no 3,88 līdz 4,86% un skābekļa daudzums – no 42,4 līdz 61,0 %, kas sakrīt ar literatūru [34]. Ūdeņraža daudzums FS produktos gandrīz nemainās – tas nav atkarīgs no fulvoskābes izcelsmes.

Fulvoskābes raksturošanai tika izmantotas H/C un O/C elementu attiecības. Fulvoskābes H/C un O/C attiecības ir līdzīgas humīnskābēm un humusvielām. Izņemot U paraugam, kas ir fulvoskābe no Ķīnas. Tās H/C un O/C vērtības ir augstākas nekā visiem pētītajiem paraugiem (3.2. tabula). Tas liecina par paraugu lielo dehidrogenizāciju un dekarboksilēšanu.

3.2. tabula

Fulvoskābju elementsastāvs							
Nosaukums	N, %	C, %	H, %	O, %	Pelni, %	H/C	O/C
V	1,98	50,81	4,86	42,35	0,19	1,14	0,63
U	3,23	31,71	4,03	61,03	0,79	1,51	1,44
W	4,69	39,29	4,88	51,14	10,85	1,48	0,98
T	0,60	48,71	4,01	46,68	25,85	0,98	0,72
X	1,80	46,56	3,88	47,76	4,75	0,99	0,77
Y	1,17	47,53	4,21	47,09	0,81	1,06	0,74
Z	1,47	48,07	4,30	46,16	0,33	1,07	0,72
AA	0,83	48,34	4,24	46,59	0,77	1,05	0,72

3.2. attēlā var redzēt, ka ogles un ūdens fulvoskābes atšķiras elementu attiecībās un tika sadalīti grupās. No tas izriet, ka ogles izcelsmes fulvoskābēm ir zemāks aromātiskums nekā no ūdens izdalītam. Fulvoskābes no Meksikas, kas bija izdalītas no ogles, pēc attēla ir visaugstākais punkts, tās norāda ka paraugs ir degradējas/sadalījies. Pētījumā tika secināts, ka līdzīgām pēc izcelsmes humusvielām ir līdzīgs humusvielas materiāla sastāvs un attiecīgi, iespējams, molekulara masa.



3.2. att. Van Krevelena grafiks, fulvoskābju sastāva elementu attiecības H/C atkarībā no O/C attiecības (Ūdens (▲), ogles(□), kūdras (×))

Metālisko elementu saturs humusvielās

HV produkta izmantošanas efektivitāte ir arī atkarīga no mikroelementiem (magnijs, kālijs, dzelzs, kalcījs, u.c.). Tie var uzlabot augsnes sastāvu un palielināt ražu un kvalitāti vai otrādi. Daudzi ražotāji mēģina izvairīties no piesārņojošiem smagiem metāliem, attīrot produktu, lai palielinātu HV produkta aktivitāti.

Pētītiem paraugiem tika noteikts metālu sastāvs. Daži elementi pieder pie nepieciešamām neorganiskām barības vielām normālai augu darbībai – magnijs, dzelzs, molibdēns, kālijs, fosfors. Magnijs ir nepieciešams fosfātu metabolismā, augu elpošanā un vairāku fermentu sistēmu aktivizēšanā. Paaugstināts magnija saturs ir novērots U, J, E paraugiem, kas ir attiecīgi Ķīnas FS, Olaines HS un Baltkrievijas HV (3.4. tabula). Produkta izcelsme un ieguves veids neietekmē magniju koncentrāciju. Dzelzs daudzums visos paraugos vidēji svārstās ap 4000 µg/g. Paaugstināts molibdēna saturs tika konstatēts A, J, AD, AG paraugos, šos rūpnieciskus produktus labāk izmantot pākšaugiem mēslošanā. Paraugos N, AG,

J ir novērots augsts fosfora daudzums, kas liecina par parauga kvalitāti, jo fosfors ir augu galvenais enerģijas avots un piedalās svarīgākos bioķīmiskos procesos.

Gandrīz visi mikroelementi ir aktīvie katalizatori, kas paātrina dažādas bioķīmiskās reakcijas. Taču daži no tiem ir nepieciešami mazos daudzumos, lai stimulētu augu augšanu. To trūkums, pārmērība vai nelīdzsvarotība var izraisīt augu slimības. Tāpēc ir svarīgi novērtēt šo ķīmisko elementu nozīmi un daudzumu mēslošanas produktos. Pie tādiem metāliem pieder kobalts, varš, cinks, niķelis, mangāns, hroms. AD paraugā jeb Krievijas "Greener" humusvielās paaugstināts kobalta daudzums – 213,9 µg/g, kas ir divsimt reizēs lielāks nekā pārējiem paraugiem (3.3. tabula). Ir konstatēts, ka šim paraugam ir paaugstinātas bora, vara, mangāna, sēra un cinka koncentrācijās salīdzinājumā ar citiem paraugiem. Krievijas "Greener" HV produkts ir bīstams izmantošanai mēslošanā.

Bīstamas vidi piesārņojošas vielas ir kadmījs, arsēns, svins. Augsts arsēna daudzums ir novērots A, B, C un F paraugos (3.3., 3.5. tabula). Taču F paraugā jeb "Sigma Aldrich" HS produktā ir arī palielināts niķeļa un hroma, alumīnija saturs. Tādējādi, šos produktus nevar rekomendēt izmantot augsnes mēslošanā. Paaugstinātas svina masas koncentrācijas vērtības ir novērotas AJ un N paraugos – 80 un 38 µg/g, kad pārējiem paraugiem tās vērtība ir zem 5 µg/g (3.5. tabula). Tas liecina par produkta toksiskumu. Tas var izraisīt cilvēka organisma saindēšanu, izmantojot šo HV produktus kā augsnes mēslojumu. Turklāt N paraugam jeb Somijas "Vapo" organizācijas humusvielam ir paaugstinātas vara un cinka koncentrācijas, kas arī liecina par produkta toksiskumu. Paraugam W jeb Meksikas FS ir vislielākais kadmija koncentrācijas radītājs, kas 100 reizes lielāks nekā pārējiem. Paraugiem U un C, kas attiecīgi ir Ķīnas FS produkts un Čehijas "Amagro" HV produkts, ir arī augsts piesārņojošu smago metālu daudzums.. Izvērtējot 3.3., 3.4., 3.5. tabulas sniegtos datus visaugstākās Co, B, Cu, K, Mn, Na, S, Zn vērtības piemīt AC paraugam jeb Krievijas "Lignogumate" HV produktam, kas var radīt augsnes piesārņojumu. Pēc visiem radītājiem vislabākie mēslošanas produkti ir E un AG paraugi jeb Baltkrievijas ražotais HV produkts un augsnes komposta HV no Latvijas vides.

Pēc nātrija un kālija daudzuma var secināt par produkta veidu, vai tās ir īsta/ tīra humīnskābe/fulvoskābe vai humusvielu sāļi. Tā kā humīnskābes slikti vai vispār nešķīst ūdenī, augiem praktiski nav iespējams uzņemt tās dabiskos apstākļos. Daži ražotāji pārveido humīnskābes par amonija, kālija vai nātrija sāļiem, kas ir ūdenī šķīstoši. Tāpēc visas rūpnieciski ražotās humīnskābes un fulvoskābes pētījumā ir sāļu veidā un satur lielu kālija/ nātrija metālu daudzumu (3.4. tabula). Tā kā kālijs labi ietekmē uz augsnes un augu sistēmu, labāk izmantot kā ekstrahentu kāliju hidroksīdu rūpnieciskā ražošanā.

Neorganisko elementu saturs humusvielu paraugos - I
(alumīnijs, arsēns, bors, bārijs, berilijs, kalcijs, kadmījs, kobalts)

Paraugs	Al, µg/g	As, µg/g	B, µg/g	Ba, µg/g	Be, µg/g	Ca, µg/g	Cd, µg/g	Co, µg/g
A	16360	18	14	42	<0,02	309	0,46	3,9
B	31550	23	11	42	<0,02	197	0,38	4,1
C	31390	27	12	51	0,02	322	0,52	4,4
D	3461	<2	31	61	<0,02	1806	<0,15	2,3
E	1492	1,3	14	2,6	<0,04	10384	<0,17	0,8
F	33440	26,5	24	49	4,01	9176	<0,17	12
G	762	0,7	10	<0,4	<0,04	1709	<0,17	0,7
H	392	1,7	6	1,9	<0,04	822	<0,17	0,3
J	11090	5,5	27	<0,4	<0,04	162	<0,17	6,3
K	7140	2,2	65	4,3	<0,04	1777	<0,17	2,2
L	148	<1,6	9	<0,4	<0,02	<6	0,15	2,5
M	158	<1,6	3	<0,4	<0,02	10	<0,14	1,3
N	3850	3	<6	21,9	0,03	229	<0,15	2,4
O	16	3,1	23	0,4	<0,02	<6	0,49	8,1
Q	69	3,3	7	4,5	<0,02	511	0,14	1,0
R	2270	<1,6	24	40	<0,02	3155	0,29	0,6
U	882	<1,4	108	19	<0,04	19848	<0,18	0,6
V	40	1,4	80	<0,6	<0,04	<0,5	<0,18	<0,2
W	17	<1,6	343	<0,4	<0,02	<6	28,50	0,3
X	175	<1,6	47	5,9	0,06	2280	0,63	2,6
AA	86	<4,8	227	<1,2	<0,06	<20	<0,42	0,5
AC	10	<1,6	997	0,9	<0,02	1099	<0,14	571
AD	<1	<1,4	462	<0,6	<0,04	150	<0,18	214
AE	260	3,5	61	159	0,05	10	<0,18	3,4
AF	10790	2,7	23	153	0,16	109	<0,18	3,1
AG	1310	1,4	<9	7,3	<0,04	215	<0,18	2,8
AH	729	1,6	<9	5,3	<0,04	<0,5	<0,18	1,8
AJ	1190	1,5	<9	111	<0,04	<0,5	<0,18	5,9

Neorganisko elementu saturs humusvielu paraugos – II
(hroms, varš, dzelzs, kālijs, magnijs, mangāns, molibdēns, nātrijs, niķelis)

Paraugs	Cr, µg/g	Cu, µg/g	Fe, µg/g	K, µg/g	Mg, µg/g	Mn, µg/g	Mo, µg/g	Na, µg/g	Ni, µg/g
A	34	17	8570	10000	439	6,3	9,4	1080	17
B	51	31	7440	2670	448	7,3	<0,3	78	21
C	44	21	7350	3810	562	9,0	<0,3	69	20
D	6,4	2,7	3500	8500	210	18	0,4	203	7,1
E	6,9	2,5	8400	12050	1390	88	<0,3	189	3,6
F	51	38	11630	3020	1270	22	<0,3	25160	45
G	5,2	5,1	1230	404	136	6,9	1,4	28200	1,8
H	5,8	3,3	3510	120	54	3,9	2,1	2810	3,8
J	14	54	4990	3630	1500	19	31	2730	11
K	3,8	5,4	3340	6470	422	2,7	2,3	14500	19
L	4,6	10	91	876	<0,5	4,3	<0,4	261	4,0
M	2,0	7,6	94	753	<0,5	2,8	<0,4	189	1,6
N	21	665	3890	3540	20	8,0	0,5	33	19
O	26	295	915	658	<0,5	2,3	4,9	187	12
Q	4,7	21	2950	4030	<0,5	<0,1	24	151	17
R	52	18	1570	60	22	5,4	54	2140	34
U	0,6	0,9	792	27220	6750	37	0,8	21500	0,6
V	<0,6	<0,6	59	706	57	<0,1	0,2	478	<0,3
W	7,2	1,4	121	296	<0,5	1,4	8,1	28970	5,5
X	4,9	110	1710	287	336	14	51	12820	17
AA	2,5	17	35	105	<1,5	<0,3	5,8	1150	1,7
AC	<0,4	729	66	102200	131	673	19	43570	2,0
AD	<0,6	298	9	40610	16	240	19	16410	<0,3
AE	0,8	30	2320	726	1	3,1	2,1	4700	5,3
AF	12	31	7860	3150	1200	37	0,6	3920	6,6
AG	1,1	25	1040	2660	126	4,6	16	16	2,5
AH	0,7	21	489	1450	28	1,5	7,8	<11	0,5
AJ	20	201	1000	1470	27	0,6	7,7	<11	2,9

Neorganisko elementu saturs humusvielu paraugos - III
(fosfors, varš, dzelzs, kālijs, magnijs, mangāns, molibdēns, nātrijs, niķelis)

Paraugs	P, µg/g	Pb, µg/g	S, µg/g	Se, µg/g	Si, µg/g	Sr, µg/g	V, µg/g	Zn, µg/g
A	91	3,7	4020	<3	158	26	26	6,0
B	107	<1	3760	<3	115	25	45	13
C	108	<1	3520	<3	80	28	42	12
D	16	4,2	4660	<3	300	24	5,6	4,4
E	227	0,9	1460	<3	860	18	<0,7	<0,1
F	133	2,5	3640	<3	210	68	<0,7	<0,1
G	297	3,4	2730	<3	697	7,1	<0,7	<0,1
H	333	3,7	2880	<3	371	3,3	<0,7	<0,1
J	518	4,7	13520	5	438	5,3	<0,7	<0,1
K	46	2,3	2750	<3	477	18	<0,7	<0,1
L	526	<0,9	4630	<2	204	0,3	<0,7	6,8
M	263	<0,9	4730	<2	93	0,4	0,9	7,6
N	2070	37,9	2040	<3	168	2,2	12	26
O	1970	16,2	3560	8	55	0,5	1,6	90
Q	256	3,3	5570	2	24	12	1,3	146
R	30	1,7	5710	<2	268	39	1,4	5,2
U	<2	1,0	11370	<2	117	196	1,7	1
V	<2	<1	1470	<2	46	2	0,5	<0,1
W	790	2,0	72100	<2	83	0,5	<0,7	11
X	723	3,2	10780	9	784	7,1	9,4	50
AA	721	1,9	8350	<6	1939	<0,3	0,8	13
AC	561	<0,9	52850	<2	172	7,8	<0,7	862
AD	38	<1	28500	<2	32	2,2	<0,5	284
AE	7	4,3	10520	<2	229	2,2	5,8	5,6
AF	189	6,1	5130	<2	33	7,5	17	14
AG	641	2,4	5690	2	37	1,3	5,2	13
AH	294	<1	5260	<2	40	<0,1	3,6	6,5
AJ	477	80	4570	3	81	1,4	3,5	25

3.2. Organiska oglekļa daudzums humusvielās

Tā kā organiskais ogleklis ir svarīgs auglības faktors, tika noteikts tā daudzums humusvielas paraugos. Pēc iegūtiem datiem (3.6. tabula) tika novērots, ka humīnskābes paraugiem ir lielāks organiska oglekļa daudzums nekā fulvoskābes un humusvielas paraugiem. Tā daudzums svārstās plašā intervālā no 26,0 līdz 213,8 mg/g (3.6. tabula). Tikai diviem HS paraugiem (E, H) ir salīdzinoši zems organiskā oglekļa daudzums, kas ir 5 reizēs mazāks nekā vidēja HS organiskā oglekļa vērtība. Var spriest, ka E un H paraugi nav kvalitatīvi HS produkti. Visaugstākās vērtības rāda F un G paraugi, kas attiecīgi ir “*Sigma Aldrich*” un RTU HS produkts. Tas liecina par produkta efektivitāti mēslošanā.

Šodien, daudzi HV mēslošanas produktu ražotāji neievēro produkta tīrību dažādu iemeslu dēļ. 3.6. tabulā sniegti dati par humusvielu sastāvu. Var izsecināt, ka visi HS produkti nav tīri un vēl joprojām ir humusvielu sāļi, jo pilnībā atbrīvojoties no tiem ļoti grūti vai pat neiespējams. Vislielāko fulvoskābes piemaisījumu (83,1%) ir atrasts L paraugā jeb Latvijas “*Green OK*” produktā (3.6. tabula). Izlabot HS produkta tīrību var ar šādu darbību secību: 1) izšķīdināšana 2% KOH šķīdumā; 2) nogulsnešana ar 6M HCl; 3) 1. un 2. soļu atkārtošana 4) TOC analīzes veikšana un izvērtēšana. Turklāt, vistīrākais HS produkts ir N paraugs jeb Somijas “*Vapo*” firmas produkts, jo sastāv no 77,3% humīnskābes.

Fulvoskābes organiska oglekļa daudzums variē no 31,1 līdz 113,6 mg/g. Ķīnas (U) un Meksikas (W) FS produktiem ir vismazākais organiska oglekļa saturs – 31,1 mg/g (3.6. tabula). Tas norāda uz zemas kvalitātes produktiem. Taču visaugstākais organiskā oglekļa daudzums ir atrasts no Nemūna upes (Z) un Svirja upes (AB) izdalītās fulvoskābēs. Var secināt, ka saites starp humusvielas izcelsmi, avotu un tās organiskā oglekļa satura nav.

Fulvoskābes ražošana un attīrīšana prasa daudz izmaksu, tāpēc maz mēslošanas ražotāju tās interesē. Skatoties uz FS produktu tīrību, visatbilstošie ir Somijas “*Vapo*” FS produkts (V) un no Narva upes izdalītas FS (Y), kas gandrīz sastāv no 100% fulvoskābes (3.6. tabula). Ražotāji nodrošināja augstas kvalitātes FS produktus, kas atbilst “norādītajam etiķetes nosaukumam”.

Humusvielu paraugos tika novērots vismazākais oglekļa saturs, salīdzinot ar FS un HS. Tās daudzums svārstās no 27,7 līdz 63,7 mg/g (3.6. tabula). Izmantojot Krievijas “*Lignohumate*” HV produktu (AC) mēslošanā, mēs nodrošināsim augsnes organiska oglekļa piesātinātību.

Nosakot humīnskābju un fulvoskābju daudzumu petītājos humusvielu paraugos pēc TOC analīzi, var spriest par mēslošanas produkta ražošanu izdevīgumu. Humusvielās AG, AH, AJ, kas bija izdalītas no dažādu veida Latvijas kompostiem, augsts humīnskābes saturs (>89 %). Šos mēslojumus būs izdevīgi izmantot HS produkta ražošanā.

Humīnskābju un fulvoskābju daudzums petītājos humusvielu paraugos

Paraugs	TOC, mg/g	W _{FA} , TOC, %	W _{HA} , TOC, %	Paraugs	TOC, mg/g	W _{FA} , TOC, %	W _{HA} , TOC, %
A	152,0	73,0	27,0	S	98,6	67,9	32,1
B	188,2	46,1	53,9	T	43,6	75,6	24,4
C	169,6	77,0	23,0	U	31,1	89,3	10,7
D	105,3	78,9	21,1	V	50,3	95,4	4,6
E	37,4	54,5	45,5	W	31,1	92,9	7,1
F	201,2	41,6	58,4	X	40,9	57,0	43,0
G	213,8	36,0	64,0	Y	69,2	94,9	5,1
H	26,0	36,9	63,1	Z	113,6	58,2	41,8
J	167,5	41,8	58,2	AA	57,1	69,6	30,4
K	132,4	50,4	49,6	AB	108,5	58,8	41,2
L	136,4	83,1	16,9	AC	63,7	60,2	39,8
M	125,8	43,5	56,5	AD	34,0	79,1	20,9
N	118,3	22,7	77,3	AE	44,3	34,5	65,5
O	146,4	44,6	55,4	AF	27,7	24,8	75,2
P	108,0	81,8	18,2	AG	45,9	10,9	89,1
R	119,2	31,5	68,5	AH	55,1	7,4	92,6
Q	120,8	32,7	67,3	AJ	46,9	7,9	92,1

3.3. Humusvielas absorbcijas un emisijas spektri.

Pētītajiem humusvielas produktiem tika uzņemti UV-Vis, FT-IR un EEM spektri. Pateicoties tiem, var uzzināt par HV produkta dabu, struktūru, salīdzināt kondensācijas, humifikācijas un degradācijas pakāpi.

