

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

MAĢISTRA DARBS

GAISTOŠO EKSTRAKTVIELU IZPĒTE PELOĪDU
ORGANISKAJĀ FĀZĒ

Autors: ROBERTS FEDOROVSKIS

Stud. apl. Nr: rf07007

Zinātniskais vadītājs: Dr. chem., asoc. prof.

PĒTERIS MEKŠS

RĪGA

2014

KOPSAVILKUMS

Gaistošo ekstraktvielu izpēte Peloīdu organiskajā fāzē.

Fedorovskis R., zinātniskais vadītājs Dr. chem. Mekšs P. Maģistra darbs, 54 lappuses, 31 attēls, 17 tabulas, 39 literatūras avoti. Latviešu valodā.

Darbā apkopota informācija par peloīdiem, to veidošanos, izmantošanu un ķīmisko sastāvu. Ar gāzu hromatogrāfijas metodi analizēta Cenu tīreļa kūdra, ārstnieciskās dūņas no Baldones purva un ārstnieciskās dūņas no Ķemeru purva pirms un pēc termiskās sterilizācijas. Noteikta gaistošo savienojumu stabilitāte gada laikā Baldones ārstnieciskajās dūņās. Analizētajos paraugu ekstraktos noteikts gaistošo savienojumu sastāvs pirms un pēc parauga apstrādes ar N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamīdu, rezultāti salīdzināti ar literatūrā atrodamajiem pētījumiem.

PELOĪDI, KŪDRA, ĀRSTNIECISKĀS DŪŅAS, GĀZU HROMATOGRĀFIJA,
MASSPEKTROMETRIJA.

ABSTRACT

Research on Volatile Compounds in Organic Phase of Peloids. Fedorovskis R., the supervisor Dr. chem. Mekšs P. Master's thesis, 54 pages, 31 figures, 17 tables, 39 literature sources. In latvian.

In the work information about peloids, its chemical composition and uses is summarized. Peat from Cenu tīrelis, healing mud from bog of Baldone and Healing mud from bog of Kemerī before and after heat sterilization with gas chromatography- mass spectrometry method is analyzed. Stability of volatile compounds in healing mud from bog Baldone within a year is determined. The composition of volatile organic compounds before and after silylation of peat extract is determined and compared with publicized results.

PELOIDS, HEALING MUD, PEAT, GAS CHROMATOGRAPHY, MASS SPECTROMETRY.

SATURS

APZĪMĒJUMU SARAKSTS	5
IEVADS	6
1. LITERATŪRAS APSKATS	7
1.3 Purvi	7
1.4 Vispārīgs purvu iedalījums	8
1.5 Kūdra	9
1.6 Peloīdi	10
1.7 Peloīdu ķīmiskais sastāvs	11
1.8 Gaistošo savienojumu peloīdu ķīmiskā sastāvā nozīme.	15
1.9 Peloīdu ķīmiskā sastāva pētīšanas metodes.	15
1.10 Peloīdu izmantošana ārstniecībā	18
1.10.1 Vēsture	18
1.10.2 Priekšrocības peloīdu izmantošanā ārstniecībā	18
1.10.3 Trūkumi peloīdu izmantošanā ārstniecībā	19
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	20
2.1. Izmantotie reaģenti un vielas	20
2.2. Izmantotā aparatūra un trauki	20
2.3. Paraugu apraksts	21
2.4. Paraugu sagatavošana	21
2.4.1. Žāvēšana	21
2.4.2. Žāvēšanas metodes efektivitātes pārbaude	21
2.4.3. Ekstraktu iegūšana	22
2.5. Ekstraktu apstrāde ar sililējošo aģentu	22
2.6. Paraugu analīze	22
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	25
3.1. Žāvēšana un masas zuduma žāvējot noteikšana	25
3.2. Žāvēšanas metodes efektivitātes pārbaude	25
3.3. Ekstrakcijas apstākļu optimizēšana	26
3.4. Paraugu analīze izmantojot gāzu hromatogrāfiju.	27
SECINĀJUMI	50
PATEICĪBAS	51
LITERATŪRAS SARAKSTS	52
1. Pielikums	55

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

GC-gāzu hromatogrāfija;

MS-masspektrometrija;

Ķ-1- žāvētu Ķemeru dūņu parauga ekstrakts heksāna:acetona (1:1) maisījumā (ekstrakts);

Ķ-2- termiski sterilizētu Ķemeru dūņu parauga ekstrakts;

B-1- žāvētu Baldones dūņu parauga ekstrakts;

B-2- žāvētu Baldones dūņu, kas pirms žāvēšanas nostāvējušas gadu plastmasas traukā istabas apstākļos, parauga ekstrakts;

B-3- žāvētu Baldones dūņu, kas pirms žāvēšanas nostāvējušas gadu plastmasas traukā istabas apstākļos, parauga ekstrakts, kas apstrādāts ar sililējošo aģentu;

C-1- Cenu tīreļa žāvētas kūdras parauga ekstrakts;

C-2- žāvētas Cenu tīreļa kūdras, parauga ekstrakts, kas apstrādāts ar sililējošo reaģentu;

m_{IS,šk}- pievienotā iekšējā standarta šķīduma masa;

m_{IS}- pievienotā iekšējā standarta masa;

m.z.ž.- masas zudums žāvējot;

t_{vid}- vielas vidējais izdalīšanās laiks, aprēķināts no paralēlu analīžu rezultātiem;

S_{vid}- vidējais vielas analītiskā signāla laukums, aprēķināts no paralēlu analīžu rezultātiem;

w_{vid}- vielas masas daļa paraugā (μg/g), aprēķināta no paralēlu analīžu rezultātiem;

Sn- standartnovirze;

c_{w,not}- noteiktās vielas masas daļa (%) no kopējās noteikto vielu masas.

IEVADS

Peloīdu lietošanai ārstniecībā un skaistumkopšanā pasaulē ir ļoti sena vēsture. Šīs metodes jau senajā Ēģiptē tika plaši lietotas tautas medicīnā. Laika gaitā peloīdu terapija ir dēvēta dažādi, piemēram, kā ārstniecisko dūņu vannas, dubļu vannas vai balneoterapeitiskās vannas. Šo materiālu lietošanai ir piedēvētas dažādas ārstnieciskās īpašības- reimatisma sāpju mazināšana, muskuļu tonusa atjaunošana, sieviešu slimību ārstēšana. Lai arī ilgtermiņā peloīdi ir pierādījuši savu efektivitāti praksē, ir nepieciešams pārliecināties par to arī izzinot to ķīmisko sastāvu.

Tā kā mūsdienās Eiropas Savienības likumdošana ir tendēta uz to, lai ārstniecībā un skaistumkopšanā tiktu izmantotas tikai izpētītas un drošas vielas, ir nepieciešams padziļināti izpētīt peloīdus, ko izmanto balneoterapijā kā materiālus ārstnieciskajām dūņu vannām, iegūstot informāciju par to iespējamo patieso ietekmi uz cilvēka organismu. Tādēļ, lai mazinātu risku lietot līdz galam neizpētītus materiālus ārstniecībā un skaistumkopšanā, ir nepieciešams izpētīt arī Latvijā sastopamās un lietotās ārstnieciskās dūņas, kuru izpētei ir pievērsts visai maz uzmanības. Tādēļ arī projekta „Ārstniecisko dūņu aktīvo frakciju attīrīšana, raksturojums un stabilizācija profilaktisku, ādas atjaunināšanos veicinošu higiēnas un kosmētikas preparātu izstrādei” ietvaros tika saņemti šo dūņu paraugi no Ķemeru purva un Baldones purva, lai noteiktu gaistošo savienojumu klātbūtni tajos un to raksturu.

Maģistra darba mērķis ir izpētīt Ķemeru un Baldones ārstniecisko dūņu ķīmisko sastāvu ar gāzu hromatogrāfiju-masspektrometriju, salīdzināt iegūtos rezultātus ar līdzīgā veidā iegūtiem datiem par purva kūdras un ar literatūrā atrodamajiem datiem par peloīdiem.

Darba uzdevumi:

- Apkopot literatūru par peloīdiem, to vēsturi, iegūšanu, izmantošanu un sastāvu.
- Veikt Ķemeru un Baldones dūņu paraugu analīzi izmantojot gāzu hromatogrāfiju-masspektrometriju.
- Izpētīt termiskās sterilizācijas ietekmi uz peloīdu ķīmisko sastāvu.
- Izpētīt gaistošo savienojumu stabilitāti gada laikā ārstnieciskajās dūņās, glabājot tās istabas temperatūrā.
- Lai salīdzinātu ārstniecisko dūņu ķīmisko sastāvu ar kūdras ķīmisko sastāvu, iegūt Cenu tīreļa kūdras paraugu un veikt tā analīzi izmantojot gāzu hromatogrāfiju-masspektrometriju.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.3 Purvi

Purvs ir sauszemes ekosistēma, kurai raksturīgs pastāvīgs periodisks mitrums, specifiska augu valsts, kā arī kūdras veidošanās un uzkrāšanās. Kūdras slānis var vēl nebūt izveidojies atkarībā no purva attīstības stadijas. Pasaulē nav vienotas purvu definīcijas, bet pārsvarā pēc kūdras slāņa biezuma noteiktas teritorijas augsnē nosaka, vai interesējošais areāls ir purvs vai nav. Tiek uzskatīts, ka, lai sāktu veidoties purviem līdzīga vide, ir pietiekams, ja augsnē ir vismaz 5 cm biezs kūdras slānis, kurš daļēji izolē augus no gruntsūdeņiem un veicina tālāku kūdras slāņa veidošanos. 1.1. tabulā ir parādīts dažās pasaules valstīs nepieciešamais kūdras slāņa biezums purvainā areālā, lai to varētu dēvēt par purvu [1].