3.3.1. Humusvielu UV-Vis spektri

Vispirms, pētīto paraugu šķidrums tika uzņemti UV-Vis spektri un iegūti absorbcijas koeficienti. Humusvielu UV-Vis spektriem, pieaugot viļņu garumam, samazinās UV absorbcija (3.3, 3.4, 3.5. att.). Elektromagnētiskais starojums ierosina elektronu pārejas uz augstākas enerģijas orbitālēm organiskajās molekulās. Jo lielāka atšķirība starp enerģijas līmeņiem, jo mazāka UV starojuma viļņa garums tiek absorbēts. Humīnskābju šķīdumu absorbcijas ir augstākas nekā fulvoskābēm, tās liecina par augstāku aromātisko savienojumu saturu HS molekulās. Dažādas izcelsmes HS UV-Vis spektru atšķirības, norāda uz iespējami atšķirīgiem transformācijas procesiem organiskās struktūrās.

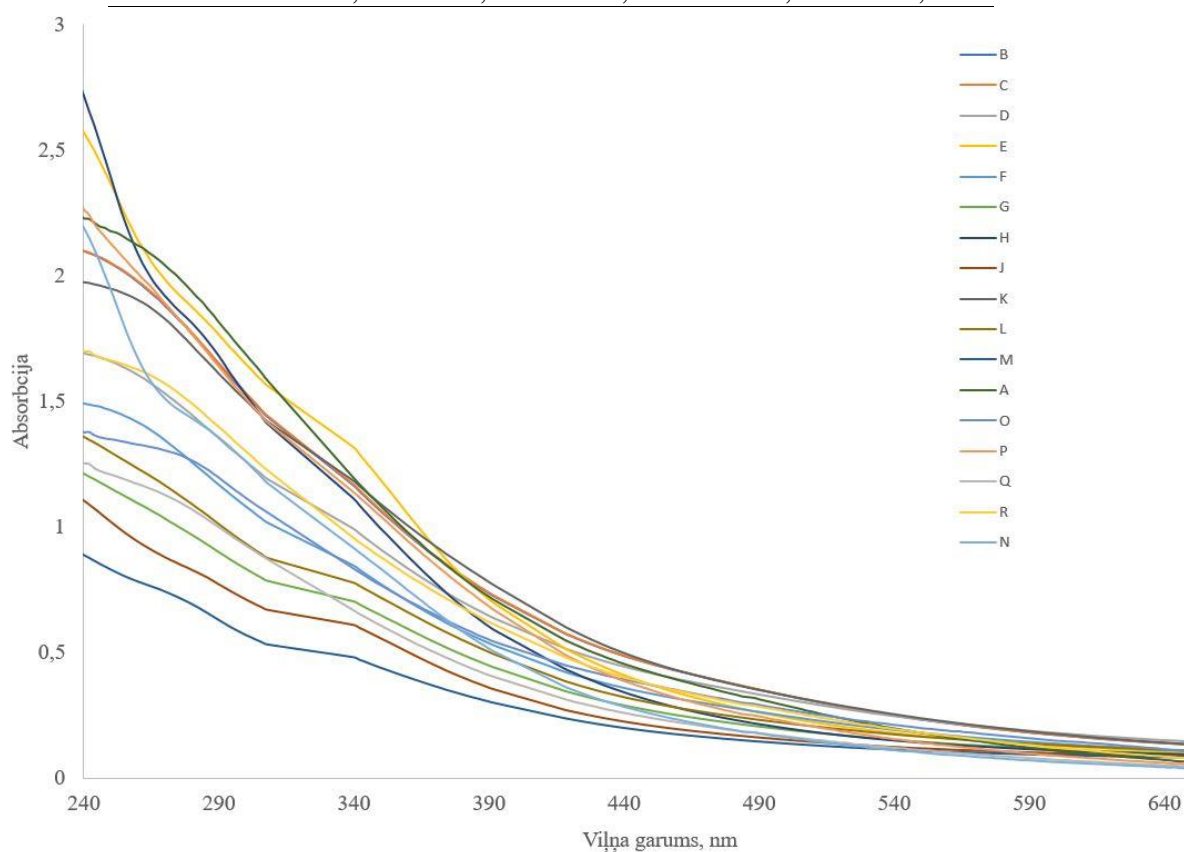
UV-Vis spektru interpretāciju izmanto sakarību attēlotas spektros. Sniegtie dati 3.7. tabulā rāda atšķirīgas E4/E6 vērtības (absorbcija pie 465 nm un 665 nm), kas liecina par humusvielu molekulāro masu, kondensācijas pakāpi un uzturēšanu laiku vidē. Humīnskābēm ar augstu molekulmasu ($m.m. > 30\ 000$) ir zemākas E4/E6 vērtības. Paraugiem R,O,Q,D ir zemi E4/E6 rādītāji, kas svārstās no 3,64 līdz 5,57 – tas liecina par HV produkta augstu molekulāro masu (3.7. tabula). Taču E4/E6 augstākās attiecības liecina par humusvielu mazu molekulāro masu ($m.m. > 15\ 000$), kam piemīt E,G,H,J,M kūdras izcelsmes humusvielām, un tās attiecības svārstās 11,03 - 16,35 robežās (3.7. tabula). Var atzīmēt, ka vislielākā attiecība ir M paraugam jeb HV no sapropēļa, kas veidojas pirms kūdras, un, kur humifikācijas/polimerizācijas process vēl ir nepabeigts. Var pamanīt savstarpējo korelāciju starp attiecībām – E4/E6 un E280/E664.

Turklāt attiecības E2/E3 (absorbcija pie 250 nm un 365 nm) un $\Delta\log K$ (logaritms no 400 un 600 nm attiecības) atspoguļo aromātiskuma pakāpi, fenolu un hinonu grupu degradāciju humīnskābju struktūrā, jo zemākas vērtības, jo lielāka aromātiskuma pakāpe un molekulārā masa. Aprēķinātais $\log K$ koeficients svārstās robežās no 0,51 līdz 0,87, kas atbilst literatūras datiem [32]. Vislielākais $\log K$ koeficients pieder P paraugam jeb IHSS HS paraugam, kas bija izdalīts no Paines salas purva, var secināt, ka produktā ir zems aromātisko struktūru saturs un līdz ar to maza molekulārā masa (3.7. tabula). Var pamanīt savstarpējo korelāciju starp attiecībām – E2/E3, E270/E400, un $\log K$.

Visaugstākās vērtības pēc visām attiecībām pieder E, H, J, paraugiem, kas raksturo tos, kā zemas kvalitātes HV produktus.

Humusvielu šķīdumu absorbcijas attiecības UV-Vis spektros un $\Delta\log K$

Paraugs	E2/E3	E4/E6	E270/400	E280/664	logK
A	2,36	6,80	2,88	34,04	0,81
B	2,21	7,50	2,79	31,78	0,59
C	2,21	7,51	2,79	31,82	0,59
D	2,07	5,57	2,57	20,84	0,52
E	2,40	11,27	3,13	64,45	0,69
F	2,17	8,93	2,73	36,02	0,55
G	2,03	11,03	2,52	43,34	0,55
H	2,88	13,15	3,57	88,12	0,68
J	2,14	12,83	2,70	55,41	0,51
K	2,02	7,36	2,56	30,23	0,61
L	2,05	7,99	2,54	31,66	0,54
M	2,16	16,35	2,65	65,89	0,48
O	2,00	3,64	2,40	13,05	0,56
P	2,40	6,55	2,83	36,88	0,87
Q	2,32	5,29	2,79	24,36	0,74
R	2,16	4,93	2,57	21,03	0,70
N	2,78	6,82	3,00	43,45	0,90



3.3. att. Humīnskābju UV-Vis spektri

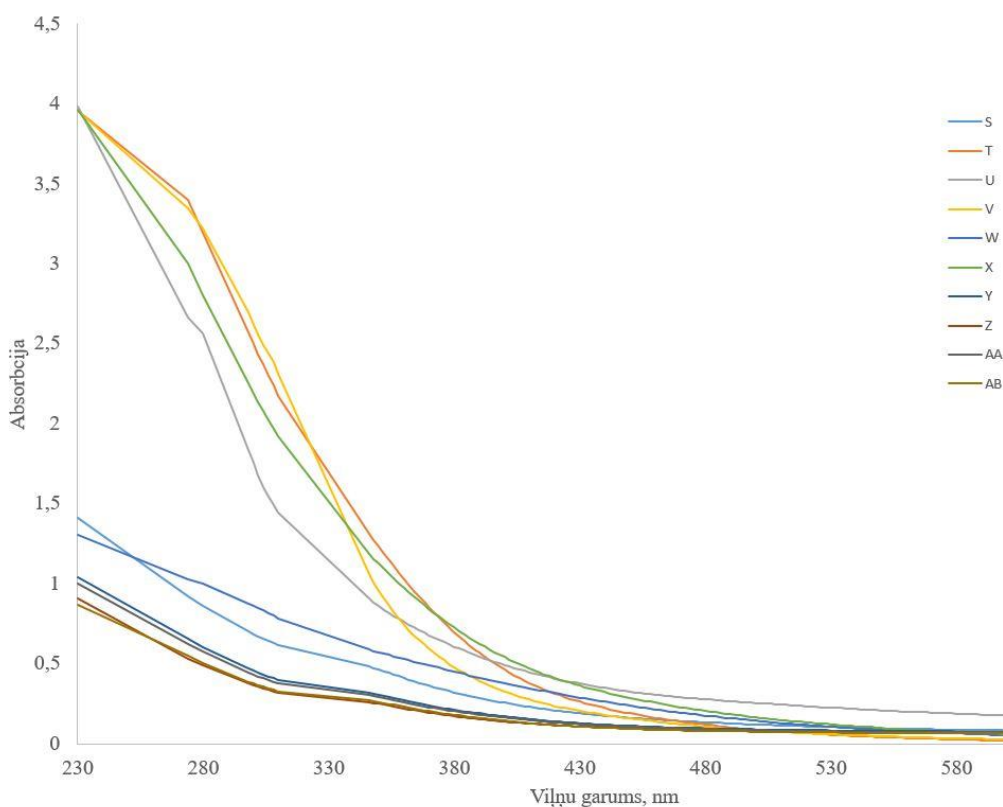
Fulvoskābes paraugu absorbciju attiecības

E2/E3 vērtības ir lielākas FS nekā HS paraugiem, kas apliecina FS molekulas mazāku molekulāro masu nekā HS molekulām. Vismazākā molekulāra masa ir V paraugam, kam E2/E3 vērtības ir 5,62, taču vislielāka molekulāra masa – W paraugam, kas ir Meksikas izcelsmes fulvoskābe (3.8. tabula). Meksikas FS E2/E3 attiecība ir 2,31, kas vairāk raksturīga humīnskābes molekulām. Humīnskābes parasti ir aromātiskākas un hidrofobākas nekā fulvoskābes, to arī apliecina iegūtie dati – HS E280/E400 attiecības, kas korelē ar E4/E6 un ir zemākas nekā FS molekulām.

3.8. tabula

Fulvoskābju šķīdumu absorbcijas attiecības UV-Vis spektros un $\Delta\log K$

Paraugs	E2/E3	E270/400	E280/472	logK
S	3,06	3,55	6,11	0,49
T	3,99	7,24	23,49	1,34
U	4,67	5,33	8,88	0,44
V	5,62	10,05	26,84	1,07
W	2,31	2,67	5,25	0,85
X	3,90	5,46	12,45	0,94
Y	3,39	3,79	6,07	0,35
Z	3,51	3,74	5,59	0,29
AA	3,39	3,73	6,07	0,36
AB	3,31	3,74	6,01	0,35



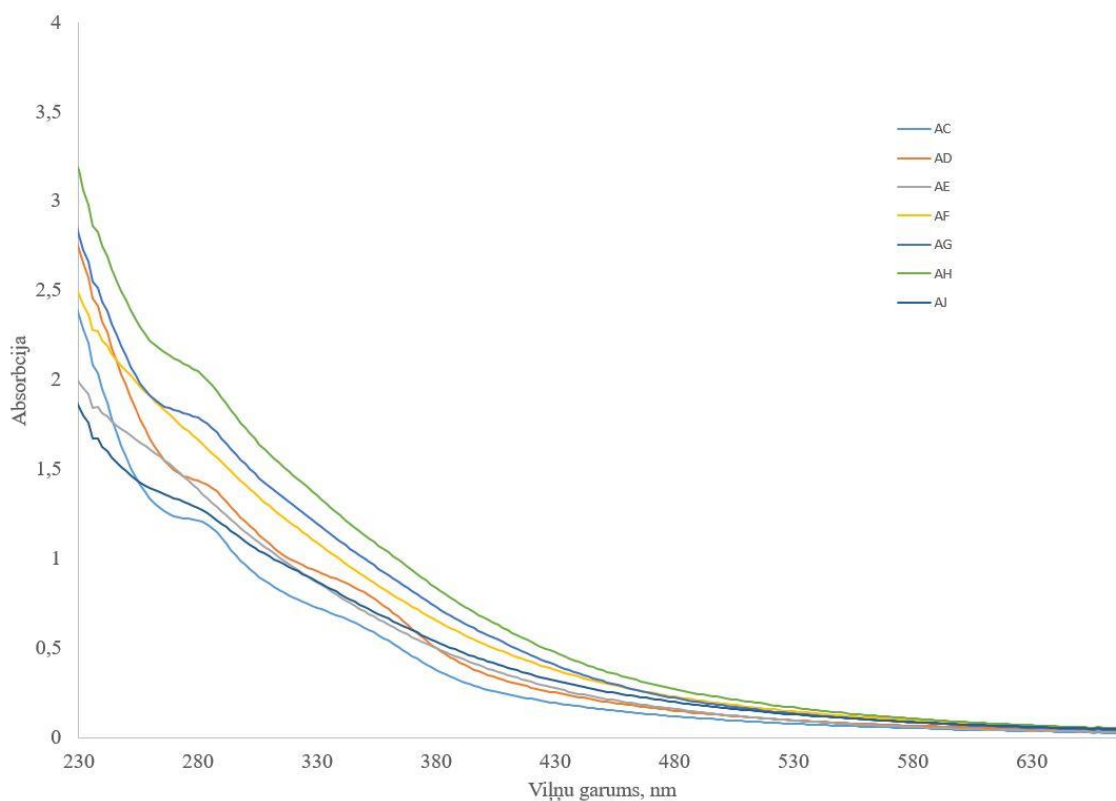
3.4. att. Fulvoskābju UV-Vis spektri

Humusvielas absorbcijas E2/E3 attiecības ir nedaudz augstākas nekā humīnskābes molekulas un zemākas nekā fulvoskābes molekulās. No kā izriet, ka humusvielas molekulāra masa, kas sastāv gan no fulvoskābes, gan no humīnskābes, ir mazāka nekā humīnskābes molekulāra masa. E2/E3 humusvielas absorbcijas attiecības svārstās: no 2,39 līdz 3,19 (3.9. tabula). Vislielākā molekulāra masa (viszemākās vērtības) piemīt AG paraugam, kas bija izdalītas no Latvijas augsnes. AG parauga E2/E3 absorbcijas attiecība ir līdzīga humīnskābes paraugiem, var spriest, ka tās struktūras ir arī līdzīgas. Taču, AC paraugam, kas bija izdalītas no ogles ir augsts fulvoskābes saturs un liela aromātiskuma pakāpe pēc E2/E3 absorbcijas attiecībām (3.9. tabula). E4/E6 humusvielas absorbcijas attiecības norāda uz zemāku kondensācijas pakāpi nekā humīnskābēm, kas liecina par zemāku konjugētu divkāršo saišu un aromātisko struktūru attīstību nekā humīnskābēm.

3.9. tabula

Humusvielu šķīdumu absorbcijas attiecības UV-Vis spektros un $\Delta\log K$

Paraugs	E2/E3	E4/E6	E270/400	E280/664	logK
AC	3,19	5,11	4,52	46,69	0,78
AD	3,01	5,08	4,17	41,05	0,79
AE	2,90	6,30	3,82	46,27	0,91
AF	2,68	4,94	3,39	32,71	0,81
AG	2,49	6,54	3,13	42,60	0,92
AH	2,50	6,31	3,16	40,20	0,88
AJ	2,39	5,00	3,09	27,93	0,77



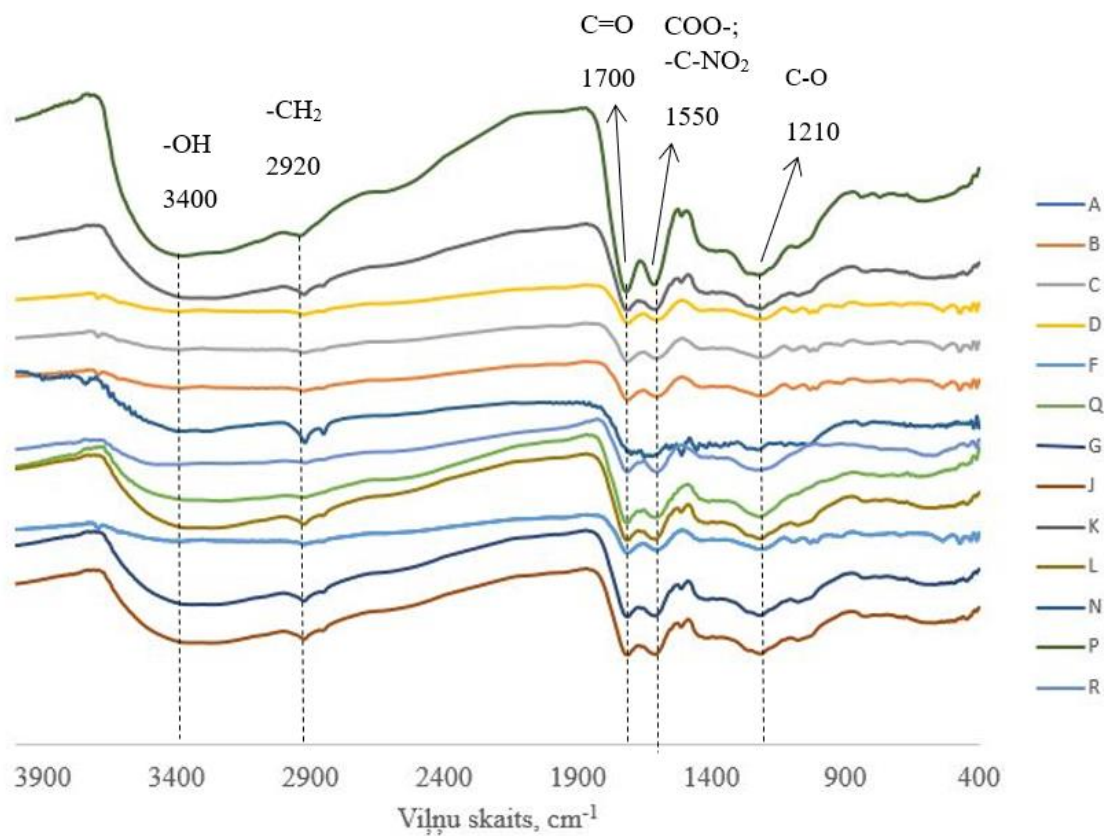
3.5. att. Humusvielu UV-Vis spektri

3.3.2. Infrasarkanie spektri

Tika uzņemti Furjē transformācijas infrasarkanie spektri 400 – 4000 cm^{-1} intervālā. Šie spektri dot priekšstatu par humusvielas struktūru. Raksturošie FT-IR humusvielu spektri parāda pārklājošās joslas, kas rodas tā kompleksā organisko molekulu maisījuma rezultātā jeb norāda uz struktūrā esošo funkcionālo grupu daudzveidību.