Ņemot vērā iepriekš minētos faktoros, purvi aizņem aptuveni 3 % no zemeslodes sauszemes virsmas. Tie ir sastopami visās klimatiskajās zonās, izņemot arktisko. Mērenajā klimata joslā, kurā ietilpst arī Latvijas teritorija, nokrišņu daudzums pārsniedz iztvaikošanu līdz ar to, labvēlīgi ietekmējot purvu veidošanās procesus. Pēc Kūdras Ražotāju Asociācijas (KRA) datiem, 6900 km² jeb 10,7 % no Latvijas valsts teritorijas aizņem purvi. Jāņem vērā, ka KRA par purviem uzskata platības ar kūdras slāni vismaz 0,3 m un kas nav mazākas par 1 ha. Ņemot vērā šo faktu KRA ir noteikusi, ka Latvijā atrodas 0,4 % no pasaules kūdras krājumiem, kas ierindo Latviju 8. vietā pasaulē pēc kūdras krājumiem uz vienu iedzīvotāju [2].

1.1. tabula

Purvu identificēšanas faktors dažās pasaules valstīs [1,3].

Nr. p. k.	Valsts vai institūcija	Kūdras slāņa biezums, cm
1.	Latvija (Bušs)	vairāk par 30 cm
2.	LPSR kūdras fonds	vismaz 30 cm
3.	Īrija	45 cm nenosusinātas platības 30 cm nosusinātas platības
4.	Lielbritānija	50 cm
5.	Vācija	20 cm
6.	Kanāda	60 cm
7.	FAO/UNESCO	40 cm

Var minēt Overbeka 1975. gadā publicēto purvu definīciju, kurā kā galvenā purva iezīme ir minēta purvam specifisko augu populāciju ražotās organiskās matērijas uzkrāšanās, kas

ir lielāka par tās zudumu un pietiekamā mitruma, nepietiekamā skābekļa un zemās temperatūras dēļ izraisa kūdras veidošanos un uzkrāšanos [1].

1.4 Vispārīgs purvu iedalījums

Purvu iedalījums ir visnotaļ neviennozīmīgs jēdziens, jo katrā valstī, katrā zinātnes nozarē un arī vēsturiski katrā laika periodā ir bijusi sava purvu klasifikācija akcentējot uzmanību uz to, kas attiecīgajā brīdī ir licies svarīgi. Purvus pārsvarā iedala pēc to barošanās un ūdens ieguves veida. Tos iedala minerotrofos un ombotrofos purvos. Minerotrofo purvu barības vielu galvenais avots ir gruntsūdeņi, jo tajos kūdras slānis nav pietiekami biezs, lai augsnes virskārtu no tiem izolēti. Turpretim ombotrofos purvos gandrīz kā vienīgo barības vielu avotu var minēt nokrišņus, jo izveidojušais kūdras slānis izolē augsnes virskārtu no pazemes ūdeņos esošajām barības vielām un minerālvielām un augu saknes nesniedzas līdz minerālaugsnei [1,3,4].

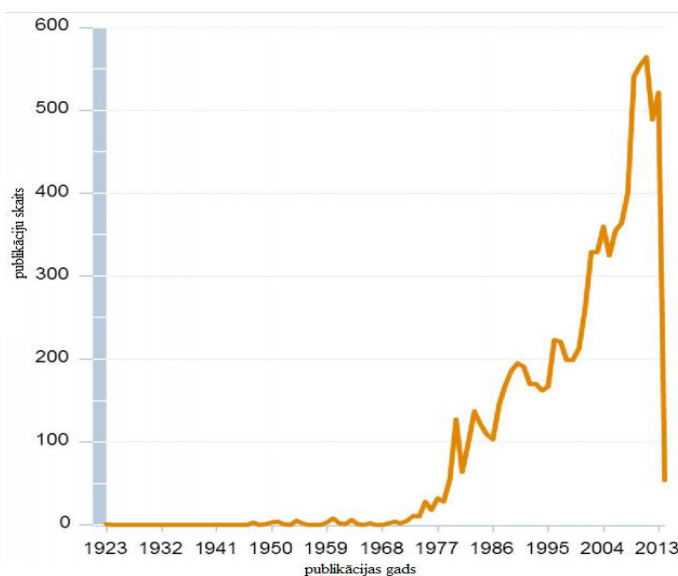
Zemie purvi. Zemie purvi ir visai izplatīti Latvijas teritorijā, tie aizņem pusi (49%) no Latvijas purvu platības. Zemie purvi pieder pie minerotrofiem purviem. Tie ir purvi to evolūcijas sākuma stadijā. Zemie purvi veidojas pārpurvojoties ezeriem, vecupēm vai zemām ieplakām. Tajos kūdras slānis ir mazākais salīdzinot ar citiem purvu veidiem, kūdra ir mineralizēta un tās skābums ir niecīgs (pH 6-7). Galvenās augu populācijas veido gan augstās, gan zemās grīšļu sugas kā sāres grīsis (*Carex panicea*), Hosta grīslis (*C. hostiana*), zvīļaugļu grīslis (*C. lepidocarpa*) [1-4].

Pārejas purvi. Pārejas purvi veidojās no zemajiem purviem, tajos uzkrājoties kūdras slānim tādējādi mazinoties gruntsūdeņu lomai, bet pieaugot nokrišņu lomai augu populāciju barības vielu ieguvei, tādēļ to populācijas arvien vairāk ietekmē klimata izmaiņas. Pārejas purvus iedala pie minerotrofajiem purviem, jo augi nav pilnībā izolēti no gruntsūdeņiem. Mainoties barības vielu ieguves veidam mainās arī sastopamie augi- pieaug balto sūnu- sfagnu daudzums teritorijā. Pārejas purvos kūdras daudzums ir lielāks, kūdra ir skābāka un lielākā mērā humificējusies. Šo purvu virsa ir sausāka kā zemajiem purviem. Latvijā tie aizņem nelielu (9%) no kopējās purvu platības [1-4].

Augstie purvi. Augstie purvi pieder pie ombotrofajiem purviem un barības vielu galvenais avots tiem ir nokrišņi, kā rezultātā to augsne ir ar barības vielām ļoti nabadzīga. Tajos esošās populācijas ļoti nopietni ietekmē klimata izmaiņas un atmosfēras piesārņojums. Tie parasti veidojās ilgā laika periodā, uzkrājoties kūdras daudzumam pārejas purvos. To augsnei ir raksturīga skāba vide (pH 3-4), kas ir rezultāts dominējošās augu populācijas- sfagnu sūnu metabolismam. Augstie purvi aizņem aptuveni pusi (42%) no kopējās Latvijas purvu platības [1-4].

1.5 Kūdra

Viens no svarīgākajiem labumiem, ko var iegūt no purviem ir kūdra. To var izmantot enerģijas ieguvei kā kurināmo, lauksaimniecībā kā mēslojumu un arī ārstniecībā kūdra ir samērā plaši lietota balneoterapeitiskajās vannās. Kūdras plašās pielietojamības dēļ tās pētījumu apjoms laika gaitā ir ievērojami palielinājies, ko apliecina 1.1. attēls, kurā var redzēt publikāciju skaitu par šo tēmu no 1923. līdz 2014. gadam pēc datubāzes *Scopus* datiem.



1.1. att. Publikāciju skaits laika periodā no 1923.-2014. g. (dati iegūti www.scopus.com meklējot „peat” (kūdra no angļu val.)) [5].

Kūdra veidojās augu metabolisma atliekām uzkrājoties purvā un tām biodegradējoties, humificējoties jeb vienkārši fizikāli un ķīmiski sairstot, tādēļ kūdras sastāvs tieši atspoguļo purva fitocenozi un tās izmaiņas laikā. Pēc kūdras slāņa var spiest par purva vecumu un izcelsmi [6].

Biodegradācijas ātrums anaerobos apstākļos ir ļoti mazs. Šo degradācijas reakciju rezultātā izdalās CO₂, metāns un humusvielas- organiskie savienojumi ar lielām molekulmasām un lielu stabilitāti vidē. Humusvielas atkarībā no to šķīdības iedala humusskābēs (labi šķīst ūdenī pie augstām pH vērtībām), himatomelānskābēs (labi šķīst spirtos) un fulvoskābēs (labi šķīst ūdenī pie jebkādam pH vērtībām) [4,6].

Humusvielas ārstniecībā var izmantot kā pretiekaisuma, pretalerģijas, antibakteriālas, antifungālās vielas. Humusvielas var lietot arī imunitātes uzlabošanai. Humusvielas labi sorbē daudzas bioloģiskās molekulas kā peptīdus, cukurus, nukleīnskābes un taukus. Balneoloģijā parasti tiek izmantotas humusvielas no kūdras, kas ir humificējušies vismaz par 40-50 %. Balneoterapijā lietojamai kūdrai ir jāsaturs vismaz 85 % dabiskā mitruma, humusvielām jābūt vismaz 20 % no sausnes un tā nedrīkst saturēt smagos metālus [7-9].

1.6 Peloīdi

Peloīdi ir naturāls produkts, ko veido viendabīgi sajaucot organisko un neorganisko matēriju (parasti kūdra) ar ūdeni un kas ir pielietojama ārstniecībā kā ārēji lietojama komprese. Tā peloīdus definēja Levis agrajā 1933. gadā [10]. Kā iepriekš minēts, Latvijā ir iespaidīgi kūdras krājumi, bet kūdra ir bieži lietota kā pamatkomponents peloīdu gatavošanā, tieši tādēļ Latvijā šo materiālu izpēte varētu būt ļoti aktuāla.

Tā kā šī definīcija nebija pietiekami precīza un skaidra, bet peloīdu pētniekiem tā bija nepieciešama, pēc pieciem gadiem tos definēja kā substanci, kas veidojās sarežģītu ģeoloģisko procesu rezultātā. Tai sajaucoties ar ūdeni var novērot dziedējošas īpašības un to var lietot ārstniecībā. Tika nodalīti arī naturālie peloīdi- materiāli, ko var lietot ārstniecībā tādā veidā un formā kā tie sastopami dabā vai pārveidoti tā, lai nemainītu to ķīmiskās un fizikālās īpašības. Tika definēti arī mākslīgie peloīdi- materiāli, kuru lietošanai dabā sastopamā substance jāpakļauj pārvērtībām, tādā veidā uzlabojot tās ārstnieciskās īpašības [9].

Pēc vairāk kā desmit gadiem tika piedāvāta jauna definīcija- peloīdi ir materiāli, kas veidojas bioloģisko un ģeoloģisko procesu rezultātā un ko var lietot kā naturālos medikamentus, sajaucot tos noteiktās proporcijās ar dabīgo minerālūdeni. Šie materiāli izmantjami balneoterapeutiskajās vannās. Autori naturālos peloīdus nosauca par spontānajiem peloīdiem, īpaši uzsverot, ka gan naturālo, gan mākslīgo peloīdu dziedējošo īpašību izmantošanai ir ļoti svarīgi tos sajaukt ar dabīgo minerālūdeni. Šajā darbā ir minēts, ka nav iemesla uzskatīt, ka mākslīgo (uzlaboto) peloīdu dziednieciskās īpašības būtu labākas kā dabīgajiem, jo dabīgo materiālu apstrādes rezultātā substance ne tikai iegūst papildus labās īpašības, kā dēļ apstrāde veikta, bet arī zaudē dažas no tām [7].

1949. gadā 4. ISMH konferencē Daksā tika rasta jauna peloīdu definīcija- peloīdi ir naturālo produktu, kas veidojušies bioloģisko vai ģeoloģisko, vai gan bioloģisko gan ģeoloģisko procesu rezultātā, maisījums ar minerālo ūdeni (pieļaujot arī to jaukšanu ar jūras sālsūdeni), ko lieto terapeitiskajiem mērķiem, precīzāk terapeitiskajās vannās [10].

Peloīdi ir hipertermāli vai hipertermalizēti terapeitiskie materiāli, kas iegūti sajaucot ģeoloģisko vai fitoloģisko cieto matēriju ar minerālūdeni, kas reprezentē dziednieciskas īpašības un var tikt izmantoti terapeitiskajām vannām. Tā peloīdus definēja 1951. gadā Pisani. [10]

Vēlāk izteiktās peloīdu definīcijas ir daudz sarežģītākas un plašākas. Canellas 1988. gadā nodalīja piecus peloīdu veidus:

- Senie peloīdi, kas veidojušies karstam minerālūdenim plūstot caur minerālo substanci (augšni) attīstot tajā bakterioloģisko floru.
- Peloīdi tiešā nozīmē, kas veidojušies dabiskos baseinos.
- Pieaudzētie peloīdi, kuru kūdrainais substrāts un flora veidojušies atsevišķi.

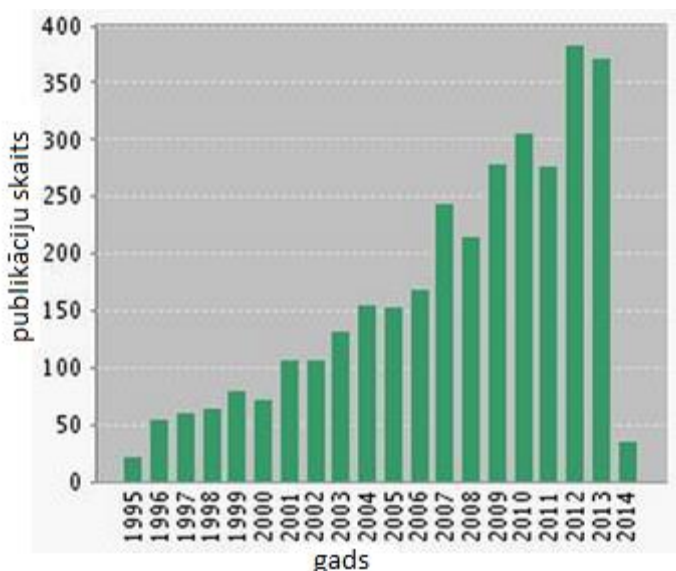
- Fango vai fangoīdi- organo-minerālā substrāta sajaukums ar minerālūdeni.
- Minerālūdens pasta-kūdras substrāta un minerālūdens sajaukums [8-10].

Mūsdienās kā vienu no peloīdu vislabāk aprakstošo definīciju minējis Tserenpil- peloīdi ir multikomponentu sistēma, kas sevī ietver minerālūdeni, minerālvielas, organisko matēriju un organominerālos kompleksus, un var tikt izmantota ārstnieciskajām procedūrām [11].

2013. gadā Gomes definējis peloīdus kā dubļu suspensiju ar ārstnieciskām un/vai kosmetoloģiskām īpašībām. Dubļu suspensija satur ģeoloģiskas un/vai bioloģiskas izcelsmes sīkgraudainu matēriju jūras sālsūdenī vai minerālūdenī. Tiem piemīt antioksidanta, pretiekaisuma vai pretcelulīta vielas īpašības. Peloīdu aktivitāte ir saistīta ar mikroorganismu spēju dzīvot tajos, kā rezultātā peloīdi tiek piesātināti ar mikroorganismu metabolisma galaproduktiem. Šos materiālus var izmantot peloterapijā, ko citur saprot kā dubļu terapiju, terapeitiskiem vai ādas kopšanas mērķiem [11].

1.7 Peloīdu ķīmiskais sastāvs

Kā jau iepriekšējā nodaļā minēts, peloīdu pētniecība ir visnotaļ sena, bet īpaši pēdējā laikā, sakarā ar valsts un ES likumu maiņu, kas nozīmē stingrākus nosacījumus ārstniecībā un skaistumkopšanā lietotajiem materiāliem, ir paplašinājusies, jo ir nepieciešams pierādīt, ka viss, ko lieto ārstniecībā un skaistumkopšanā, ir pilnīgi drošs un izpētīts. Šo faktu apstiprina 1.2. attēls, kas pārskatāmi parāda publikāciju par peloīdiem citējamības pieaugumu no 1995. gada, kas savukārt liecina par peloīdu pētījumu paplašināšanos.



1.2. att. Publikāciju citējamība laika periodā no 1995. Līdz 2014. gadam (dati iegūti www.isiknowledge.com, meklējot „peloids” 06.03.2014.) [12].

Kā vienu no svarīgākajām peloīdu īpašībām var minēt dabisko mitrumu tajos. Kā dabisko mitrumu peloīdos saprot ūdens daudzumu materiālā, kura vidē peloīds ir veidojies. Tā daudzumam jāsvārstās ap 85 % [7-11].