Humīnskābes

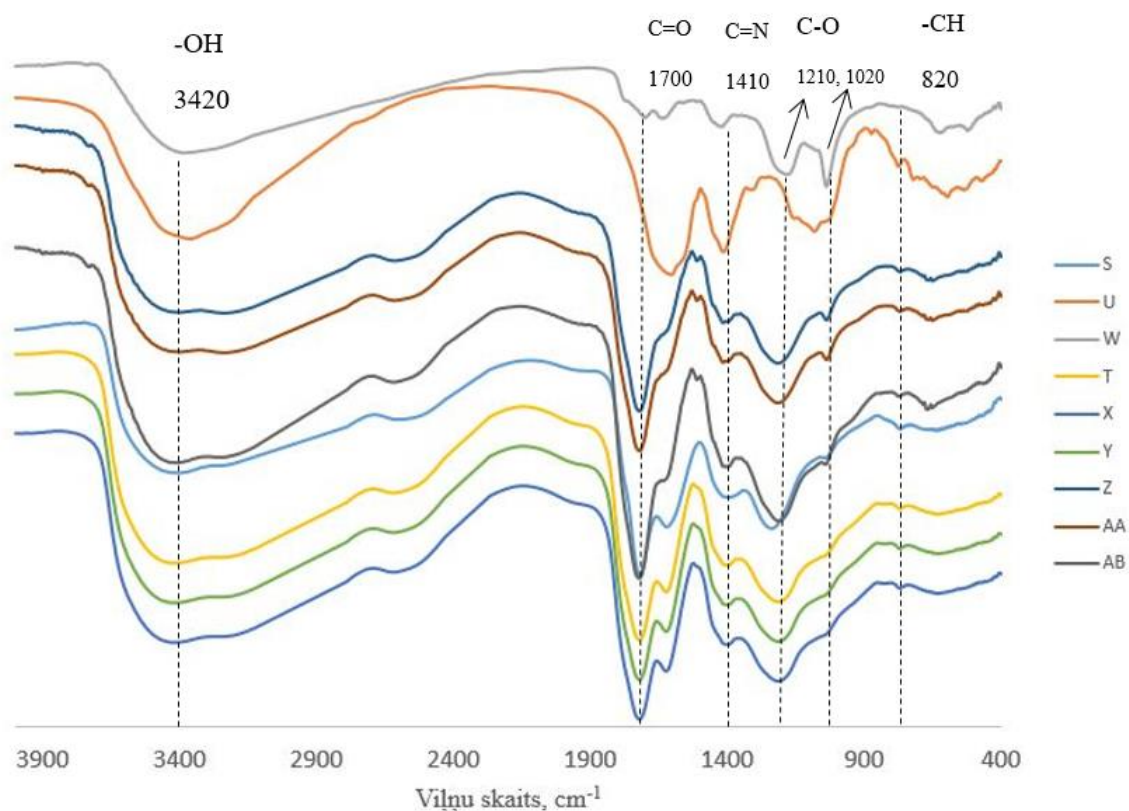
Visos HS paraugos ir skaidri redzamas galvenās humusvielu funkcionālas grupas (3.6. att.). Spektra reģionā plecs no 3600 cm^{-1} līdz 2300 cm^{-1} norāda uz ūdeņraža atoma valences svārstībām, kas saistīti, galvenokārt, pie skābekļa atoma, veidojot –OH funkcionālu grupu un, nelielo ietekmi uz plecu platumu/laukumu veido ūdeņraža saite ar C, N un S atomiem. Salīdzinoši augsts –OH grupas saturs ir konstatēts P paraugam jeb IHSS HS paraugam, kas bija izdalīts no Paines salas purva. Pārējie paraugi satur šo joslu ar zemāku intensitāti. Blakus novietotās tajā pašā spektrālajā zonā ir absorbcijas joslas pie 2920 cm^{-1} , kas atbilst alifātiskajām C-H stiepšanās svārstībām. Ļoti izteikta šī joslas absorbcija pieder G paraugam jeb RTU HV produktam. Diapazonā no 1750 cm^{-1} līdz 1500 cm^{-1} ir divi maksimumi – pie 1700 cm^{-1} un pie 1550 cm^{-1} . Smaile pie 1700 cm^{-1} liecina par karbonilgrupas valences svārstībām, kas raksturīgi ketoniem, aldehīdiem, karboksilskābēm, esteriem (laktoni) un amīdiem (laktami). Attiecīgi smaile pie 1550 cm^{-1} atbilst dubultsaišu valences svārstībām – C=C (olefīnos un aromatiskos savienojumos), C=N, -N=O, -NO₂, C=NR₂. Plaša absorbcijas josla 1300 – 1000 cm^{-1} raksturo C-O (spirti, ēteri, acetāli, ketāli, esterī) saišu deformācijas un valences svārstību, ka arī C-N (amīni), C=S (tioni), P=O saišu valences svārstību. IHSS humīnskābes paraugu O, Q, R spektri atbilst IHSS savienības mājas lapas dotiem spektriem [30].



3.6. att. Humīnskābju Furjē transformācijas infrasarkanie spektri

Fulvoskābes

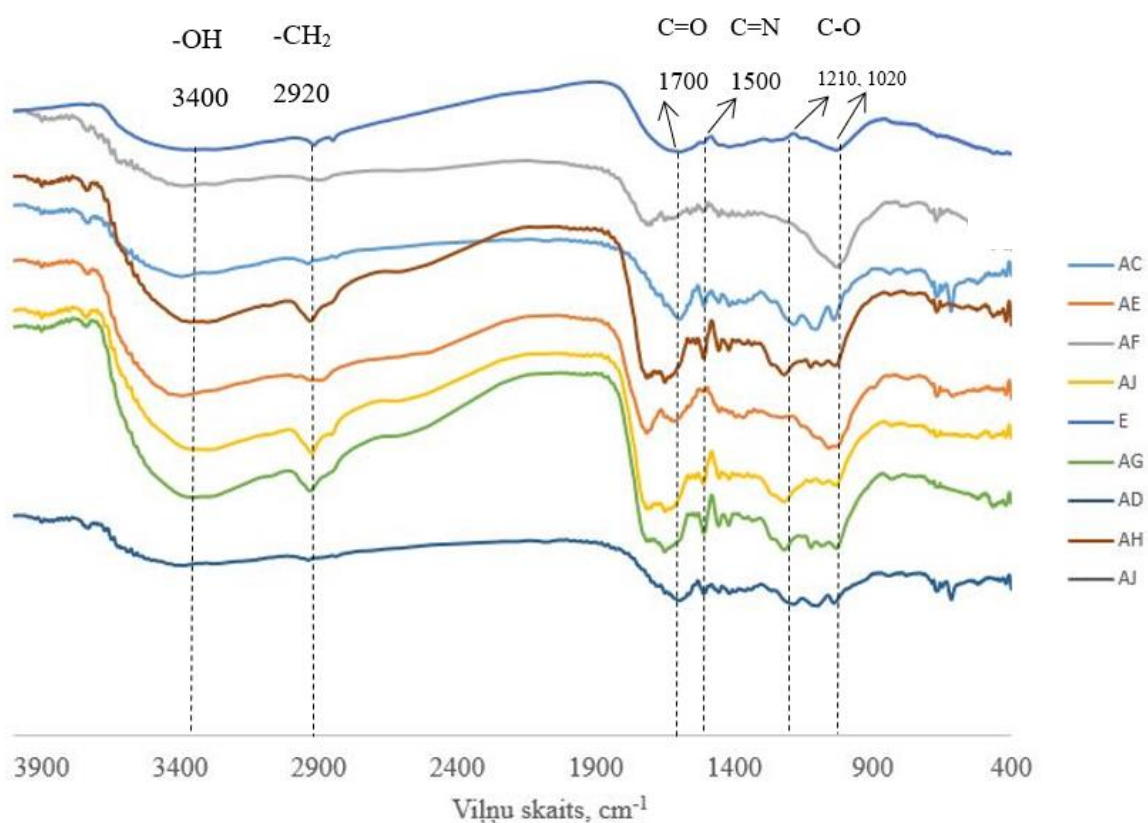
Iegūtais FS spektros (3.7. att.) var pamanīt platāku absorbcijas joslu pie 3400 cm^{-1} un lielāku absorbcijas maksimumu pie 1700 cm^{-1} salīdzinājumā ar HS spektriem. Tās norāda uz lielāku funkcionālas grupas saturu FS molekulā. Kā arī ir novērots liels absorbcijas plecs pie 1410 cm^{-1} , kurš bija slikti izteikts HS spektros, un, kas liecina par C=N saišu amīdos valences svārstībām. Divi absorbcijas maksimumi tika konstatēti pie 1210 cm^{-1} un 1020 cm^{-1} viļņa skaitļa, kas norāda uz C-O saišu valences svārstībām polisaharīdos, karboksilgrupās, arilēteros, fenolos. *IHSS* fulvoskābes paraugu S,T spektri atbilst *IHSS* savienības mājas lapas dotiem spektriem [30]. Infrasarkanie spektri ir līdzīgi augsnes polisaharīdu infrasarkanajiem spektriem [22]. Pēc spektriem var secināt, ka fulvoskābes un humīnskābes molekulas uzbūves ir līdzīgas, taču atšķirība ir pamanāma to funkcionālo grupu daudzumā/intensitātē. Produkta izcelsmes veids un atrašanas vieta nespēlē būtisku lomu humusvielu galveno funkcionālo grupu piederībā.



3.7. att. Fulvoskābju Furjē transformācijas infrasarkanie spektri

Humusvielas

Tā kā humusviela sastāv no humīnskābes un fulvoskābes, to uzbūves sakrīt. To apliecina arī iegūtie Furjē transformācijas infrasarkanie spektri (3.8. att.). Paraugiem AC, AD, AF, absorbcijas maksimums pie 2920 cm^{-1} pazūd, kas atkal “runā” par ražotāju produkta kvalitāti. No Latvijas augsnes izdalītām humusvielām (AG, AH, AJ) ir līdzīgi absorbcijas maksimumi, kas norāda uz vienādu HV molekulu struktūru. Var pamanīt $1210 - 1020\text{ cm}^{-1}$ absorbcijas joslā, kas parāda C-O saišu valences svārstību, paraugam ir atšķirīgas vibrācijas intensitātes. Tās norāda uz C-O saišu nevienlīdzīgu izkārtojumu humusvielas struktūrā.



3.8. att. Humusvielu Furjē transformācijas infrasarkanie spektri

3.3.3. Fluorescences EEM spektri.

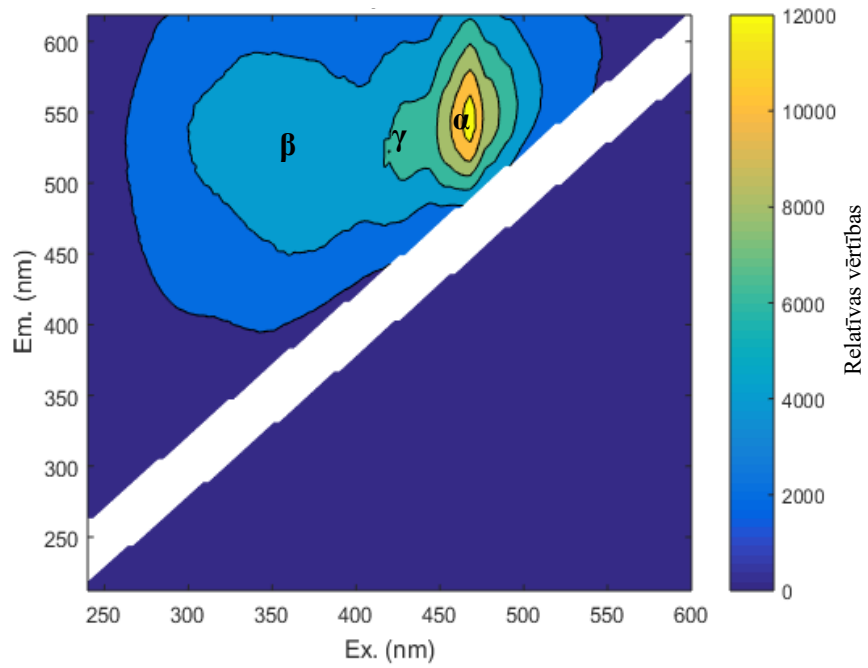
EEM spektri sniedz informāciju par humusvielas fluorescences relatīvo intensitāti pie dažādiem ierosināšanas-emisijas viļņu garumiem. Tie ļauj atšķirt selektīvu un jutīgu izšķīdušās organisko vielu – humīnskābes, fulvoskābes, olbaltumvielu (triptofāna un tirozīna) klātbūtni pētāmajā paraugā, ka arī noteikt tās relatīvu daudzumu salīdzinājumā ar pārējām frakcijām.

Darbā tiek uzņemti 35 EEM spektri, kas raksturo produktu sastāvu. Dažos gadījumos HV produkts neatbilst uz etiķetes norādītajam nosaukumam. Darbā tiek apskatīti trīs gadījumi – HS, FS, HV produktus, kur salīdzina frakcijas klātbūtnes esošos paraugos jeb produkta kvalitāti.

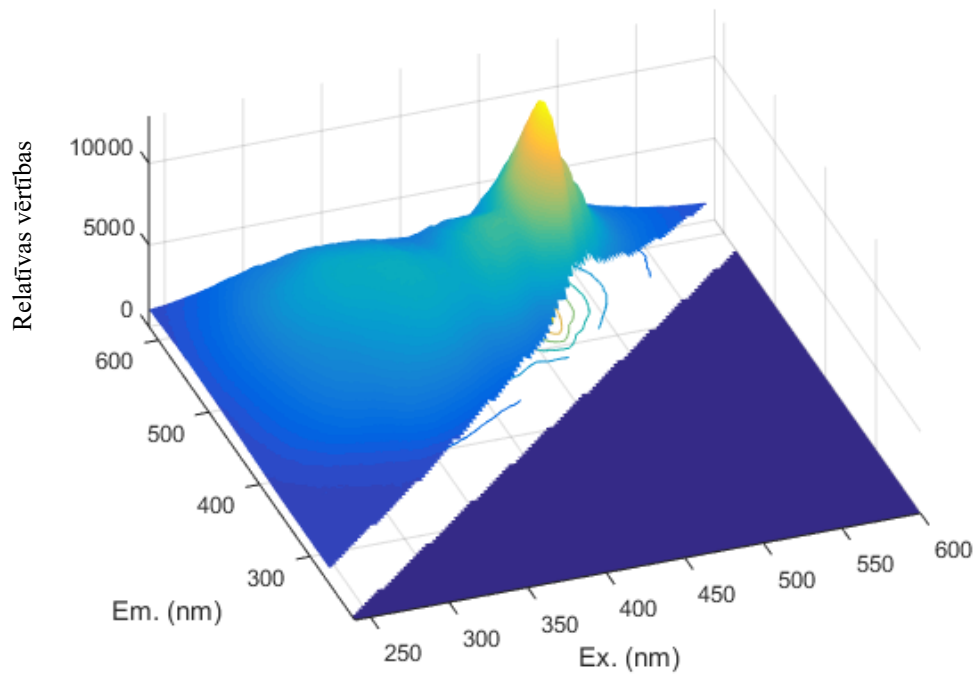
3.9. un 3.10. attēlā tiek parādīts Čehijas “*Tehum*” produkta ierosināšanas-emisijas spektrs, kur ir skaidri redzams smaile α – 470/550 (Ex/Em, nm), kas raksturo humīnskābes frakciju esošā paraugā, taču neliels fulvoskābes daudzums tiek pamanīts blakus – smaile β (350/520) un proteīna frakcijas – smaile γ (430/520). Iegūtais spektrs ir līdzīgs *IHSS* references HS molekulas spektram. Turklāt, analizējot “Birmanā paraugs” HS produktu (B), augsta relatīva intensitāte piemīt fulvoskābes frakcijai jeb pīķim β (350/520) salīdzinājumā ar smaili α (470/550), kaut gan jābūt otrādi. Šo paraugu var raksturot kā humātu sāli, nevis humīnskābi. Tādi piemaisījumi ir arī novēroti paraugiem – G (RTU HS), H (Spīgu purva HS), J (Olaines HS).

3.11. attēlā tiek parādīts Ķīnas “*Jin Tai*” produkta (C) IEM spektrs, kur labi redzama fulvoskābes ierosināšana-emisijas smaile - (350/520), kam ir relatīvi augsta koncentrācija. Iegūtais spektrs ir līdzīgs *IHSS* references FS molekulas spektram. Taču, izdalītam FS no Baltezera (D) ir konstatētas vēl papildus divas organiskās blakus frakcijas – humīnskābe (smaile α – 470/550) un proteīns – triptofāns/ tirozīns (smaile – 430/520). Tās liecina par produkta zemo tīrības pakāpi un maldinošu nosaukumu izvēli.