Literatūrā pārsvarā ir sastopami pētījumi par peloīdu jeb ārstniecībā izmantojamās kūdras elementāro sastāvu. Daudz zinātnieku uzskata, ka peloīdu ārstnieciskās īpašību nopietns limitējošais faktors ir minerālvielas kā lietotajā kūdrā, tā arī ūdenī, kas izmantots peloīdu gatavošanā [7-11]. Tā Igaunijas pētnieki [13] ir analizējuši 65 dažādus kūdras paraugus no atšķirīgām vietām un rezultāti, kas attēloti 1.2. tabulā, uzskatāmi parāda, ka kūdras elementārais sastāvs var būt krietni atšķirīgs un ir nepieciešams rūpīgi izvērtēt vai konkrētā kūdra ir lietojama ārstniecībā un tā tiešām būs pietiekami droša pacientam. Lai rūpīgi novērtētu un novērstu kontaminācijas risku ar kaitīgām vielām, ir nepieciešams kontrolēt materiālu sastāvu pirms to lietošanas [14].

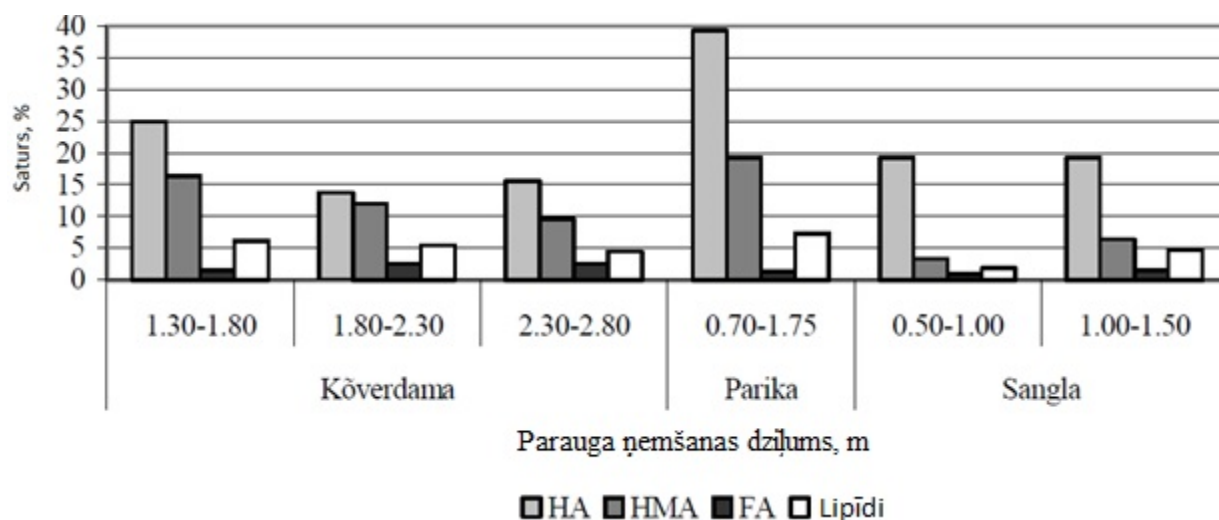
1.2. tabula

Igaunijā ņemtās kūdras elementu sastāvs [13].

Parametrs	Vienības	Vērtība	Sn	Minimālā vērtība	Maksimālā vērtība
pH (H ₂ O)	-	3,7	1,1	2,5	6,4
pH (CaCl ₂)	-	4,4	1	3,2	6,6
Ca	g/kg	10,4	12,2	0,6	53
Mg	mg/kg	691	767	120	3700
K	mg/kg	334	286	28	1000
Na	mg/kg	62	30	23	200
P	mg/kg	538	314	150	1900
S	g/kg	2,1	0,9	0,8	4,7
Mn	mg/kg	147	407	2	2300
Al	g/kg	2	2,2	0,2	9,2
Fe	g/kg	4,1	7,7	0,4	49
Cd	10μg/kg	29,6	21	4,3	89
Pb	mg/kg	20,8	13,1	1,7	53
Hg	μg/kg	192	96	0	436
Cr	mg/kg	8,7	19,6	0,5	110
Ni	mg/kg	3,8	6	0,3	32
Cu	mg/kg	4,7	4,9	1,2	37
Zn	mg/kg	18,8	18,3	1,8	90

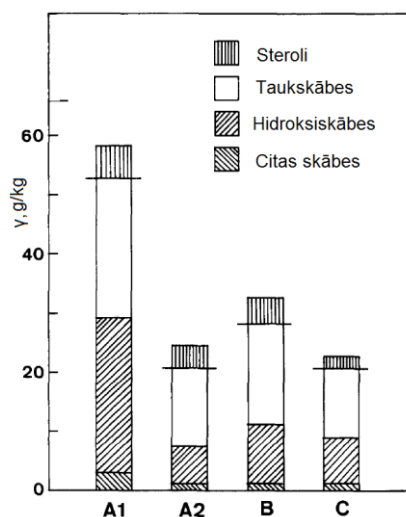
Par spīti neskaitāmajiem pētījumiem par kūdras elementāro sastāvu, ir atrodami arī literatūras avoti par kūdras organiskās fāzes sastāvu. Vairumā pētījumu ir minēts, ka humusvielu saturam kūdrā, lai to varētu efektīvi lietot balneoterapijā, ir jābūt ap 50 % [10,17]. Tā citi Igaunijas pētnieki [7] ir uzskatāmi parādījuši trīs lielāko Igaunijas purvāju kūdras organiskās

fāzes pamatsastāvu (1.3. att.). Tas labi ataino arī to, ka atkarībā no kūdras parauga ņemšanas dziļuma ir ievērojami atkarīgi arī tās ķīmiskais sastāvs organiskajā fāzē.



1.3. att. Igaunijas purvu kūdras sastāvs (HA-humusskābes, HMA- himatomelānskābes, FA-fulvoskābes) [7].

Daudz mazāk literatūrā ir sastopami pētījumi, kuros ir aprakstīts kūdras sastāvs attiecībā pret vieglāk gaistošiem organiskajiem savienojumiem, ko var noteikt ar gāzu hromatogrāfijas metodēm. Somijas zinātnieki pētot kūdras sastāvu, pētot kūdru kā kurināmo, ir noteikuši gaistošo savienojumu īpatsvaru četros dažādos kūdras paraugos. Viņu veiktajos eksperimentos tika noteiktas gaistošās vielas ar kopējo koncentrāciju no 25 g/kg līdz 60 g/kg rēķinot uz sausu kūdras paraugu. 1.4. attēlā ir redzams Somijas zinātnieku noteiktais gaistošo savienojumu grupu īpatsvars atkarībā no kūdras parauga [23]. Arī šis pētījums ataino, ka atkarībā no kūdras parauga ņemšanas vietas, ir ievērojami atkarīgs parauga ķīmiskais sastāvs



1.4. att. Somijas zinātnieku noteiktais gaistošo savienojumu īpatsvars dažādos kūdras paraugos [23].

Konkrētāku gaistošo savienojumu sastāvu kūdrā ir publicējuši zinātnieku grupa no Vācijas [24]. Viņi ir konstatējuši, ka darbā pētītajā kūdras paraugā lielākā koncentrācija ir kādai taukskābei n-C 26 (180 mg/kg). Samērā liela koncentrācija ir noteikta arī β -Sitosterolam-112 mg/kg. Kopējā noteikto vielu masas koncentrācija, rēķinot uz sausu parauga masu ir noteikta 780 mg/kg. Konkrētāku vielu sadalījumu paraugā skatīt 1.3. tabulā.

1.3. tabula

Gaistošo vielu noteiktās koncentrācijas [24].

Nr. p. k.	Vielā	φ , mg/kg
1.	D-Friedoelān-14-ēns	20
2.	Oleān-12-ēns	7,1
3.	Alkāns nC-31	16
4.	Nonakozanons	8,2
5.	C 3-(ēn)-Hopāns	7,4
6.	C 4 -Hopāns	7,1
7.	Alkāns nC-32	10
8.	Friedoleān-14-ēn-3-ons	23
9.	Stigmast-3,5-diēn-7-ons	13
10.	Stigmast-4-ēn-3-ons	18
11.	Friedoursān-3-ons	34
12.	Holest-4-ēn-3,6-dions	28
13.	Taukskābe nC-26	180
14.	Ergostanols	8
15.	Oktakozanols	21
16.	Dikarboksilskābe nC-21	38
17.	Dikarboksilskābe nC-23	62
18.	Taukskābe nC-28	84
19.	Ergostanols	8
20.	Triakontanols	15
21.	β -Sitosterols	112
22.	Palmitīnskābe	65
23.	Stearīnskābe	17

Ir vērts pieminēt 2012. gadā LU aizstāvēto bakalaura darbu [30], kurā tika pētīts galveno kūdras veidotāju-sfagnu ķīmiskais sastāvs ar GC/MS metodi. Tika noteikts, ka alkānu kopējā koncentrācija augos variē ap 130 $\mu\text{g/g}$ gaissausa parauga. Šajā darbā alkāni tika noteikti tos ekstrahējot un izolējot no pārējiem savienojumiem.

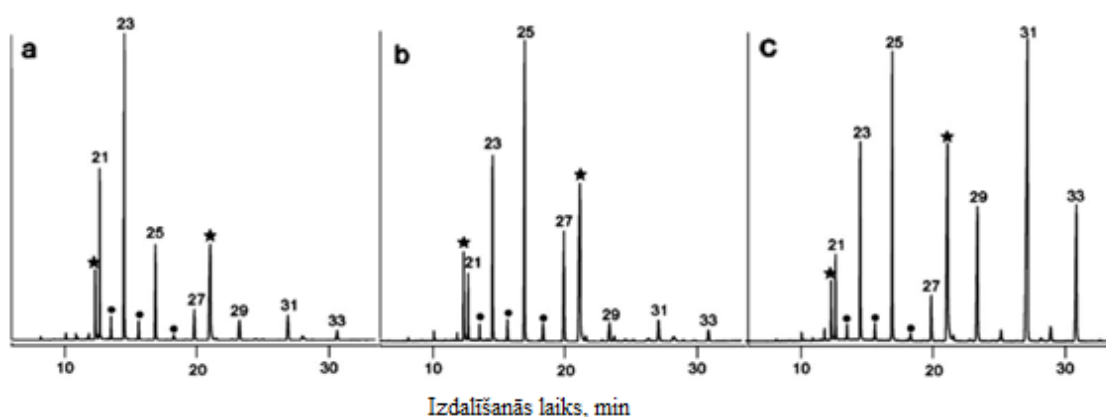
Vēlreiz jāizceļ, ka gaistošo organisko savienojumu daudzums peloīdos ir niecīgs- tas mērāms mikrogramos uz gramu izžāvētas kūdras. Tā Somijas zinātnieki ir izpētījuši, ka viņu pētītajos paraugos bija sastopami tādi savienojumi kā tarakser-14-ēns, taraksast-20-ēns, steroli un alkanoli. Kopējā n-alkānu (n-C₁₇ līdz n-C₃₅) koncentrācija svārstījās ap 84 $\mu\text{g/g}$. [16]. Citi Somijas zinātnieki [23] konstatējuši gaistošās vielas ar kopējo koncentrāciju 25 $\mu\text{g/g}$ līdz

60 µg/g. Vācijas pētnieki noteikuši kopējo gaistošo savienojumu daudzumu kūdrā 780 µg/g [24]. Savukārt pētnieki no Mongolijas secināja, ka viņu pētītajā paraugā ir neparasti liela gaistošo savienojumu koncentrācija- 3,7-5,4 % (37000-54000 µg/g) no sausa parauga masas [17]. Novērotās krasās gaistošo savienojumu koncentrācijas atšķirības vēlreiz apstiprina faktu, ka kūdras ķīmiskais sastāvs ir atkarīgs no attiecīgajiem augiem, kas auguši kūdras veidošanās laikā, tādēļ ir nepieciešams detalizēti izpētīt materiālu, pirms to lietošanas medicīnā vai skaistumkopšanā.

1.8 Gaistošo savienojumu peloīdu ķīmiskā sastāvā nozīme.

Balstoties uz faktiem, ka purvos esošā kūdra ir veidojusies ļoti ilgā laika periodā un ka kūdras veidošanās ir tieši atkarīga no nokrišņiem, pētnieki no Ķīnas [19] ir mēģinājuši pierādīt, ka purvos esošā kūdra samērā precīzi atspoguļo klimata izmaiņas laikā. Šīs klimata izmaiņas noteiktas analizējot n-alkān-2-onu n-C₁₉ līdz n-C₃₁ daudzumu kūdrā atkarībā no parauga noņemšanas dziļuma. Šī metode pēdējā laikā ir visnotaļ plaši lietota starp paleoekologiem, par ko liecina plašais publikāciju skaits par šo tēmu.

Bristoles pētnieki [15] ir pierādījuši, ka tieši n-alkānu daudzumu attiecība kūdrā ir atkarīga no sfagniem, kas attiecīgajā teritorijā vēsturiski ir auguši. Tā 1.5. attēls parāda n-alkānu sadalījumu atkarībā no trim dažādām sfagnu sugām, kas augušas pētītajā areālā. Attēlā parādīta alkānu koncentrācijas attiecība analizētajā paraugā, jo ir novērots, ka augsnē lielākā koncentrācija ir alkāniem ar nepāra oglekļa atomu skaitu molekulā un tieši pēc tiem arī var spriest par ekosistēmas stāvokli laikā, kad kūdra veidojusies.



1.5. att. n-alkānu sadalījums atkarībā no sfagnu sugas augošās parauga noņemšanas vietā (a-*Sphagnum balticum*, b- *Sphagnum fuscum*, c- *Sphagnum magellanicum*) [15].

1.9 Peloīdu ķīmiskā sastāva pētīšanas metodes.

Peloīdu pētīšanai var lietot ļoti plašu metožu spektru, atkarībā no tā, kādi tieši parametri interesē attiecīgajā gadījumā. Tie var būt- dabīgā mitruma daudzums materiālā, neorganisko

savienojumu un ķīmisko elementu īpatsvars paraugā, organiskās fāzes izzināšana attiecībā pret lielmolekulāriem vai mazmolekulāriem savienojumiem.

Dabiskā mitruma daudzums. Dabisko mitrumu paraugā var noteikt to izkarsējot 5 stundas 110° C, pirms un pēc tam paraugu nosverot. Pēc iegūtās masas starpības var rēķināt masas zudumu žāvējot.

Šāda metode ir parocīga, jo ir samērā ātra, taču, lietojot to, ir risks, ka liela daļa gaistošo savienojumu, kuru sastāvs ir niecīgs, iztvaikos žāvēšanas procesā. Tādēļ kā alternatīvu žāvēšanas metodi var lietot parauga žāvēšanu eksikatorā istabas temperatūrā, normālā spiedienā virs kristāliska NaOH, KOH vai molekulārā sieta. Šī metode ir daudz laikietilpīgāka, bet nodrošina gaistošo savienojumu saglabāšanu paraugā, kas ir svarīgi, ja tālāk izžāvētajā paraugā tiek analizēti šie savienojumi.

Elementārais peloīdu sastāvs. Ķīmisko elementu īpatsvaru paraugā var noteikt ar induktīvi saistītās plazmas masspektrometriju (ICP/MS). Šī metode ir pietiekami precīza un selektīva, taču kā lielu trūkumu ICP/MS var minēt tās lielās izmaksas gan aparatūras ziņā, gan izejvielu ziņā. Iepriekšējā nodaļā uzskatāmi parādīts ar šo metodi iegūtais elementu īpatsvars Igaunijā noņemtās kūdras paraugos.

Lielmolekulāro organisko savienojumu peloīdu organiskā fāzē noteikšana.

Kā visplašāk lietoto metodi humusvielu noteikšanai var minēt 2004. gadā aprakstīto [39]. Šo metodi savos darbos ir lietojuši daudzi pētnieki [1,3,7]. sākumā paraugu apstrādā ar 0,2 M NaOH šķīdumu- 30 g paraugam pievieno 100 mL sārma šķīdumu un 5 h maisa istabas temperatūrā. Tad ļauj suspensijai 20 stundas nostādināties. Pēc tam to centrifugē un atdala humīnu (nešķīstošo daļu) no humusvielu ekstrakta (šķīstošās daļas). Humīns tiek vairākas reizes mazgāts ar attīrītu ūdeni, lai attīrītu to no šķīstošajām humusskābēm, izžāvēts un nosvērts.

Humusvielu ekstraktu tālāk apstrādā, paskābinot to ar 6M HCl šķīdumu līdz pH 2. Paskābināto šķīdumu 20 stundas maisa un centrifugē. Tiek atdalītas šķīstošās fulvoskābes no nešķīstošajām humusskābēm un himatomelānskābēm. Nešķīstošā frakcija tiek mazgāta ar destilētu ūdeni līdz mazgāšanas ūdenī vairs nav identificējami hlorīdioni. Tālāk izmazgātās humusskābju un himatomelānskābju maisījums tiek vairākas reizes mazgāts ar etanolu, tādā veidā ekstrahējot spirtā himatomelānskābes. Abas frakcijas, gan humusskābju, gan himatomelānskābju, tiek ietvaicētas, izžāvētas un nosvērtas.

Iepriekš iegūtais fulvoskābju šķīdumu var attīrīt ar hromatogrāfijas kolonnu atsāļošanai (piemēram, XAD-7 atsāļošanas kolonna). Attīrīto šķīdumu ietvaicē, izžāvē un nosver.