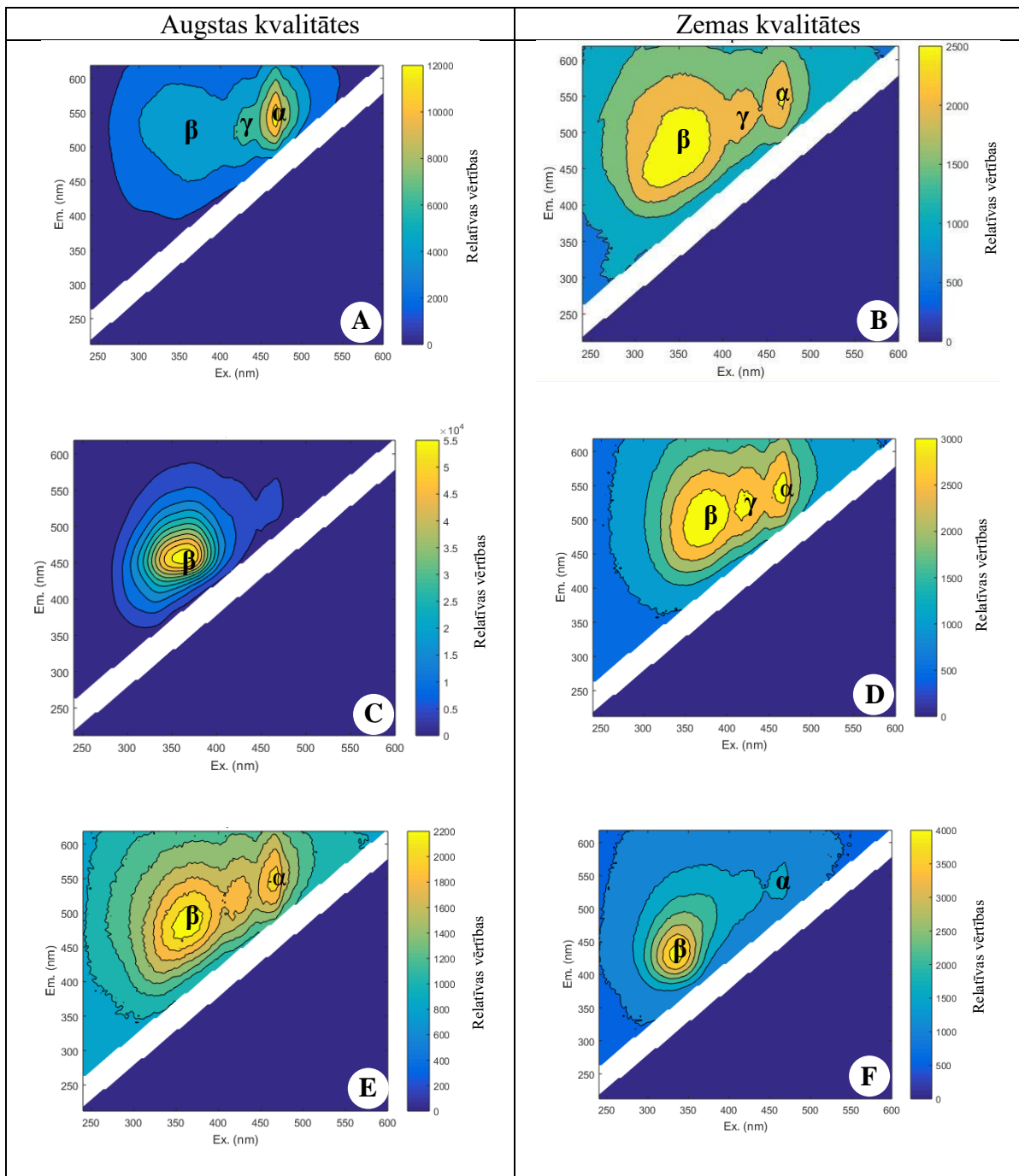
LU izdalītām HV no Latvijas vides kūtsmēsliem/augsnes (E) ierosināšanas-emisijas matricas spektrā (3.11. attēls) ir ļoti labi redzami humusvielas raksturošās frakcijas (α , β , γ). Turklāt, Krievijas “*Lignohumate*” HV produktam (F) pietrūkst tādas īpašības. Ražotājs norāda, ka HV produkts sastāv no 80-90% humīnskābes, taču 3.11 attēlā (F) ir konstatēta relatīvi augsta fulvoskābes smaile β (350/520) un gandrīz nav pamanāms raksturojošā humīnskābes smaile α (470/550). Līdzīga situācija ir ar paraugiem AE un AD, kas attiecīgi ir Baltezera HV un Krievijas “*Greener*” HV produkti.



3.9. att. Čehijas “Tehum” produkta humīnskābes 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs



3.10. att. Čehijas “Tehum” produkta humīnskābes 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs



3.11. att. 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektri: augstas kvalitātes (no kreisas puses) – A (Čehijas “*Tehum*” HS), C (Kīnas “*Jin Tai*” FS), E (no augsnes izdalītās HV) un zemas kvalitātes (no labas puses) – B (Birmanā HS), D (Baltežera FS), F (Krievijas “*Lignohumate*” HV).

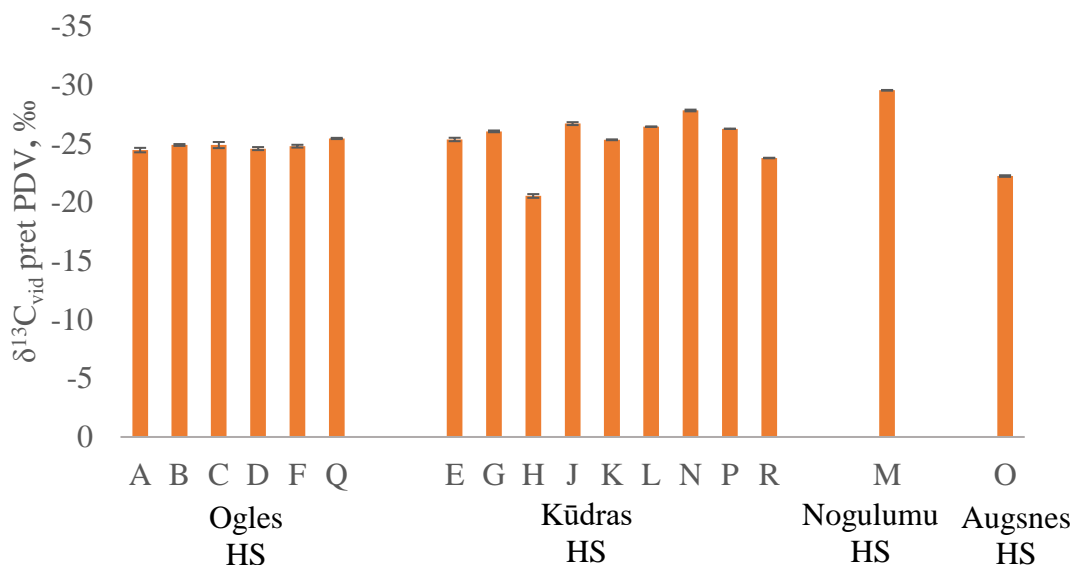
3.4. Vieglo stabilo izotopu attiecības humusvielās

Laika gaitā elementu izotopu kompozīcija vidē mainās radioaktīvās sabrukšanas, kosmiskā starojuma mijiedarbības un antropogēnās darbības dēļ. Darbā tiek izvērtētas vieglo stabilo elementu izotopu attiecības humusvielās atkarība no to izcelsmes avota, izdalīšanas, kuru nosaka dažādi tehnoloģijas un citu faktoru procesi.

Tika noteiktas oglekļa ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) un skābekļa ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) stabilo izotopu attiecības humusvielu paraugiem ar izotopu attiecību masspektrometru. Standarta paraugs $\delta^{13}\text{C}$ novērtēšanai ir PDB (*Pee Dee Belemnite*) viela, kam ir augsta $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ attiecība. Standarta paraugs $\delta^{18}\text{O}$ novērtēšanai ir standarta ūdens paraugs – V-SMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*, $\delta\text{D} = 0\text{‰}$ and $\delta^{18}\text{O} = 0\text{‰}$)

Izotopiskam laboratorijas references materiālam – L-glutamīnskābei stabils oglekļa izotopu sastāvs ir $\delta^{13}\text{C} = -26,39 \pm 0,04 \text{‰}$. Izotopiskam laboratorijas references materiālam – biešu cukuram stabils skābekļa izotopu sastāvs ir $\delta^{18}\text{O} = +23,30 \pm 0,3 \text{‰}$.

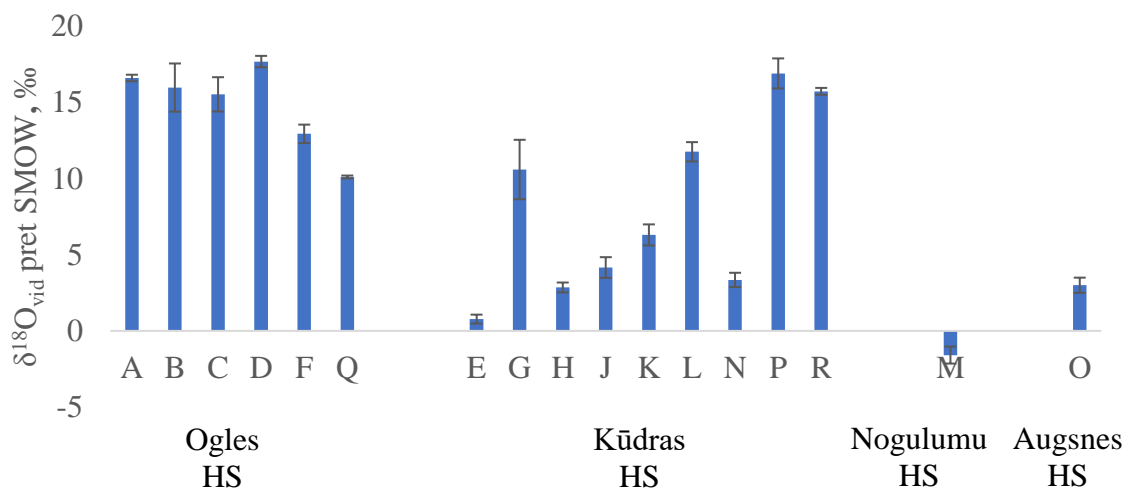
3.12. attēlā ir novērota sakarība starp humusvielu izcelsmi un to oglekļa izotopu attiecībām. Nav konstatēts, ka parauga atrašanas vieta būtiski ietekmēta stabilo oglekļa izotopu kompozīciju. Izdalītām no ogles humīnskābēm $\delta^{13}\text{C}$ izotopu attiecība paraugos svārstās mazā intervālā no - 25,4 ‰ līdz -24,5 (3.12. att.). Dati ir ticami, jo pēc literatūras leonardīta HS un lignīta HS paraugam, kas veidojas kā ogles 70 miljonus gadu, oglekļa izotopu kompozīcija – mainās no - 26,5 ‰ līdz - 23,3 ‰ [29]. Humusvielu veidošanās process ir gan augu atlieku degradācijas rezultāts, gan jaunu molekulu atkārtota sintēze biotisko un abiotisko procesu laikā. Šajos procesos selektīva augu biomasas saglabāšana var ietekmēt bioķīmisko struktūru izotopu saturu [29]. Tātad, no ogles izdalītām HS ir konstantas oglekļa izotopu vērtības, jo tās augu biomasā saglabāja oglekļa saturu caur lielu laika posmu. Izdalītām no kūdras humīnskābēm $\delta^{13}\text{C}$ izotopu attiecība paraugos svārstās robežās no -20,5 līdz - 27,8 (3.12. att.). Literatūrā tika doti dati, ka kūdras HS stabilo oglekļa izotopu attiecības svārstās no -27,4 līdz 27,8‰ [29]. Cieša līdzība kūdras HS un augu izotopiem varētu liecināt par to, ka kūdras sastāvā esošo augu dažādās bioķīmiskās funkcijas saglabājas tā veidošanās laikā [29]. Paraugam H ir pārāk augsta $\delta^{13}\text{C}$ izotopu attiecība, tās liecina par paraugu lielāku organiskas vielas degradāciju. Var spriest, ka nelielu svārstību rezultātos ietekmēja vides apstākļi un ilgums, kādos kūdras HS veidojās. Visaugstākās vērtības rāda O paraugs, kas bija izdalīts no augsnes un liecina par paraugu degradāciju augu materiālā (piem. celulozes degradācija).



3.12. att. $\delta^{13}C$ izotopu attiecības humīnskābes paraugos

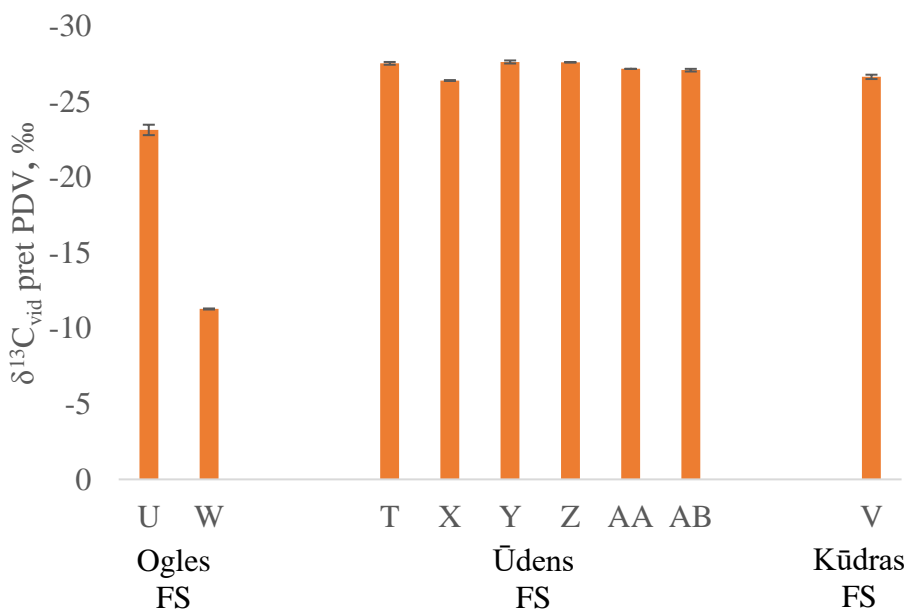
^{18}O pret $\delta^{16}O$ attiecība bieži tiek izmantota, lai interpretētu paleoklimata izmaiņas. Pētītajās humīnskābes skābekļa stabilo izotopu attiecības mainās plašā intervālā - no 1,6‰ līdz 17,7‰. 3.13. attēlā ir redzams, ka ogles izcelsmes humīnskābes paraugu $\delta^{18}O$ izotopu attiecības svārstās robežās no 17,69‰ līdz 10,11‰. Iegūtie dati sakrīt ar literatūrā atrastiem [29]. Tā kā ogles veidojas metamorfismā (augstā temperatūrā) bez skābekļa vidē, skābekļa saturs augu atliekās ilgu laiku paliek nemainīgs. Līdz ar to, skābekļa izotopu attiecības ir pastāvīgas un stabilas. To parāda arī iegūtie dati, kuru nelielu svārstību rādītājos var izskaidrot ar temperatūras izmaiņām.

Iegūtie dati neuzrāda nekādu likumsakarību kūdras HS skābekļa stabilo izotopu attiecību maiņā. Taču salīdzinot Latvijas un ASV kūdras humīnskābes $\delta^{18}O$ attiecības, novērots, ka ASV paraugiem ir stabilas skābekļa izotopu vērtības, kas variē 16-17‰ robežās. Latvijas paraugiem ir lielāka izkliede nekā ASV – no 3‰ līdz 12‰. Lielo izkliedi var izskaidrot ar kūdras veidošanas apstākļiem un ilgumu.



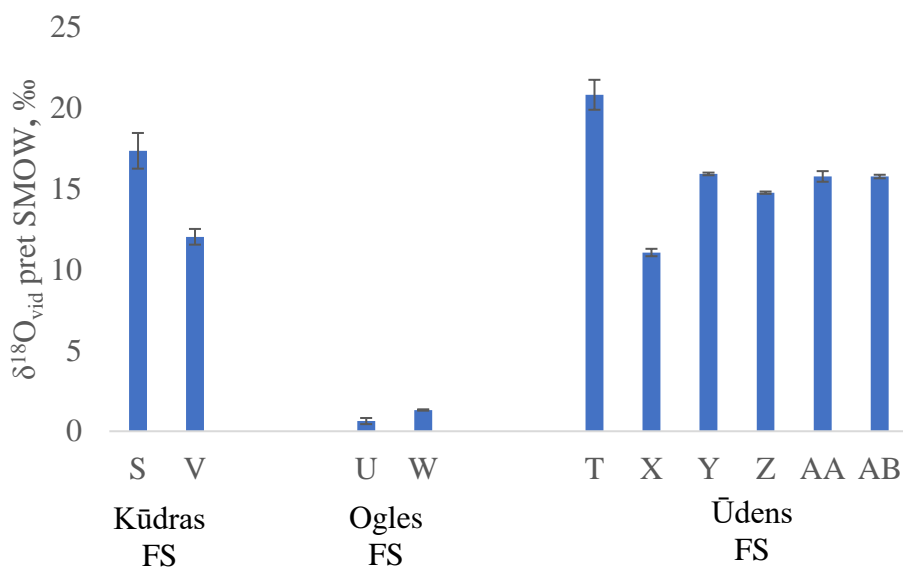
3.13. att. δ¹⁸O izotopu attiecības humīnskābes paraugos

3.14. attēlā tika parādītas fulvoskābes stabilo oglekļa izotopu attiecības atkarībā no tās izcelsmes. Ir labi redzams, ka no ūdens izdalītām FS ir gandrīz vienādas oglekļa izotopu attiecības (-26,4 – -27,6 ‰). Var pārlicināties, ka ūdenī notiekošs ūdens augu fotosintēzes un elpošanas process izpaužas oglekļa izotopu variācijā. Attiecīgi zemas vērtības norāda uz mazu organisko vielu degradāciju jeb labu oglekļa konservāciju humusvielas veidošana ūdenī. W paraugam, kas bija izdalīts no ogles ir ļoti augsta δ¹³C izotopu attiecība – -11,3‰, salīdzinot ar citiem humusvielu veidiem. Šo izotopu bagātināšanu parasti interpretē par lielāku sadalīšanās pakāpi. Tā kā šī vērtība atšķiras divas reizes salīdzinot ar parējo paraugiem, var secināt, ka šis paraugs ir sabojāts/ sadalījies. Pētījumā iegūtie dati sakrīt ar literatūras datiem, kur bija FS δ¹³C izotopu attiecības svārstība : no -34,5 līdz -21,1 ‰ atkarībā no tās veidošanas ilguma [35].



3.14. att. δ¹³C izotopu attiecības humīnskābes paraugos

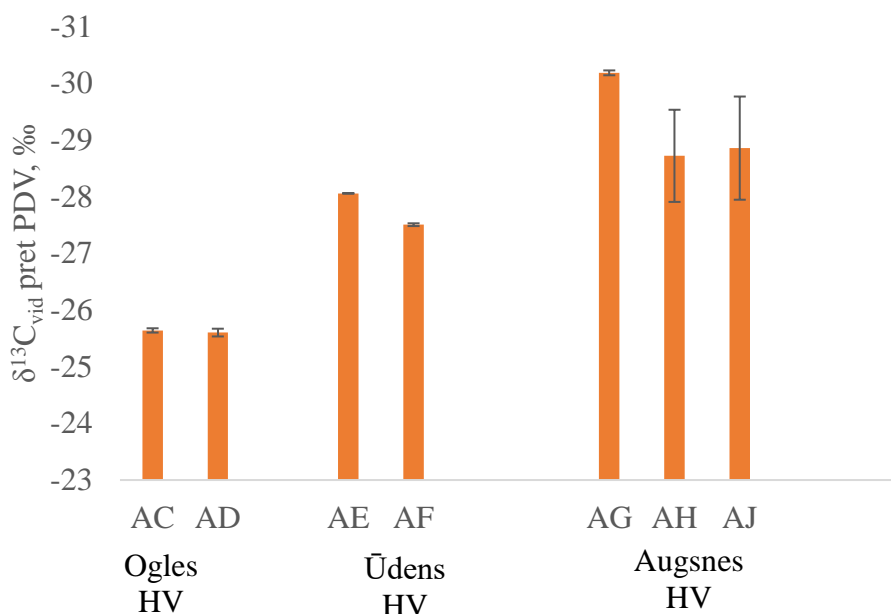
3.15. attēlā ir redzams skābekļa stabilo izotopu sadalījumu pēc fulvoskābes izcelsmes. Kūdras FS paraugos $\delta^{18}\text{O}$ izotopu attiecība svārstās no 12,0‰ līdz – 17,4 ‰. Ogles FS paraugos ir relatīvi zemas $\delta^{18}\text{O}$ izotopu attiecības vērtības – no 0,6‰ līdz – 1,3 ‰. “Ūdens” FS paraugos $\delta^{18}\text{O}$ izotopu attiecība svārstās no 11,1‰ līdz – 20,8 ‰. Ir novērots, ka 1993. gadā no ūdens izdalītajiem fulvoskābes paraugiem ir līdzīgas skābekļa izotopu attiecības, ka variē no 15,9‰ līdz 14,8‰, līdz ar to var secināt, ka laika faktors nosaka skābekļa izotopu “profilu”. Tostarp, Krievijas FS paraugiem izdalītiem no dažādam upēm ir gandrīz vienādas skābekļa izotopu attiecības. ASV paraugiem – S un T, arī ir līdzīgas $\delta^{18}\text{O}$ izotopu attiecības, tomēr atšķirība ir 3 ‰, kas ir izskaidrojams ar paraugu dažādu izcelsmi. Gan ģeogrāfiskais platums, gan humusvielu avots spēlē būtisko lomu skābekļa izotopu attiecībās.



3.15. att. $\delta^{18}\text{O}$ izotopu attiecības fulvoskābes paraugos

3.16. attēlā tika attēloti humusvielu stabili oglekļa izotopi atkarībā no to avota. Ir labi redzams, ka dažadas izcelsmes HV oglekļa izotopu attiecības atšķiras. Visaugstākās vērtības tika konstatētas no ogles izdalītam humusvielam (-26,6 ‰). Var spriest, ka ogles humusvielas degradētas nekā ūdens un augsnes humusvielas. Augsnes humusvielām ir zemāki radītāji nekā pārējiem, tātad augsnē humusvielas labāk saglabajās jeb konservējas. Taču ir novērots neliels negatīvs lēcians AG paraugam attiecīgi pret pārējām augsnes humusvielām, no kā izriet tika augusi C3 tipa veģetācijā. Literatūras datus tika atrasts, ka HV oglekļa izotopu attiecības variē intervālā no -25,0 līdz -28,0‰, kas liecina par iegūto datu ticamību [36].

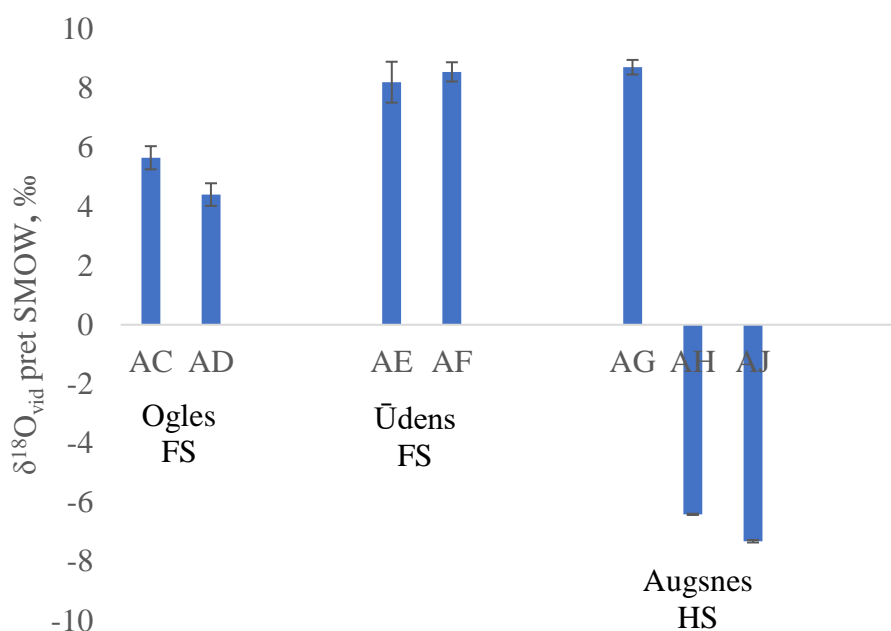
3.12., 3.14., 3.16. att. var secināt, ka humīnskābēm, fulvoskābēm un humusvielām ir vienādas stabili oglekļa izotopu attiecības vērtības pēc to iegūšanas avota, bet ģeogrāfiskais faktors nespēlē būtisko lomu.



3.16. att. δ¹³C izotopu attiecības humusvielas paraugos

3.17. attēlā ir parādītas ogles, ūdens un augsnes izcelsmes HV paraugu $\delta^{18}\text{O}$ vidējās attiecības. Tika novērots skābekļu stabilo izotopu sadalījums pēc humusvielu avota. Ogles FS paraugos ir konstatēta maza $\delta^{18}\text{O}$ izotopu attiecību svārstība: no 4,4 līdz 5,7 ‰, abi paraugi ir no Krievijas. Arī zemas svārstības ir novērota no ūdens izdalītām humusvielām, kur skābekļa stabilu izotopu attiecības variē robežās 8,2– 8,6‰. Nelielu svārstību šajos paraugos var izskaidrot ar humusvielu nezināmo vecumu un klimatiskiem apstākļiem. Tomēr, no augsnes izdalītam paraugam AG ļoti atšķiras skābekļa izotopu attiecības salīdzinot ar pārējiem paraugiem. Iemesli var būt dažādi – skābekļa nevienmērīga frakcionēšana augsnē klimatu izmaiņu dēļ (nokrišņi, ūdens iztvaikošana, temperatūras izmaiņas). Pēc literatūras datiem, nokrišņu daudzums ietekmē skābekļa izotopu saturu – jo lielāks nokrišņu daudzums, jo lielāks būs $\delta^{18}\text{O}$ attiecības [37]. Kā arī, augstāka iztvaikošana korelē ar augstāku $\delta^{18}\text{O}$ attiecību un otrādi [37]. Tad var secināt, ka AG paraugs bija mazāk nokrišņu ietekmēts nekā pārējie paraugi vai atrodas reģionā, kur bija zema iztvaikošana un temperatūra.

Tika konstatēts, ogles izcelsmes HS, FS un HV produktu stabilo skābekļu izotopu saturs atšķiras pēc humusvielu iedalījuma /klases.



3.17. att. $\delta^{18}\text{O}$ izotopu attiecības humusvielas paraugos

SECINĀJUMI

1. Pētījumā analizēto rūpnieciski ražoto, references un laboratorijā izdalīto humusvielu elementsastāvs ir atkarīgs no to veida (humusvielas, humīnskābes, fulvoskābes) un izcelsmes (lignīts, leonardīts un citi, kūdra, augsne, ūdens). Elementsastāva analīze izmantojama, lai noteiktu humusvielu humifikācijas un izejas dzīvās organiskās vielas degradācijas pakāpi. Dažos gadījumos rūpnieciski ražotos humusvielu produktos ir atrasts augsts piesārņojums, piemēram, augsts smago metālu un pelnu saturs, kas pazemina produkta kvalitāti, jeb pat ierobežo to paredzētās izmantošanas iespējas.

2. Humusvielu spektrālā analīze (UV-Vis, Furjē transformācijas infrasarkanie spektri, fluorescences spektri) parāda atšķirības atkarībā no humusvielu veida (humīnskābes, fulvoskābes un humusvielas), kā arī ļauj raksturot to galvenās funkcionālas grupas intensitātes. Absorbcijas attiecības humusvielu spektros izmantojamas, lai salīdzinātu dažādas izcelsmes humusvielas kā arī raksturotu to aromātiskumu un kondensācijas pakāpi.

3. Humusvielu stabilo un vieglo izotopu (IRMS) saturs atšķiras pēc humusvielu iedalījuma/veida un to avota. Izotopu attiecību vērtības ietekmē humusvielu avots un, iespējams, veidošanās apstākļi (temperatūra, nokrišņi un iztvaikošana). Paplašinot pētījumu, izmantojot skābekļa un oglekļa izotopu attiecības iespējams attīstīt pieejas, lai noteiktu humusvielu produktu relatīvo avotu/vecumu/ģeogrāfisko izcelsmes vietu.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Vanags J., Āboliņš J., Bambergis K., Bērziņš J.A., Bērziņš J.M., Kalniņš A., Lielmanis J., Pogodins S., Sviklis P., Trejs B., Zariņš P. Humifikācija, Humīnskābes, Humīnvielas. Lauksaimniecības enciklopēdija, II Ecešana – Latvijas Lauksaimniecības akadēmija. Izdevniecība “Liesma” Rīga, **1966**, 384-385 lpp.
2. Sire J., Klavins M., Kreismanis J., Jansone S. Impact of the process of isolating humic acids from peat on their properties. Canadian Journal of Civil Engineering, 36(2), **2009**, pp 345–355.
3. Kļaviņš M., Purmalis O. Properties and structure of raised bog peat humic acids. Journal of Molecular Structure, 1050, **2013**, pp 103-113.
4. Kļaviņš M., Purmalis O. Humic substances and their derivatives as surfactants. Environmental Chemistry Letters, 8(4), **2009**, pp 349–354.
5. Орлов Д.С., Гуминовые вещества в биосфере, МГУ. им. М. В. Ломоносова, **1993**. 237 с.
6. Степанов А. А., Якименко О. С., Ремедиация загрязненных городских почв с применением гуминовых препаратов // «Живые и биокосные системы». – 2016. – № 18; URL: <http://www.jbks.ru/archive/issue-18/article-5> (skatīts 25.03.2019.)
7. Удобрения-гуматы: происхождение, действие, применение <http://udobreniya.info/klassy/gumaty/> (skatīts 25.03.2019.)
8. Klaus K. E. Neuendorf; American Geological Institute. Glossary of Geology. Springer Science & Business Media, **2005**, pp 369. ISBN 978-0-922152-76-6.
9. The mineral industry of North Dakota, USGS report on non-fuel minerals in North Dakota/ <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/state/983801.pdf> (skatīts 25.03.2019.)
10. Leonardite Products LLC Home Page. <http://leonarditeproducts.com/AboutUs> (skatīts 25.03.2019.)
11. Сравнительная характеристика получения гуматов и почему получение из торфа лучше <http://bit.ly/2McZNuC> (skatīts 25.03.2019.)
12. Лесопильная промышленность <http://bibliotekar.ru/regionalnaya-economika/75.htm> (skatīts 25.03.2019.)

13. Верещагин А. Л., Егорова Е. Ю., Степанова Н. В., Хмелев В. Н., Цыганок С.Н. IX Всероссийская студенческая научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященная 130-летию периодического закона Д. И. Менделеева // Сборник тезисов секционных докладов. Алтайский государственный технический университет, секция аналитическая химия, **1999**, 56–58 с.
14. Чухарева Н.В. Исследование кинетики термически активированных изменений состава и свойств торфяных гуминовых кислот. Дисс. на соиск. уч. ст. д.х.н. – Томск, **2003**, 126 с.
15. Зырин Н.Г. Физико-химические методы исследования почв / Н.Г. Зырин, Д. С. Орлов., МГУ. им. М. В. Ломоносова, **1980**, 382 с.
16. Котов В. В., Науменко Л. Ф. Высокмолекулярные соединения. Ионообменные и мембранные процессы. Воронеж, ФГОУ ВПО ВГАУ, **2007**, 150 с.
17. Schnitzer, M. Humic chemistry: chemistry and reactions. In: Humic substances in the environment; Schnitzer, M., Khan, S.U., Eds.; N.Y.: Marcel Dekker, **1978**, pp 1-64.
18. Gogate, P.R.; Tayal, R.K.; Pandit, A.B. Cavitation: a technology on the horizon. *Current Science* **2006**, 91(1), pp 35-46.
19. Гершал Д. А., Фридман В. М. Ультразвуковая аппаратура. –М.: Энергия, **1967**, 300 с.
20. Новицкий Б. Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах. –М.: Химия, **1983**, 192 с.
21. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И. Химия почв. Высш. шк., **2005**, 300-320 с.
22. Tan K.H. Ultraviolet and Visible Light Spectrophotometry, Infrared Spectroscopy. Humic matter in soil and the environment, Second edition. CRC Press, Taylor & Francis Group. 6000 Broken Sound Parkway NW, **2014**, pp 258-269.
23. Rodríguez, F. J., Schlenger, P., & García-Valverde, M. Monitoring changes in the structure and properties of humic substances following ozonation using UV–Vis, FTIR and ¹H NMR techniques. *Science of The Total Environment*, 541, **2016**, pp 623–637.

24. Birdwell, J. E., & Engel, A. S. Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV–Vis absorbance and fluorescence spectroscopy. *Organic Geochemistry*, 41(3), **2010**, pp 270–280.
25. Zaccone, C., Sanei, H., Outridge, P. M., & Miano, T. M. Studying the humification degree and evolution of peat down a Holocene bog profile (Inuvik, NW Canada): A petrological and chemical perspective. *Organic Geochemistry*, **2011**, 42(4), pp 399–408.
26. Mäkelä J., Manninen P. Humic and Fulvic Acids in Groundwater. Working Report 2007-23, Olkiluoto, Finland, **2007**, pp 4.
27. Carter J. F, and Barwick V. J. (Eds), Good practice guide for isotope ratio mass spectrometry, FIRMS, **2011**, pp 1-6.
28. Francioso O., Montecchio D., Gioacchini P., Ciavatta C. Thermal analysis (TG-DTA) and isotopic characterization (¹³C-¹⁵N) of humic acids from different origins. *Applied Geochemistry*, 20, **2005**, pp 537-544.
29. Zaccone C., Casiello G., Longobardi F., Bragazza L., Sacco A., Milano T.M. Evaluating the ‘conservative’ behavior of stable isotopic ratios ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, and $\delta^{18}\text{O}$) in humic acids and their reliability as paleoenvironmental proxies along a peat sequence. *Chemical Geology*, 285, **2011**, pp 124-132.
30. F.H. Frimmel, G. Abbt-Braun, K.G. Heumann, B. Hock, H.-D. Ludemann, M. Spiteller. Variations of Stable Isotope Abundances in the Course of Synthesis and Diagenesis of Biomass. *Refractory Organic Substances in the Environment*. Wiley-VCH Verlag GmVH, 69469 Weinheim, **2002**, pp 147
31. Huber, B.T., MacLeod, K.G., Wing, S.L. Warm Climates in Earth History. *Geoscience Canada*, v. 27, 4, **1999**, pp 189-191.
32. Doskočil L., Burdikova – Szewieczkova J., Enev V., Kalina L., Wasserbauer J. Spectral characterization and comparison of humic acids isolated from some European lignites, *Fuel*, Volume 213, **2018**, pp 123-132.
33. International Humic Substances Society homepage <http://humic-substances.org/source-materials-for-ihss-samples/> (skatīts 25.04.2019.)
34. Tan K.H. Summary of Elemental Composition of humic acids and fulvic acids extracted from Tropical and Temperate Region Soils and Miscellaneous Environments. *Humic matter in soil and the environment*, Second edition. CRC Press, Taylor & Francis Group. 6000 Broken Sound Parkway NW, **2014**, pp 208.

35. Polk, J. S., van Beynen, P., Asmerom, Y., & Polyak, V. J. Reconstructing past climates using carbon isotopes from fulvic acids in cave sediments. *Chemical Geology*, 360-361, **2013**, pp 1–9.
36. Prentice, A. J., & Webb, E. A. A comparison of extraction techniques on the stable carbon-isotope composition of soil humic substances. *Geoderma*, 155(1-2), **2010**, pp 1–9.
37. Xu, H., Ai, L., Tan, L., An, Z. Stable isotopes in bulk carbonates and organic matter in recent sediments of Lake Qinghai and their climatic implications. *Chemical Geology* 235, **2006**, pp 262-275.