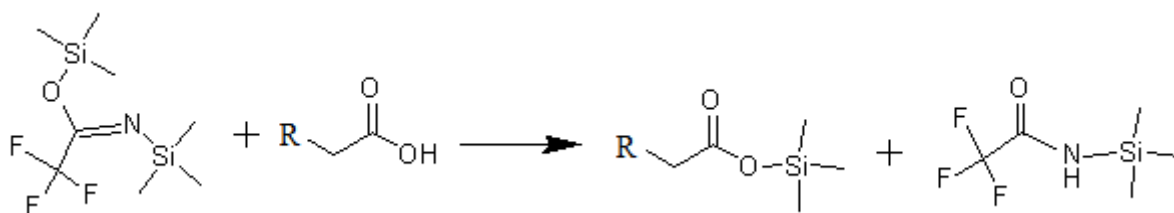
Lipīdus ir viegli noteikt, tos ekstrahējot no sausa parauga hloroforma: etanola (2:1) šķīdumā. Ekstrakts tiek ietvaicēts, izžāvēts un lipīdi tiek nosvērti.

Gaistošo organisko savienojumu peloīdu organiskā fāzē noteikšana

Kā labāko metodi gaistošo savienojumu pētīšanai var minēt gāzu hromatogrāfiju. Tā kā peloīdi ir dabas paraugs, par to ir liels nezināmās informācijas apjoms un galvenais ir identificēt tajā esošos nosakāmos savienojumus, bet to vislabāk ir izdarīt ar gāzu hromatogrāfiju tandēmā ar masspektrometriju (GC/MS). Šāda metode ļauj kā identificēt noteiktos savienojumus, salīdzinot to masas spektrus ar datu bāzē esošajiem, tā arī kvantificēt tos pēc signālu intensitātēm, tās salīdzinot ar iekšējā standarta signāla intensitāti. Šāda metode arī ir lietota visos atrastajos literatūras avotos, kur ir veikti pētījumi par gaistošajiem savienojumiem peloīdos.

Kā papildus parauga apstrādi pirms GC/MS analīzēm nosakot tikai n-alkānu daudzumu paraugā var minēt 2012.gadā LU aizstāvētajā bakalaura darbā lietoto briofītu (to pašu sfagnu-kūdras galveno veidotāju) ekstrakta dihlormetāna: metanola (1:1) apstrāde izlaižot to caur C60 silikagela kolonnu, kā eluentu lietojot heksānu. Šajā darbā iegūtais nepolāro savienojumu šķīdums heksānā tika ietvaicēts rotācijas ietvaicētājā, tad ietvaicēts slāpekļa plūsmā un analizēja ar GC/MS, kvantificējot vielas ar iekšējā standarta metodi [30].

Tā kā ir zināms, ka ar šādu metodi ir iespējams noteikt visai niecīgus vielu daudzumus (~1% no parauga masas), ir nepieciešams uzlabot analīzes efektivitāti, paplašinot nosakāmo vielu spektru. Ir arī zināms, ka peloīdu sastāvā ir plašs savienojumu spektrs ar lielām molmasām. To noteikšanai varētu lietot šķīdumu hromatogrāfiju, bet, lietojot šo metodi, radīsies problēma ar vielu identificēšanu [18], tādēļ parocīgāk tomēr ir lietot GC/MS. Kā vienu no piemēriem GC/MS analīzes uzlabošanai, var minēt parauga ekstrakta apstrādi ar sililējošo reaģentu bis(trimetilsilil)trifluoroacetamīdu. Šādā veidā smagākās vielas, kuru viršanas temperatūra ir pārāk liela, lai tās noteiktu ar GC, tiks padarītas vieglāk gaistošas un vielas kļūs nosakāmas [17,23]. Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamīda reakcija ar empīrisku taukskābi redzama 1.6. attēlā.



1.6. att. N,O bis(trimetilsilil)trifluoroacetamīda reakcija ar skābēm [31]

Kā cita organiskās fāzes pētīšanas metode var tikt minēta pirolīzes GC/MS. Šī metode atšķiras no GC/MS ar to, ka paraugs tiek termiski apstrādāts, tieši pirms tā ievades kolonnā. Tas tiek ievadīts sildsūnā un ātri vakuuma atmosfērā uzkaršēts līdz 600-1000° C, atrodoties kontaktā ar platīna stiepli. Tādā veidā lielmolekulārie savienojumi tiek fragmentēti un padarīti gaistoši. Šāda metode ļauj noteikt vielas ar daudz lielākām molekulmasām, bet neļauj precīzi identificēt

vielas, kas atrodas paraugā, jo paraugā esošās vielas maina savu ķīmisko struktūru pēc fragmentācijas [32].

1.10 Peloīdu izmantošana ārstniecībā

1.10.1 Vēsture

Peloīdu izmantošanai ārstniecībā ir ļoti sena vēsture- tās pirmsākumi meklējami jau senajā Ēģiptē. Senajos manuskriptos ir aprakstīta dubļu vannu ārstniecība, kas palīdz atbrīvoties no apdegumiem, sieviešu slimībām, dažos gadījumos no paralīzes un daudzām citām kaitēm. Tā arī Hipokrāts ir rakstījis par dubļu vannu labo ietekmi uz imūno sistēmu un veselību. Lai arī lielākā daļa šo rakstu apstiprina šo materiālu preventīvo un paliatīvo darbību pret dažādām kaitēm, nevar noliegt faktu, ka Eiropas balneoterapeitiskajām dziednīcām ir viena no senākajām vēsturēm starp pasaules dziednīcām, kas ir aktuālas arī mūsdienās [25].

Mūsdienās peloīdu ārstnieciskās īpašības pārsvarā izskaidro ar to fizioloģisko iedarbību un psiholoģisko iedarbību. Psiholoģiski peloterapija palīdz atslābināties un dziedēt kaites, ko izraisa stress [25-26].

Kā vienu no fizioloģiskajiem faktoriem var minēt peloīdu mehānisko ietekmi- sildīšana un spiediens. Šie faktori paātrina metabolismu vietās kur peloīdi iedarbojās uz ķermeni, piemēram, iedarbība uz limfmezgliem un dziļajiem asinsvadiem uzlabo metabolismu un asinsriti. Mehāniski peloterapija tonizē muskuļus un veicina muskuļu audu normālu funkcionēšanu un vielmaiņu [27].

Cits fizioloģiskais faktors- ķīmiskā ietekme ir ļoti maz izpētīta un zinātniekiem ir vājš priekšstats par šādu peloīdu ietekmi uz cilvēka organismu. Pamatā šī ietekme balstās uz ādas spēju absorbēt vielas, kas ir atrodamas peloīdu sastāvā. Tā pētīti no Spānijas ir izpētījuši elementu spēju ekstrahēties mākslīgajos sviedros. Šajā pētījumā mākslīgie sviedri tika pagatavoti saskaņā ar EN 1811:1998+A1: 2008 standartu- šķīdums saturēja 0,5 % nātrija hlorīdu, 0,1 % pienskābes, 0,1 % urīnvielas un 1 % amonjaka, šķīduma pH bija $6,5 \pm 0,1$. Lielākais elementu kustīgums tika novērots nātrijam, kālijam, kalcijam un magnijam. Interessants fakts ir tas, ka daži paraugi ievērojami paši absorbēja mākslīgajos sviedros esošos nātrija jonus.[28]

1.10.2 Priekšrocības peloīdu izmantošanā ārstniecībā

Peloīdi tiek plaši lietoti reimatisma sāpju mazināšanai, bet pārsvarā peloīdi klīniskajā ārstniecībā tiek lietoti kombinācijā ar medikamentiem, tādēļ to ārstnieciskā ietekme ir tikai daļēja, tā uzskata Spānijas speciālisti, kas ir pētījuši peloterapijas ietekmi pacientiem, kas lieto medikamentus ceļa locītavas osteohondrozes ārstēšanai. Rezultāti parādīja, ka gandrīz visiem pacientiem (92%) tika novērota ievērojama stāvokļa uzlabošanās [25].

Peloīdi plaši tiek lietoti kā sāpju mazinošs līdzeklis ārstējot osteohondrozi un reimatismu. Plaši šie materiāli tiek lietoti arī stresa samazināšanai. Kā lielu priekšrocību šo materiālu izmantošanai var minēt, ka tie ir dabas materiāli.

1.10.3 Trūkumi peloīdu izmantošanā ārstniecībā

Lai arī peloīdu izmantošanai ir ļoti daudz labo aspektu, tai ir arī vairāki trūkumi. Ir daudz pacientu, kam nav ieteicamas balneoterapijas procedūras, tādi kā pacienti ar sirds mazspēju, pacientiem ar strutojošām vai iekaisušām brūcēm, tuberkulozes slimniekiem, vēža slimniekiem, pacientiem ar ļoti jūtīgu ādu. Peloterapija nav ieteicama arī cilvēkiem, kas sirgst ar klaustrofobiju, jo balneoterapijā lietoto materiālu smagais svars var izraisīt pacientam lēkmi.