PIELIKUMI

1.pielikums
1.tabula

Humīnskābju $\delta^{13}\text{C}$ un $\delta^{18}\text{O}$ stabilo izotopu attiecības ar standartnovirzi

Paraugs	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	$\delta^{18}\text{O}$, ‰
A	-24,45±0,19	16,6±0,2
B	-24,88±0,08	16,0±1,6
C	-24,87±0,26	15,5±1,1
D	-24,57±0,13	17,7±0,4
F	-24,78±0,12	12,9±0,6
Q	-25,44±0,05	10,1±0,1
E	-25,35±0,14	0,8±0,3
G	-26,04±0,07	10,6±2,0
H	-20,54±0,15	2,9±0,3
J	-26,70±0,12	4,2±0,7
K	-25,33±0,03	6,3±0,7
L	-26,44±0,01	11,8±0,6
N	-27,82±0,07	3,4±0,5
P	-26,26±0,01	16,9±1,0
R	-23,77±0,02	15,7±0,2
M	-29,54±0,03	-1,6±0,6
O	-22,23±0,06	3,0±0,5

2.tabula

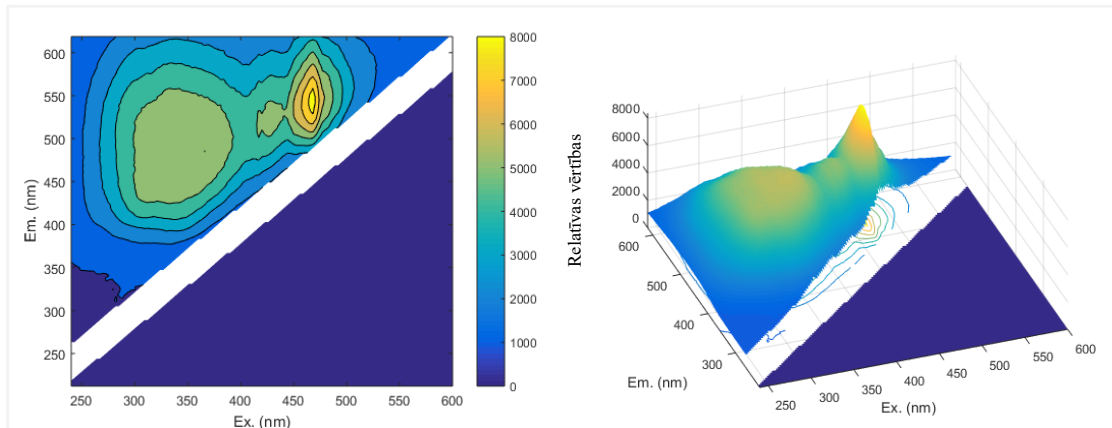
Fulvoskābju $\delta^{18}\text{O}$ stabilo izotopu attiecības ar standartnovirzi

Paraugs	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	$\delta^{18}\text{O}$, ‰
V	-26,63±0,14	12,0±0,5
U	-23,12±0,34	0,6±0,2
W	-11,27±0,03	1,3±0,1
T	-27,53±0,09	20,8±0,9
X	-26,39±0,01	11,1±0,2
Y	-27,62±0,10	15,9±0,1
Z	-27,60±0,01	14,8±0,1
AA	-27,16±0,01	15,8±0,3
AB	-27,08±0,08	15,8±0,1

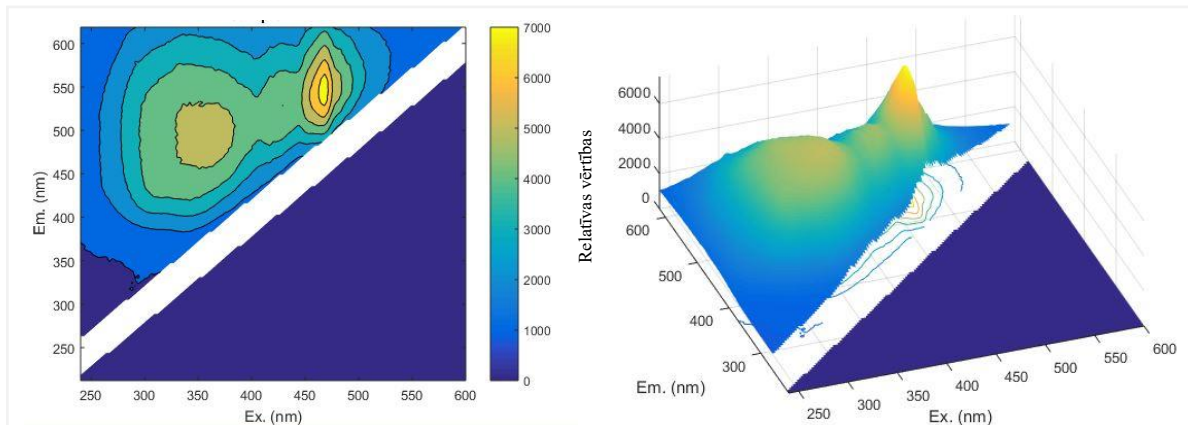
3.tabula

Humusvielu $\delta^{18}\text{O}$ stabilo izotopu attiecības ar standartnovirzi

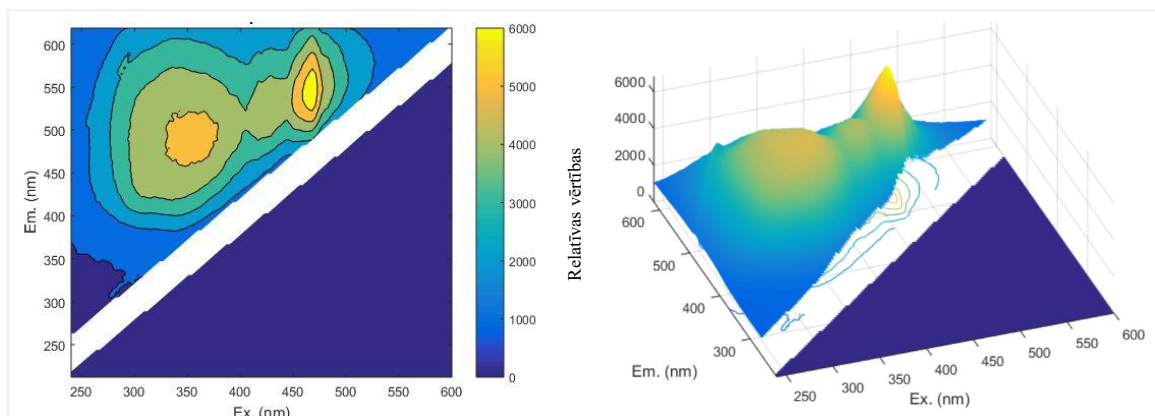
Paraugs	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	$\delta^{18}\text{O}$, ‰
AC	-25,64±0,03	5,65±0,4
AE	-28,05±0,01	8,20±0,7
AF	-27,50±0,02	8,55±0,3
AG	-30,18±0,04	8,71±0,3
AH	-28,72±0,81	6,41±0,1
AJ	-28,85±0,91	7,32±0,1
AD	-25,60±0,07	4,40±0,4



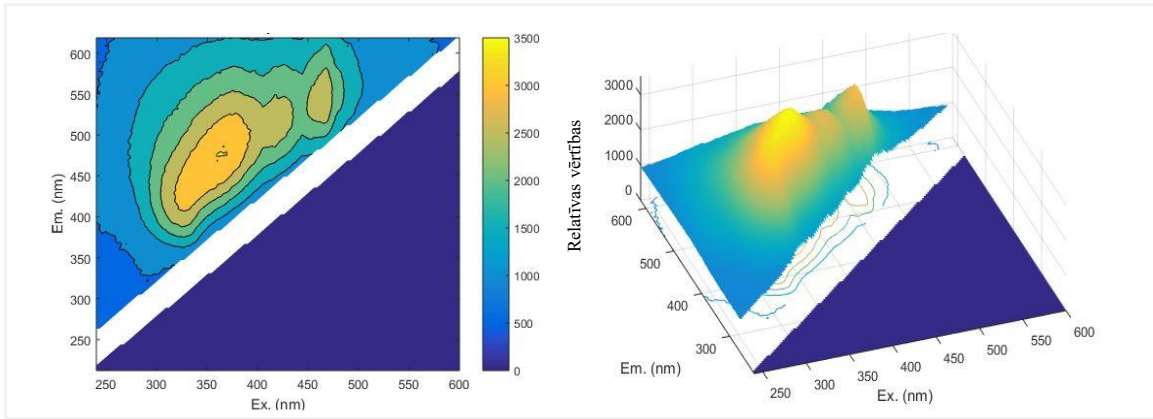
1. att. Vācijas “*Humintech*” produkta humīnskābes 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisas puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labas puses)



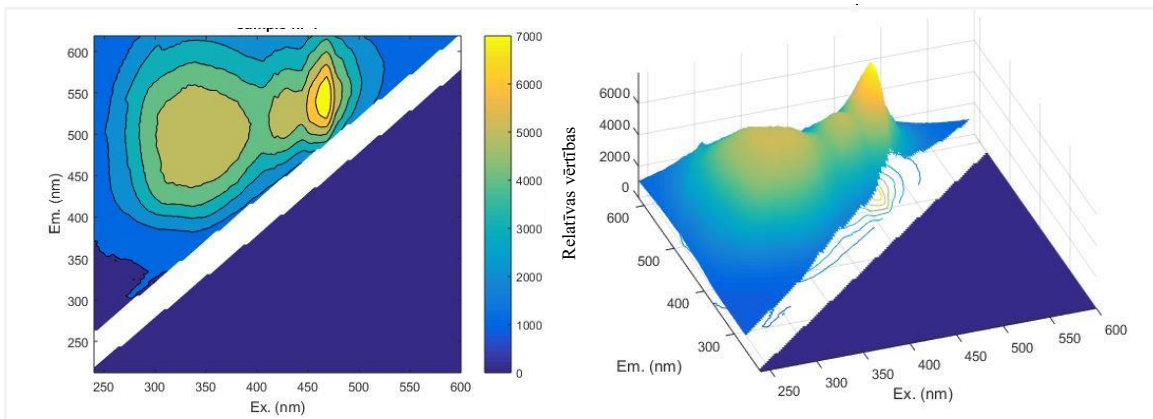
2. att. Čehijas “*Amagro*” produkta humīnskābes 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisas puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labas puses)



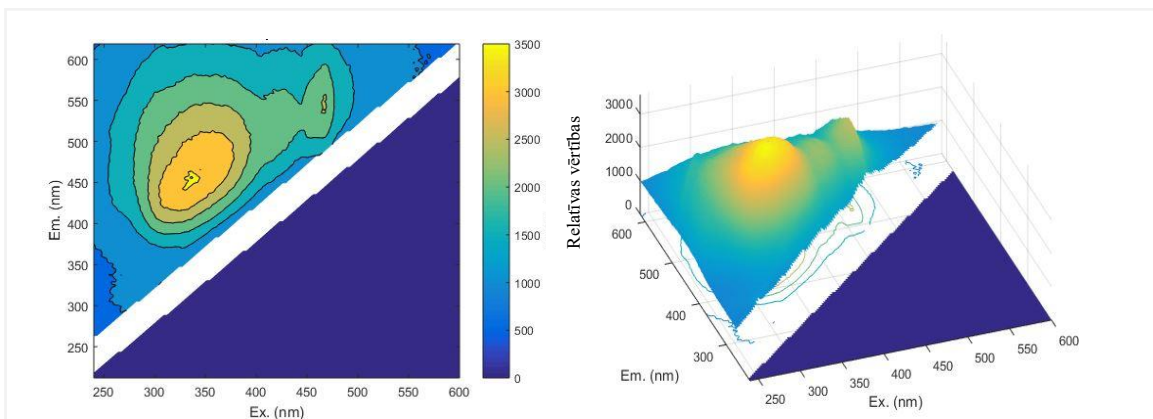
3. att. ASV “*Humic Growth*” produkta humīnskābes 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisas puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labas puses)



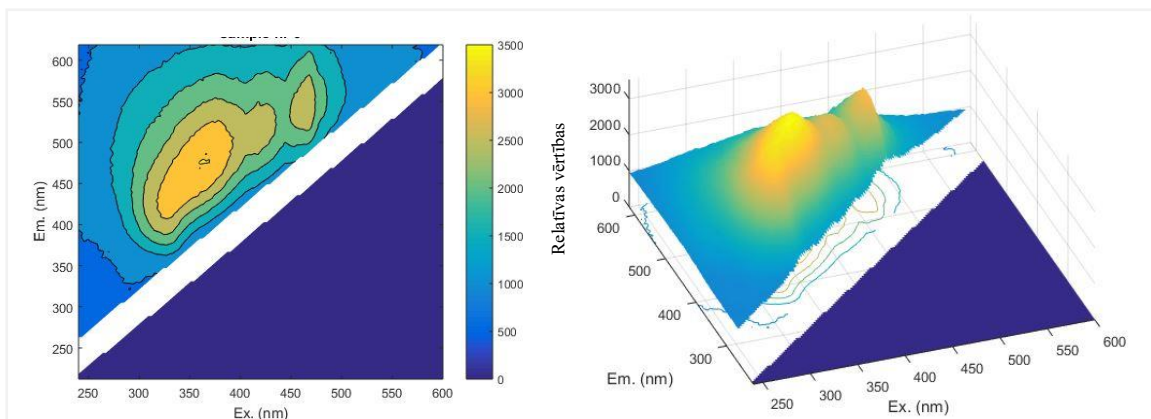
4. att. Baltkrievijas “AridGrow” produkta humīnskābes 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisās puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labās puses)



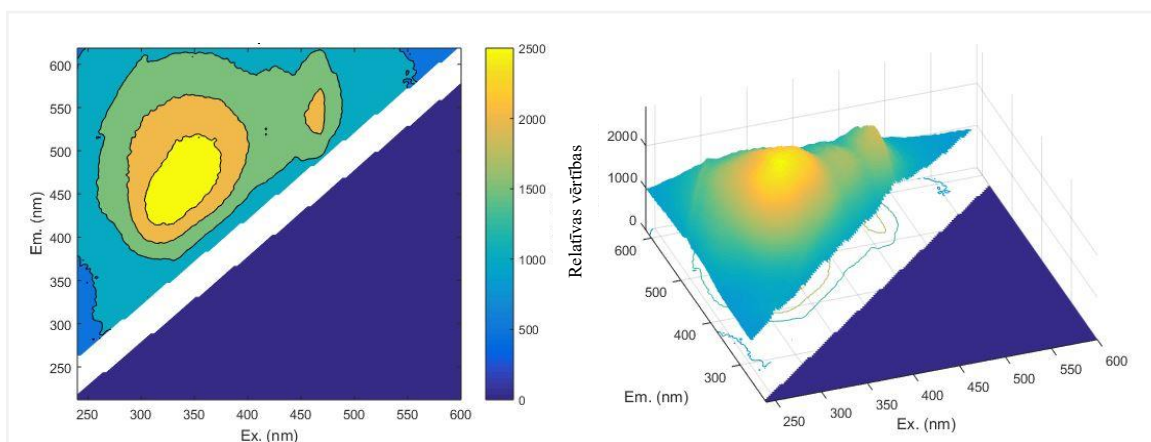
5. att. Šveices “Sigma Aldrich” produkta humīnskābes 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisās puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labās puses)



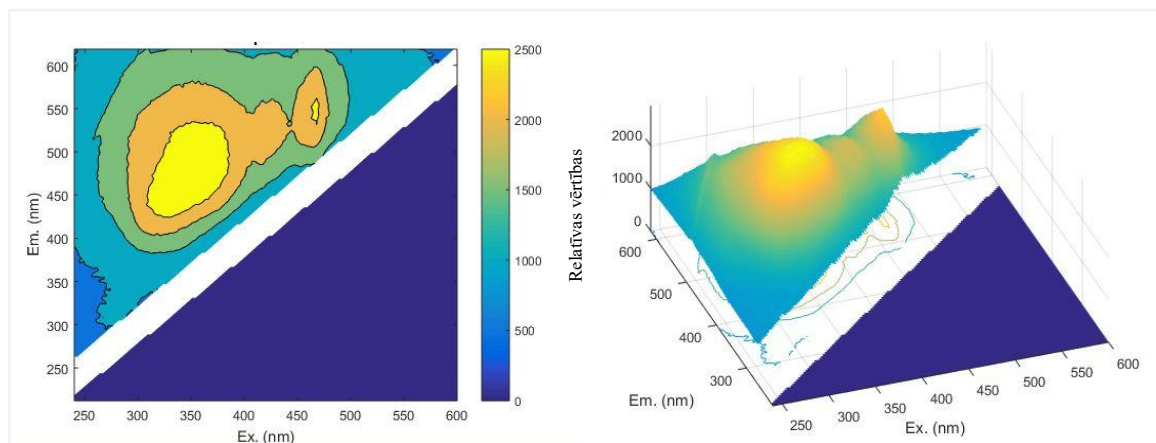
6. att. RTU izdalītās humīnskābes 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisās puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labās puses)



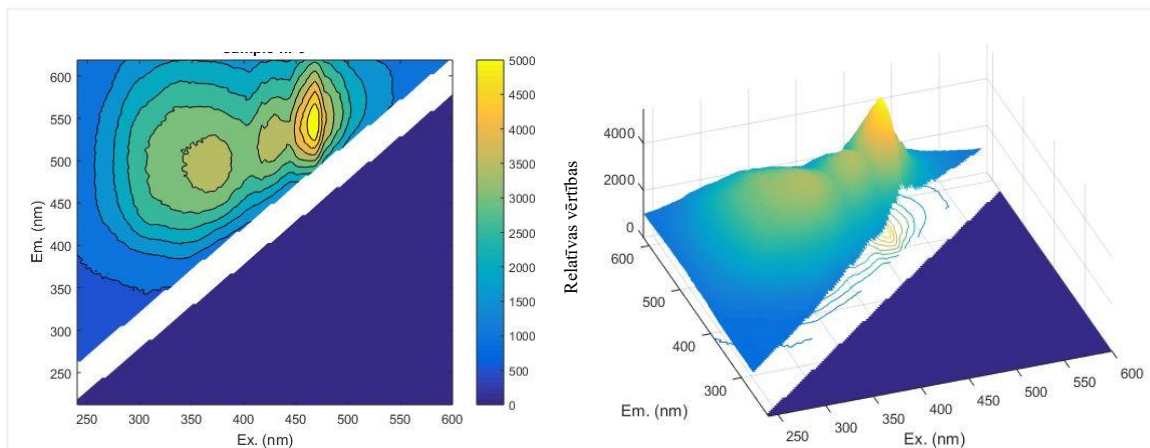
7. att. No Spīgu purva izdalītas humīnskābes 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisās puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labās puses)



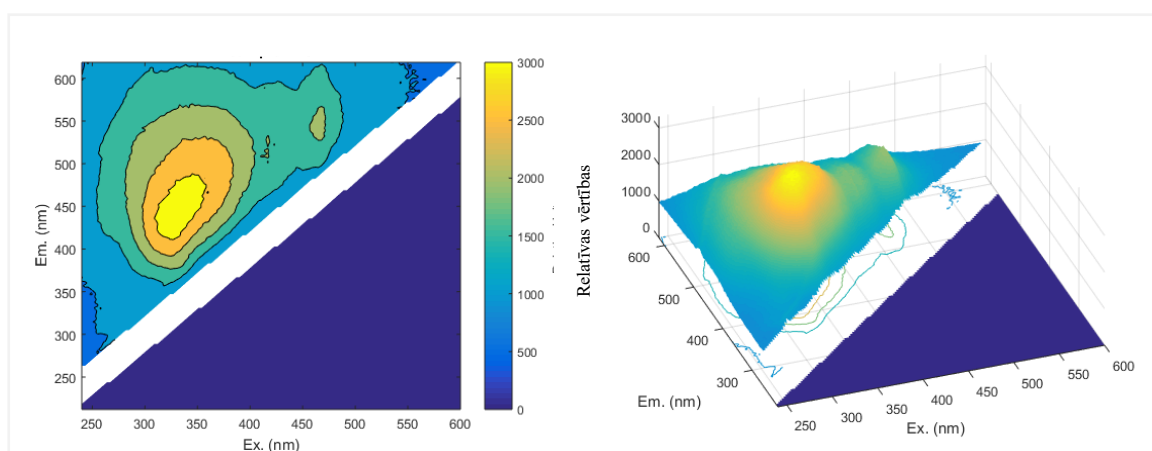
8. att. No Olaines purva izdalītas humīnskābes 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisās puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labās puses)



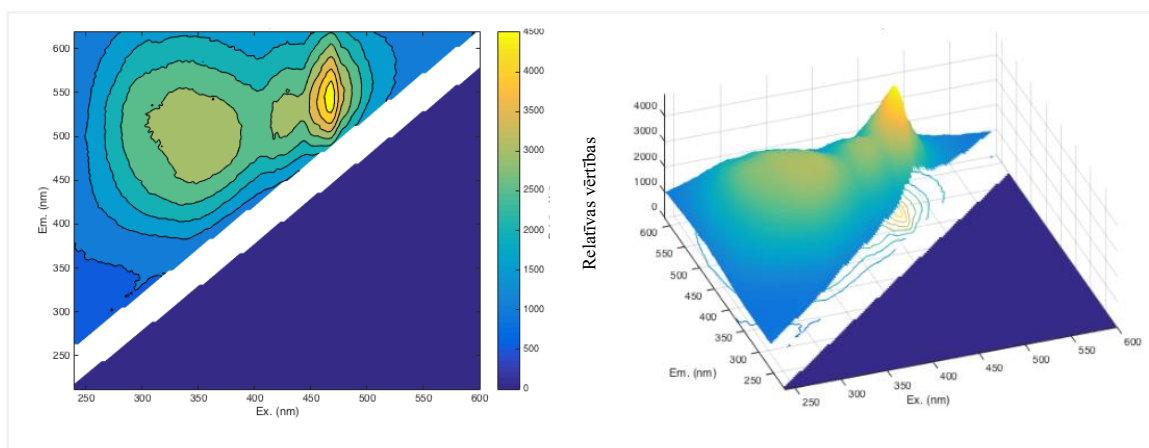
9. att. Birmana humīnskābes 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisās puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labās puses)



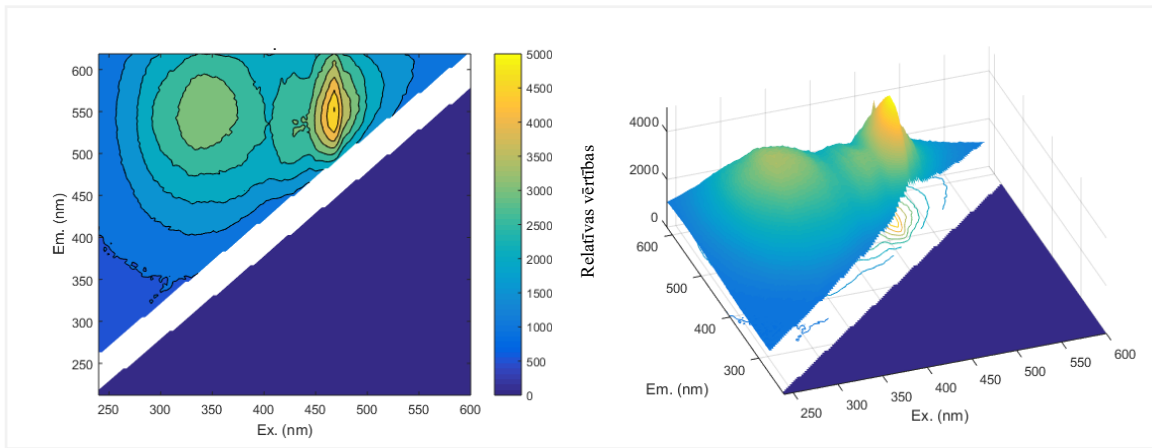
10. att. Latvijas “Green OK” produkta humīnskābes 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisās puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labās puses)



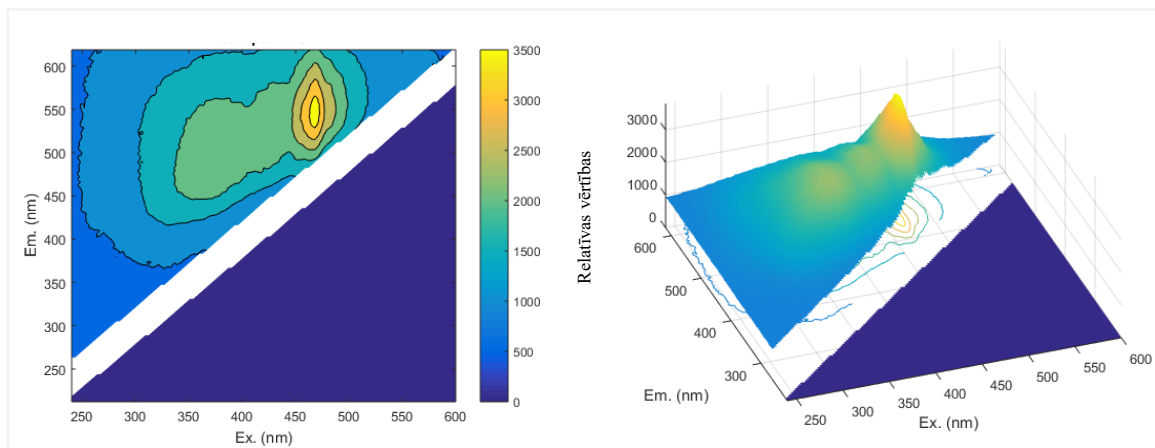
11. att. No Bulliža ezera izdalītas humīnskābes 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisās puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labās puses)



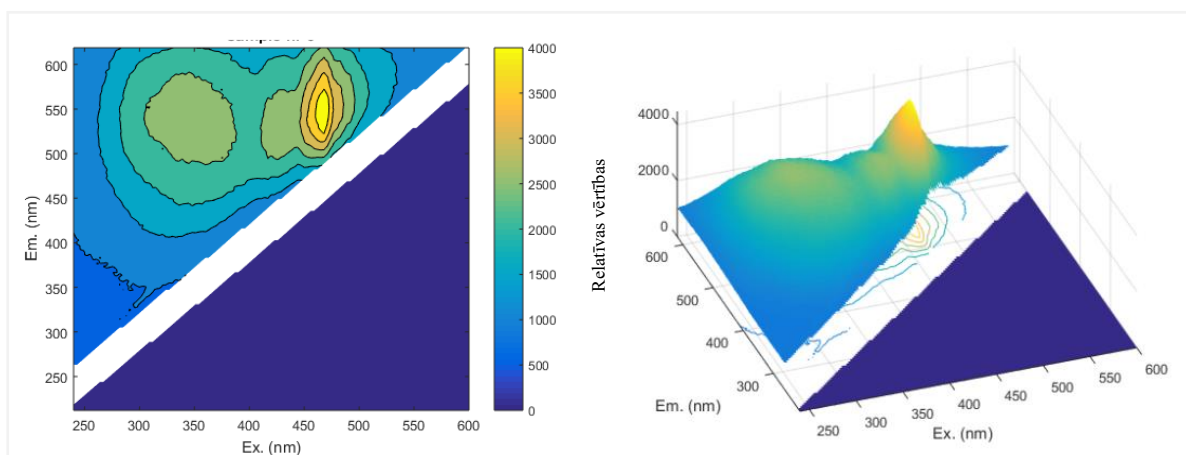
12. att. Somijas “VAPO” produkta humīnskābes 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisās puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labās puses)



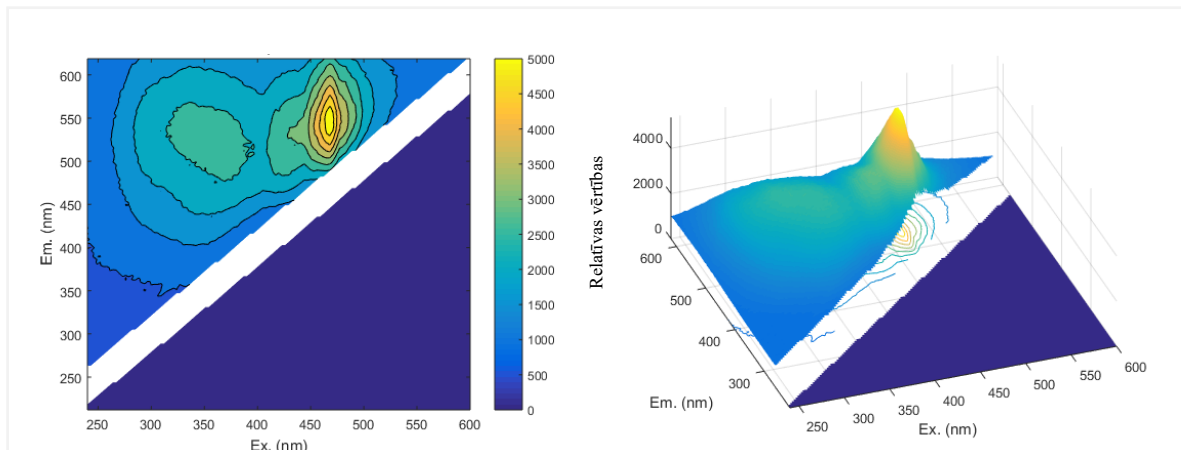
13. att. “IHSS” Elliot augsnes humīnskābes 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisas puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labas puses)



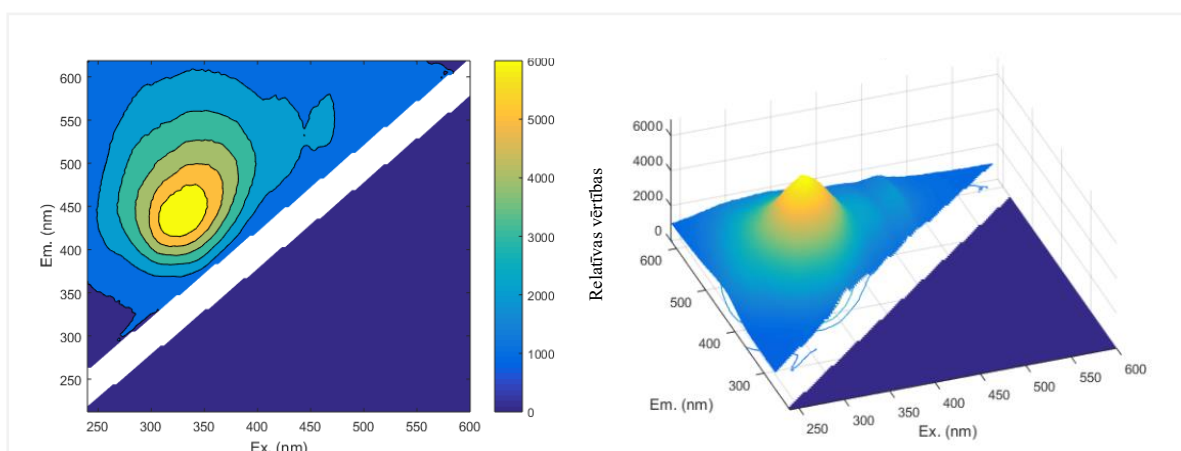
14. att. “IHSS” Waskish kūdras humīnskābes 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisas puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labas puses)



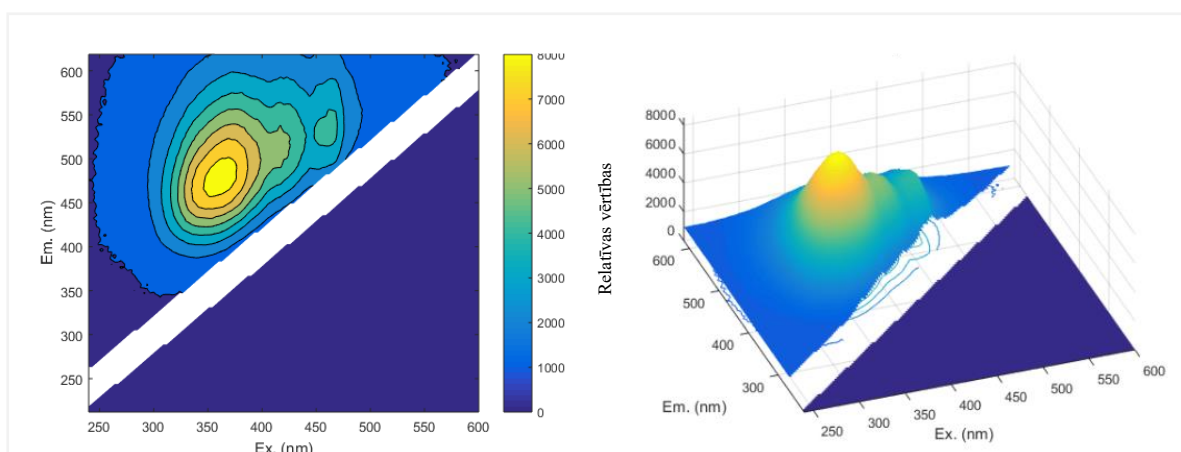
15. att. “IHSS” Leonardīta humīnskābes 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisas puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labas puses)



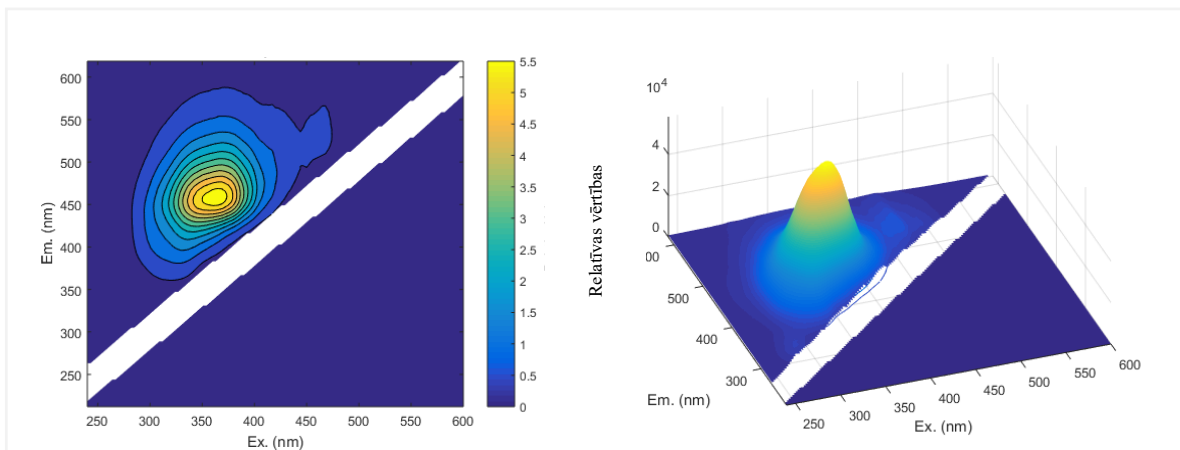
16. att. "IHSS" Pahokee kūdras humīnskābes 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisas puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labas puses)



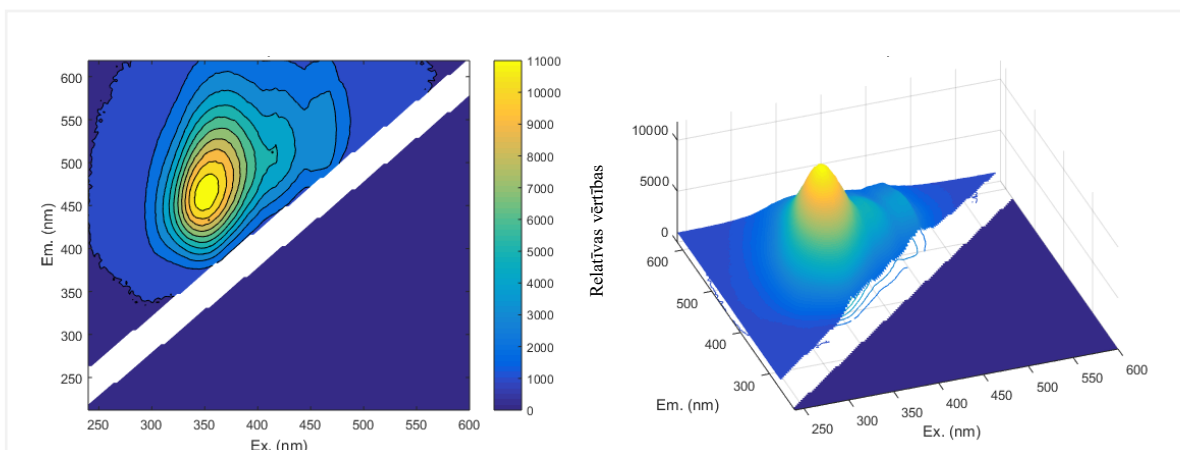
17. att. "IHSS" Pahokee kūdras fulvoskābes 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisas puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labas puses)



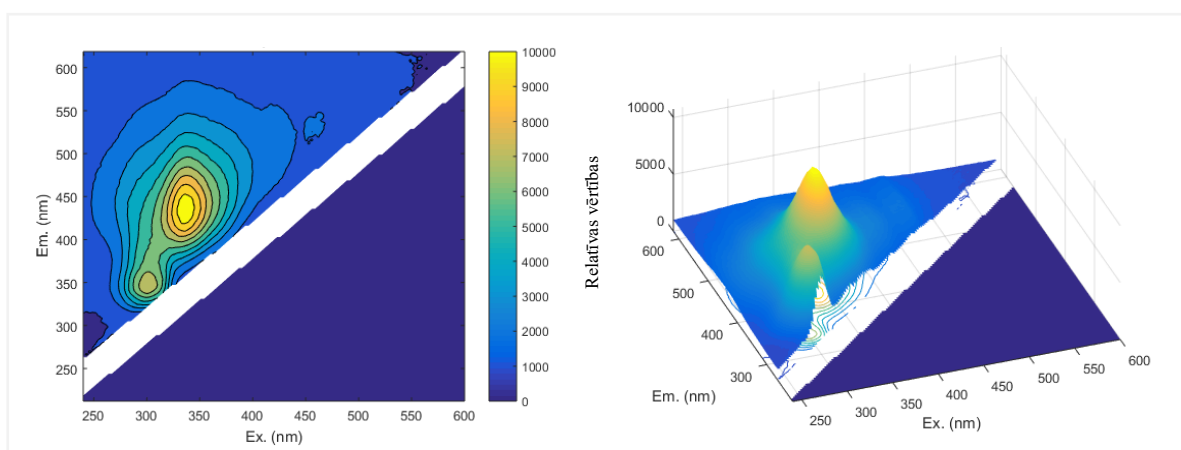
18. att. "IHSS" Suwanee upes fulvoskābes 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisas puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labas puses)



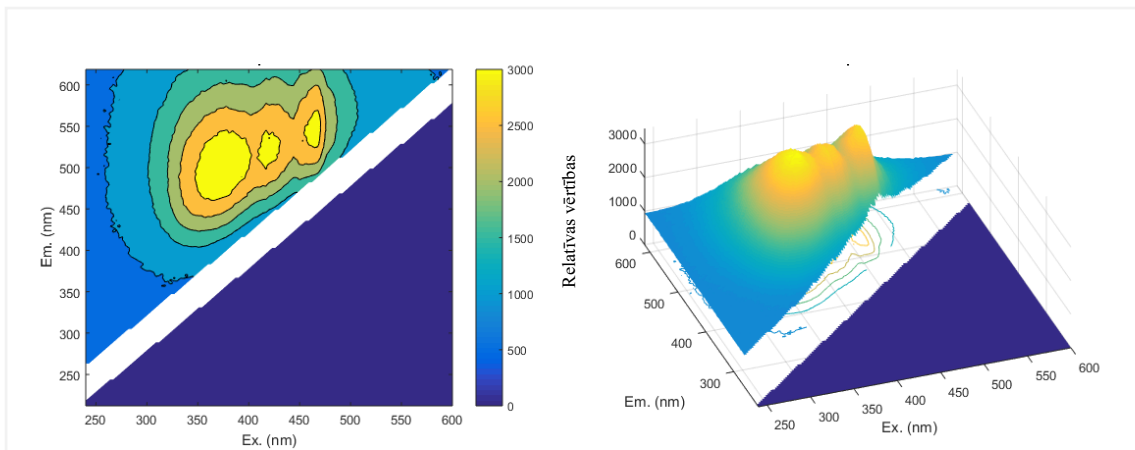
19. att. Ķīnas “*Jin Tai*” produkta fulvoskābes 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisas puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labas puses)