Kā trūkumu peloīdu lietošanā var minēt materiālu neērto glabāšanu, jo tie aizņem pietiekami daudz vietas tā kā vienai terapijai tiek izlietots relatīvi liels materiālu daudzums. Liels kroskontaminācijas risks apgrūtina peloīdu lietošanu ārstniecībā, kur ir jāseko noteiktiem standartiem un jāpierāda, ka to lietošana ir absolūti droša. [25-29]

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Izmantotie reaģenti un vielas

- Fišera reaģents „*Combi Titrant 5 Keto*” (1 mL Δ 1 mL H₂O), Apura.
- Šķīdinātājs Fišera titrēšanai (1-metoksi-2-propanols, etanols) „*Combi Solvent*”, Apura.
- Cikloheksāns, HPLC tīrība, „*Aldrich*”.
- Heksāns, HPLC tīrība, „*Aldrich*”.
- Acetons, HPLC tīrība, „*Fluka*”.
- Heptadekāns, 21,8 mg/50mL, „*Ehrenstorfer*” GmbH.
- Heptadekāns, 20,0 mg/50mL, „*Ehrenstorfer*” GmbH.
- Nesējgāze, hēlijs (99,999 %).
- N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamīds, 98 %, „*Merck*”.

2.2. Izmantotā aparatūra un trauki

- Svari *Precisa XB220A* (d=0,0001 g)
- *BANDELIN Sonorex RK156* ultraskaņas vanna
- Gāzu hromatogrāfs *Shimadzu GC-2010*
- Kolonna *Restek, RTX1MS* (30 m x 0,25 mm)
- Masspektrometrs *Shimadzu GCMS-QP2010*
- Hromatogrāfijas pudelītes 1,5 mL
- Rokvadības injekcijas mikrošļirce 10 μ L
- *Membrane Solutions MS PTFE Syringe Filters* filtri ar poru izmēru 0,45 μ m
- Pastēra pipetes (2 ml).
- Eksikators

2.3. Paraugu apraksts

Ķemeru un Baldones dūņu paraugi tika saņemti no LU Bioloģijas fakultātes ERAF projekta „Ārstniecisko dūņu aktīvo frakciju attīrīšana, raksturojums un stabilizācija profilaktisku, ādas atjaunināšanos veicinošu higiēnas un kosmētikas preparātu izstrādei” ietvaros. Kā Baldones tā arī Ķemeru ārstnieciskās dūņas tiek izmantotas komerciāliem mērķiem, tādēļ to iegūšanas vieta, iegūšanas metode un parauga apstrāde netiek atklātas. Ķemeru dūņu paraugs tika saņemts nežāvēts un termiski apstrādāts. Termiskā apstrāde tika veikta, lai noteiktu, vai parauga organiskā fāze ir noturīga pret termisku sterilizāciju. Sterilizācija nozīmē parauga karsēšanu 120 °C 10 stundas autoklāvā. Šīs darbības tika veiktas LU Bioloģijas fakultātē Māra Lazdiņa vadībā. Baldones dūņas tika analizētas uzreiz pēc parauga saņemšanas un pēc viena gada, glabājot to noslēgtā PE traukā istabas temperatūrā.

Lai varētu salīdzināt, cik lielā mērā ārstnieciskās dūņas atšķiras ķīmiskā sastāva ziņā no kūdras tika noņemts kūdras paraugs no Cenu tīreļa 2014. gada 24. aprīlī Cenu tīrelī, no 1,5 m dziļuma, izmantojot modificētu rokas urbi, kas sākotnēji paredzēts āliņģu urbšanai ledū. Paraugs tika noņemts netālu no kūdras iegūšanas vietas meža malā. Parauga noņemšanas vietas koordinātas Z 56,857424, R 23,808732.

2.4. Paraugu sagatavošana

2.4.1. Žāvēšana

Lai noteiktu dabīgā mitruma daudzumu dūņās, paraugi tika žāvēti eksikatorā virs bezūdens NaOH istabas temperatūrā, lai maksimāli saglabātu paraugā esošās gaistošās organiskās vielas. Paraugi tika reizi dienā nosvērti līdz to masa diennakts laikā nemainījās. Kad tika sasniegts nemainīgs masas zudums diennakts laikā, tika uzskatīts, ka paraugs ir sauss un pēc masas starpības pirms un pēc žāvēšanas tika aprēķināts mitruma daudzums paraugā. Tika žāvēti visi pētītie paraugi. Ķemeru dūņu parauga iesvars tika ņemts 29,4 g, Baldones dūņu parauga iesvars tika ņemts 32,7 g, bet Cenu tīreļa kūdras parauga iesvars tika ņemts 12,5g.

2.4.2. Žāvēšanas metodes efektivitātes pārbaude.

Lai noteiktu, cik efektīva ir izvēlētā žāvēšanas metode, izžāvētajā Baldones dūņu paraugā tika noteikts atlikušais ūdens daudzums. Ūdens daudzums tika noteikts paraugu titrējot ar Fišera reaģentu. Izžāvētais paraugs tika saberzts pietā un nosvērts trīs daļās (0,3670 g, 0,2431g un 0,2773g). Katrai parauga daļai tika pievienoti 10 mL kombinētā šķīdinātāja Fišera titrēšanai. Visas parauga daļas tika maisītas 15 min un titrētas ar Fišera reaģentu. Tika veikta tukšā parauga titrēšana- tika titrēti 10 mL kombinētā šķīdinātāja, kam netika pievienots paraugs. Pēc titrēšanā izlietotajiem Fišera reaģenta tilpumiem tika aprēķināts ūdens daudzums izžāvētajā paraugā.

2.4.3. Ekstraktu iegūšana

Lai varētu paraugu analizēt ar gāzu hromatogrāfijas metodēm bija nepieciešams veikt ekstrakciju organiskajos šķīdinātājos. Tika izmēģināta nežāvēta parauga ekstrakcija cikloheksānā, žāvēta parauga ekstrakcija cikloheksānā un žāvēta parauga ekstrakcija heksāna un acetona (1:1) maisījumā [18].

Nežāvēta parauga ekstrakcija cikloheksānā. Tika ņemti 10,00 g parauga, kam tika pievienoti 40 mL heksāna un acetona (1:1) maisījums, šķīdums tika likts ultraskaņas vannā trīs reizes pa 20 minūtēm, maisīts automātiskajā maisītājā diennakti un tad tika ietvaicēts slāpekļa plūsmā līdz aptuveni 4 mL tilpumam. Lai noteiktu ekstrakcijas efektivitāti, koncentrētais ekstrakts tika analizēts ar gāzu hromatogrāfu tandēmā ar masspektrometru.

Žāvēta parauga ekstrakcija cikloheksānā. Tika ņemts 2,04 g izžāvēta Ķemeru dūņu parauga, to saberza smalkā pulverī pietā, tam tika pievienoti 40 mL cikloheksāna. Tālāk tika veikta ekstrakcija identiski iepriekšējai.

Žāvēta parauga ekstrakcija heksāna un acetona (1:1) maisījumā. Tika ņemts 2,04 g izžāvēta Ķemeru dūņu parauga, to saberza smalkā pulverī pietā, tam tika pievienoti 40 mL heksāna un acetona (1:1) maisījuma. Tālāk tika veikta ekstrakcija identiski iepriekšējai.

2.5. Ekstraktu apstrāde ar sililējošo aģentu

Lai varētu noteikt plašāku savienojumu spektru iegūtie paraugu ekstrakti heksāna un acetona (1:1) maisījumā tika apstrādāti ar bis(trimetilsilil)trifluoracetamīdu. 1,5 mL hromatogrāfijas pudelītē tika ņemts 0,5 mL ekstrakta, kam tika pievienots 50 µL bis(trimetilsilil)trifluoracetamīda. Iegūtais šķīdums tika samaisīts un termostatēts 1 stundu 60° C temperatūrā. Tālāk paraugi uzreiz tika analizēti ar gāzu hromatogrāfu tandēmā ar masspektrometru. Šādā veidā tika analizēti Baldones dūņu un Cenu tīreļa kūdras paraugi.

2.6. Paraugu analīze

Iegūtie ietvaicētie un degazētie ekstrakti tālāk tika analizēti ar gāzu hromatogrāfu tandēmā ar masspektrometru. Vielas tika kvalificētas izmantojot hromatogrāfa datu bāzes (NIST147), bet kvantificētas lietojot iekšējā standarta metodi. Kā iekšējais standarts tika lietots heptadekāns. Gāzes hromatogrāfa metodes parametri ir attēloti 2.1. un 2.2. tabulās. 2.2. tabula ataino masspektrometra apstākļus visu analīžu laikā.