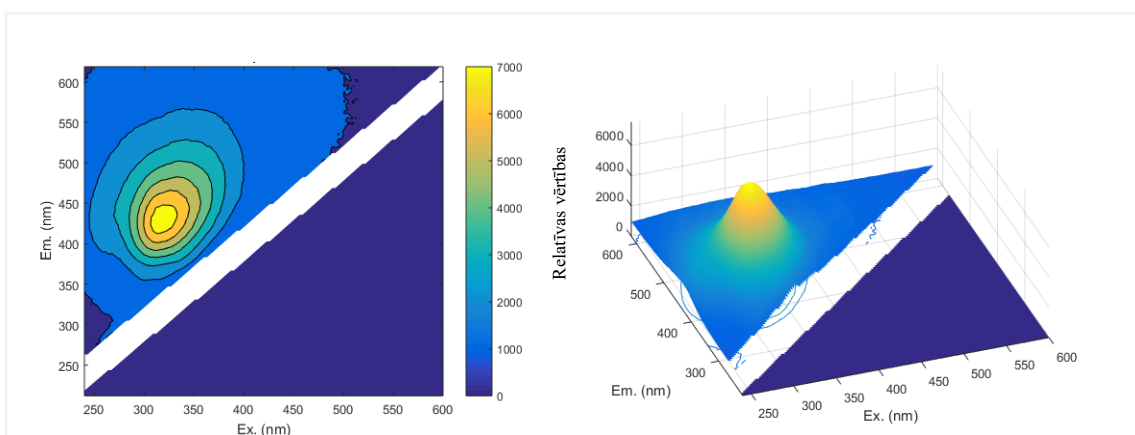
20. att. Somijas “*VAPO*” produkta fulvoskābes 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisas puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labas puses)



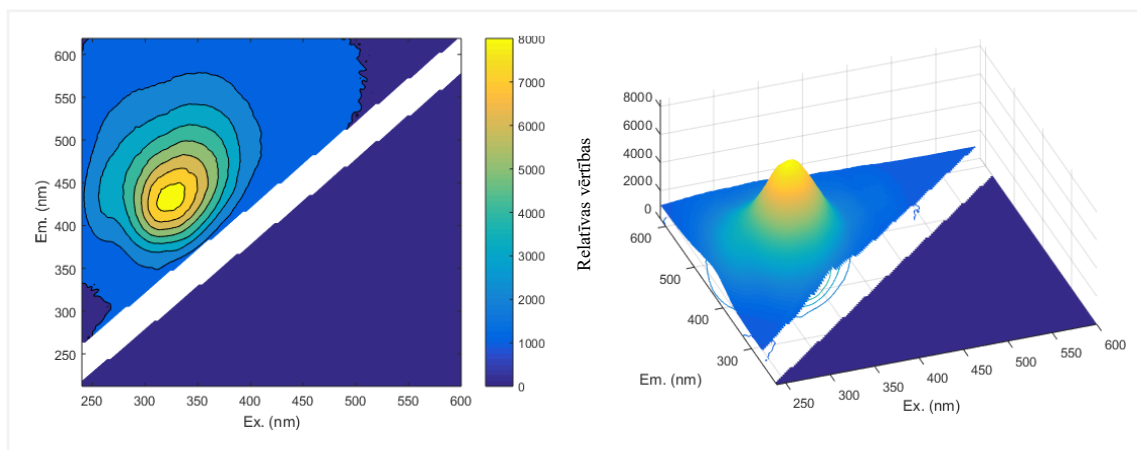
21. att. Meksikas fulvoskābes 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisas puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labas puses)



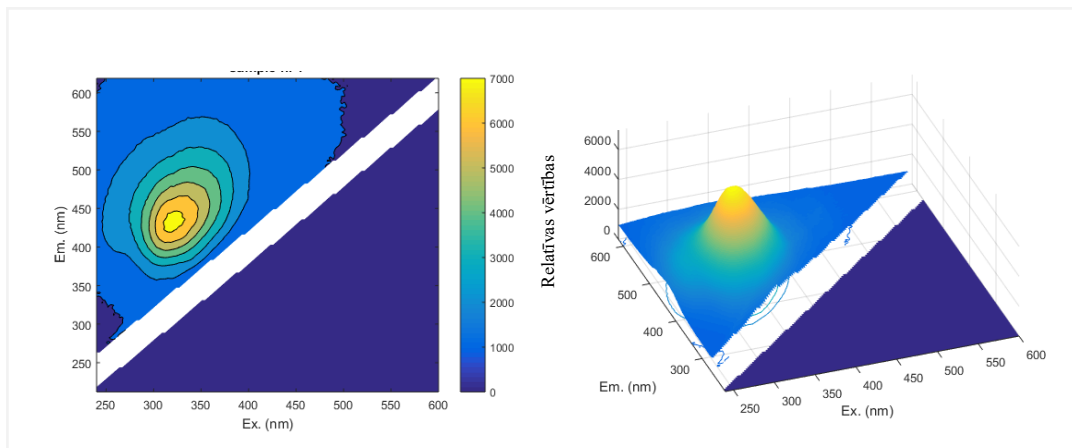
22. att. No Baltezera izdalītas fulvoskābes 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisas puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labas puses)



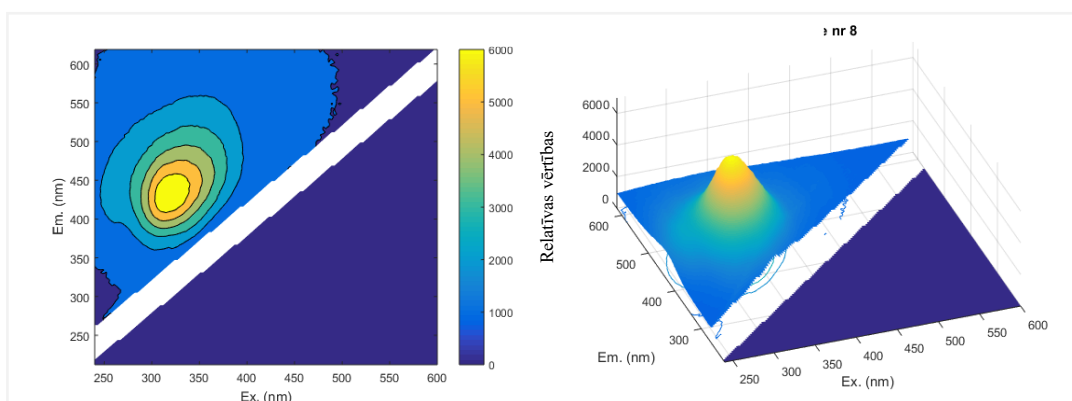
23. att. No Narvas upes izdalītas fulvoskābes 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisas puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labas puses)



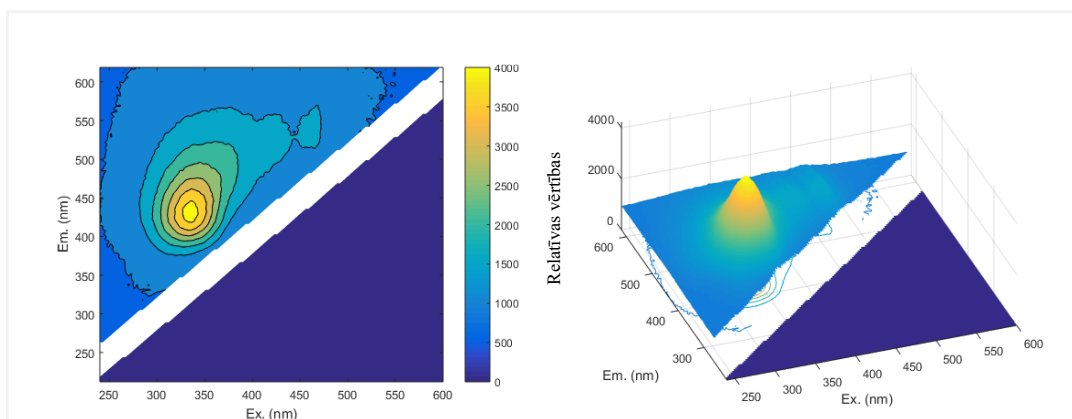
24. att. No Nemunas upes izdalītas fulvoskābes 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisas puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labas puses)



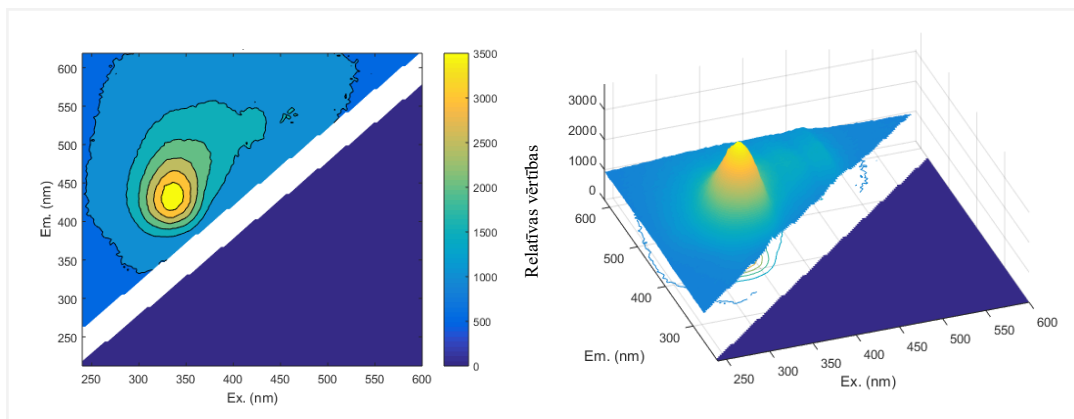
25. att. No Nevas upes izdalītas fulvoskābes 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisās puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labās puses)



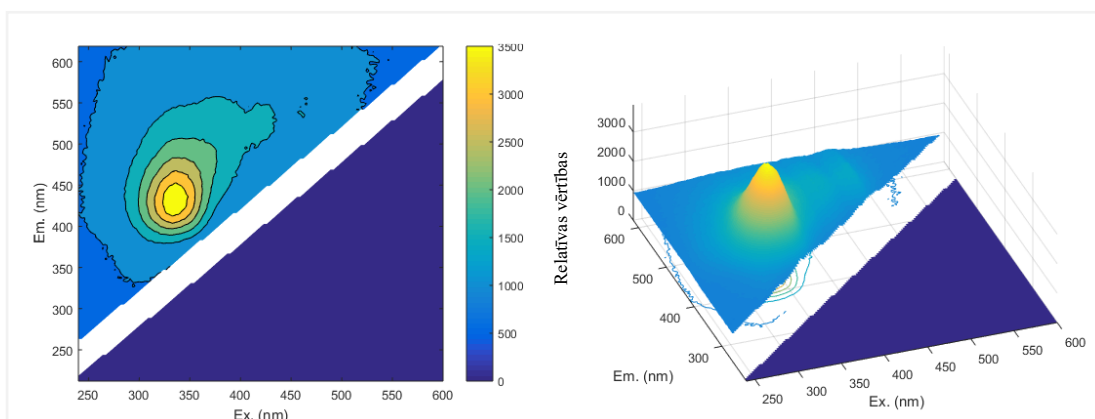
26. att. No Svirjas upes izdalītas fulvoskābes 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisās puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labās puses)



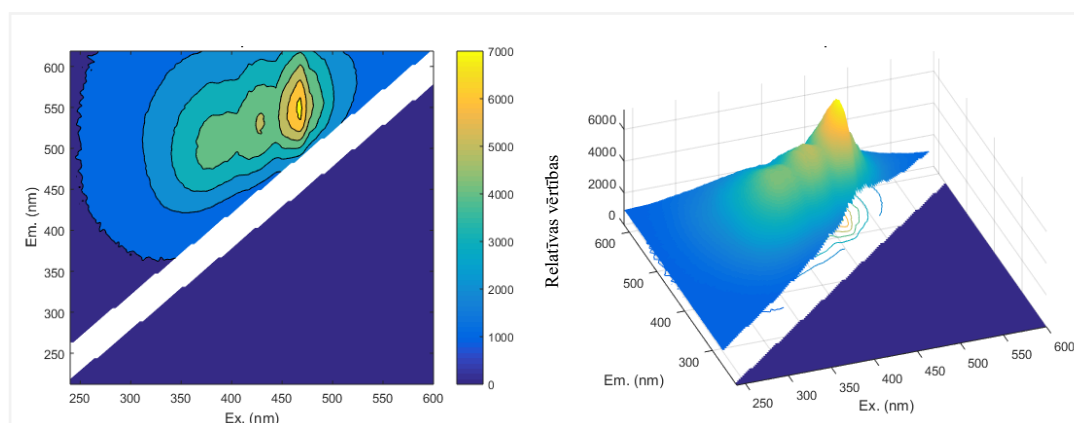
27. att. Krievijas “Lignohumate” produkta humusvielas 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisās puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labās puses)



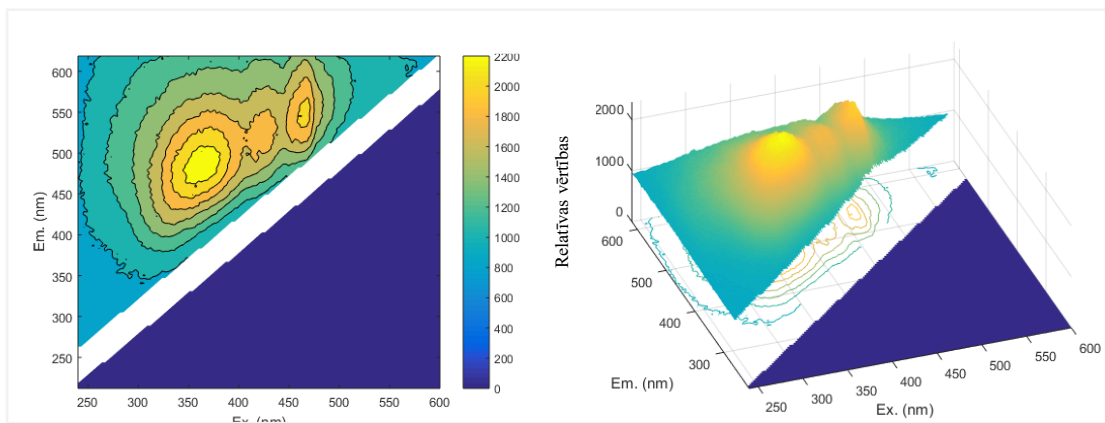
28. att. Krievijas “Greener” produkta humusvielas 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisās puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labās puses)



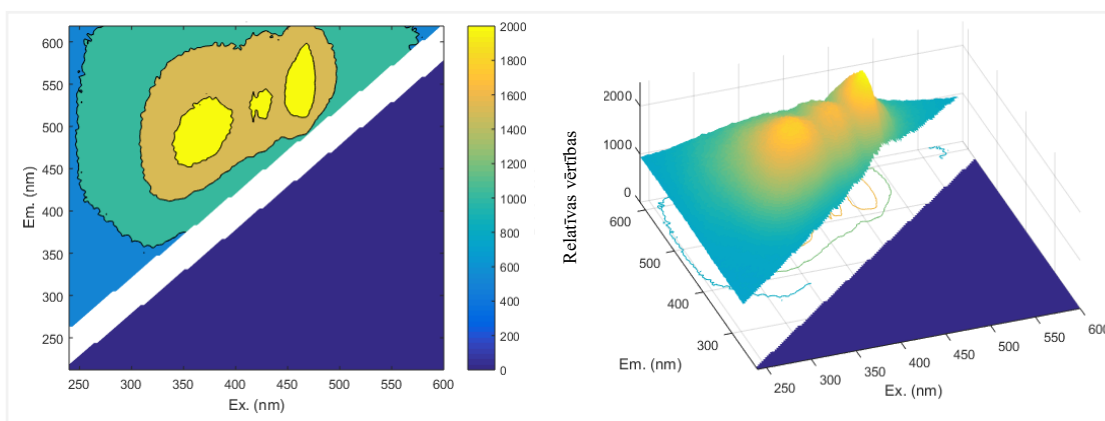
29. att. No Baltezers izdalītās humusvielas 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisās puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labās puses)



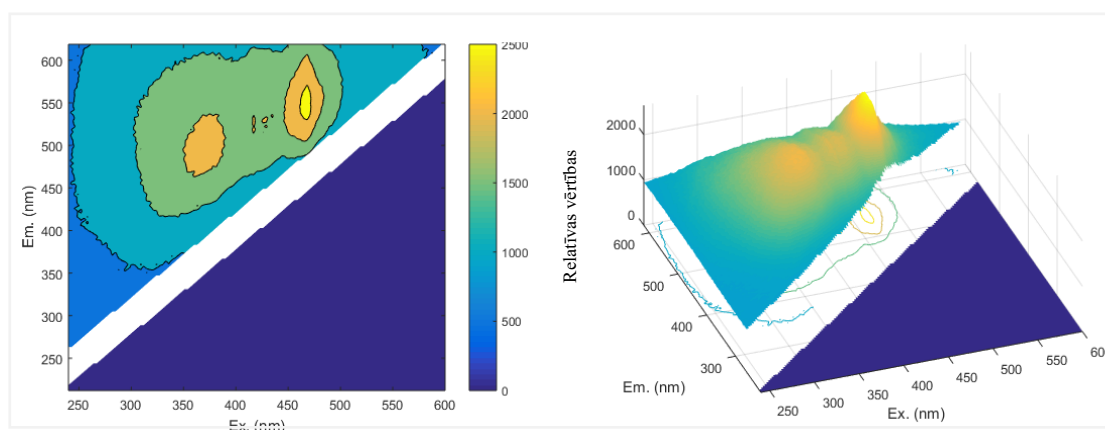
29. att. No Daugavas izdalītās humusvielas 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisās puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labās puses)



30. att. No komposta izdalītas humusvielas 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisas puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labas puses)



31. att. No vermikomposta izdalītas humusvielas 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisas puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labas puses)



31. att. No augsnes izdalītas humusvielas 2D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no kreisas puses) un 3D ierosināšanas (Ex) emisijas (Em) matricas spektrs (no labas puses)

Bakalaura darbs „Humusvielu izcelsmes-īpašību izpēte izmantojot to multiparametru raksturojumu” izstrādāts LU Ķīmijas fakultātē.

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

Autors: _____

(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs profesors, Dr. chem. Māris Kļaviņš: _____

(personiskais paraksts) (datums)

Vadītājs profesors, Dr. chem. Arturs Vīksna: _____

(personiskais paraksts) (datums)

Recenzents docente, Dr.chem. Agnese Osīte: _____

(personiskais paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: _____ (datums)

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: _____ Vija Gutāne

(personiskais paraksts)

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

_____ protokols Nr. _____ (ieraksta sekretārs)

(datums)

(protokola Nr.)

Komisijas sekretāre, lektore: _____ Z. Balcerbule

(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)