Gāzes hromatogāfa 1. metodes parametri

Parametrs	Lielums		
Kolonnas sākuma temperatūra	60° C		
Kopējās plūsmas ātrums	34,4 mL/min		
Plūsmas ātrums kolonnā	1,01 mL/min		
Dalījuma attiecība (<i>Split</i>)	30,0		
Termostata programma	<i>Laiks, min</i>	<i>Temperatūra, ° C</i>	<i>Aizture, min</i>
	0	60	1
	10	300	1
	3	330	4
Spiediens	59,1 kPa		

Gāzes hromatogāfa 2. metodes parametri

Parametrs	Lielums		
Kolonnas sākuma temperatūra	60° C		
Kopējās plūsmas ātrums	34,4 mL/min		
Plūsmas ātrums kolonnā	1,01 mL/min		
Dalījuma attiecība (<i>Split</i>)	30,0		
Termostata programma	<i>Laiks, min</i>	<i>Temperatūra, ° C</i>	<i>Aizture, min</i>
	0	60	1
	10	320	1
	3	330	4
Spiediens	59,1 kPa		

Masspektrometra parametri

Parametrs	Lielums
Masu skanējuma diapazons	40-500 Da
Pārejas moduļa temperatūra	230
Jonu avota temperatūra	250° C
Jonizācijas enerģija	70 eV

Tika analizēti septiņi dažādi paraugi- žāvēts Ķemeru dūņu paraugs (Ķ-1), termiski apstrādāts Ķemeru dūņu paraugs (Ķ-2), žāvēts Baldones dūņu paraugs (B-1), Baldones dūņu paraugs, kas žāvēts gadu pēc parauga saņemšanas (B-2), sililēts Baldones dūņu paraugs (B-3), žāvēts Cenu tīreļa kūdras paraugs (C-1), sililēts Cenu tīreļa kūdras paraugs (C-2). Precīzi vielu daudzumi katra parauga analīzēm atrodami 2.4. tabulā. Tika veiktas katram paraugam trīs paralēlas analīzes.

Hromatogrāfiskajām analīzēm ņemtie paraugu un vielu daudzumi

Paraugs	Hromatogrāfijas metode	Parauga iesvars, g	$m_{IS, šķ}$, g	IS šķīduma koncentrācija, mg/50mL	m_{IS} , mg
Ķ-1	1	3,6010	0,2000	21,8	0,1332
Ķ-2	1	2,9510	2,4600	21,8	1,6380
B-1	1	4,9610	0,1230	21,8	0,0819
B-2	2	2,2279	0,2963	20,0	0,1810
B-3					
C-1	2	1,0102	0,2061	20,0	0,1259
C-2					

Lai noteiktu pievienoto iekšējā standarta masu tika lietota 2.1. formula.

$$m_{IS} = \frac{m_{IS, šķ} \cdot \varphi_{IS, šķ}}{\rho_{heksāns}} = \frac{m_{IS, šķ} \cdot g \cdot 21,8 \text{ mg}}{0,6548 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot 50 \text{ mL}} = \frac{0,2000 \text{ g} \cdot 21,8 \text{ mg}}{0,6548 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot 50 \text{ mL}} = 0,1332 \text{ mg} \quad (2.1.)$$

kur: m_{IS} -pievienotā iekšējā standarta aprēķinātā masa;
 $m_{IS, šķ}$ -pievienotā iekšējā standarta šķīduma masa;
 $\varphi_{IS, šķ}$ -iekšējā standarta šķīduma koncentrācija;
 $\rho_{heksāns}$ - heksāna blīvums (0,6548g/mL).

$V_{\text{fišers tukšajam}}$ - tukšā parauga titrēšanai izlietotais

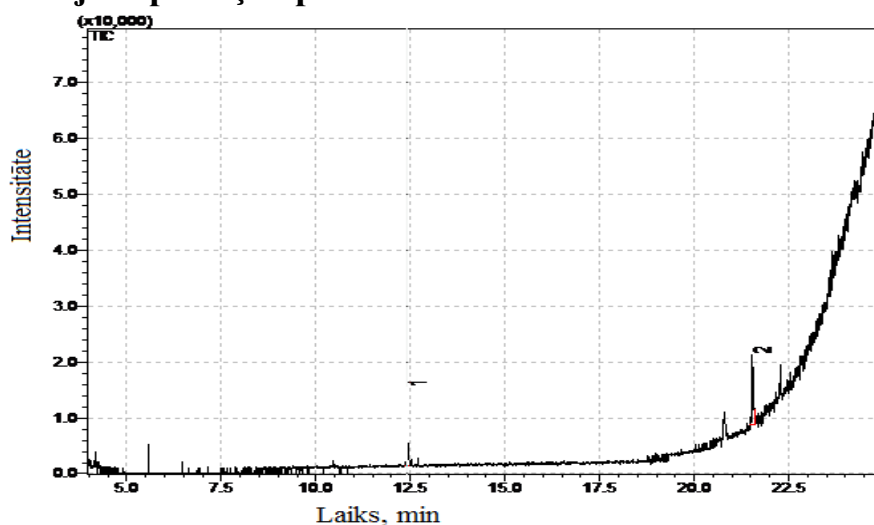
Fišera reaģenta tilpums, mL;

m_{paraugs} - ņemtā iesvara masa, g.

$$S_n = \frac{\sum(w_x - \bar{w}_x)^2}{n} \quad (3.5)$$

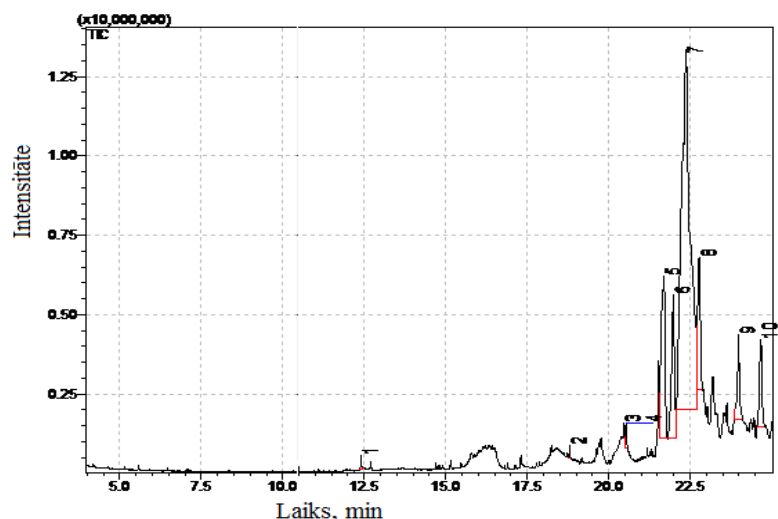
Tika noteikts, ka paraugs pēc žāvēšanas satur $0,84 \pm 0,02$ % ūdens, kas nozīmē, ka paraugs ir praktiski izžuvis un nav nepieciešams uzlabot žāvēšanas apstākļus.

3.3. Ekstrakcijas apstākļu optimizēšana.



3.1. att. Hromatogramma nežāvētam Ķemeru dūņu paraugam ekstrahētā cikloheksānā

Šādi ekstrahējot paraugu, tika noteiktas tikai divas vielas un arī šo vielu identifikācijas ticamība ir maza, jo iegūtie signāli ir ļoti vāji. Tā kā bija nepieciešams uzlabot ekstrakcijas apstākļus, tika izvēlēts ekstrahēt paraugu identiski iepriekšējam piemēram pirms tam to izžāvējot. Iegūtā hromatogramma apskatāma 3.2. attēlā.

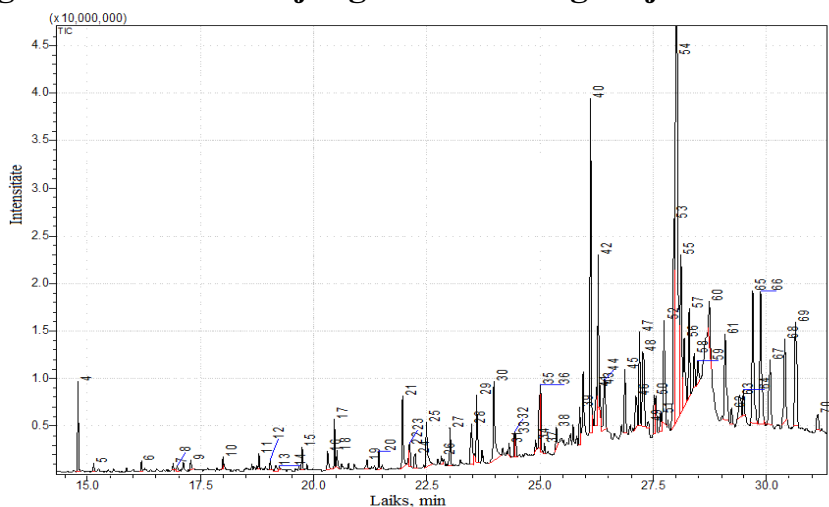


3.2. att. Hromatogramma žāvētam Ķemeru dūņu paraugam ekstrahētam cikloheksānā (1- 2,4-bifenols, 2- eikozāns, 3- Ergost-25(27)-ēn-3,5,6,12-tetrols, 4 un 5- steroli, 6- pentatriakontāns, 7- sitosterols, 8- 13,27-cikloursān-3-ons, 9- beta saharostenons 10- stigmastēn-3-ons).

Pēc iegūtajiem rezultātiem varēja uzskatīt, ka ekstrakcijas metode tika uzlabota, bet nebija pilnīga. Kā skaidrojumu iepriekšējai neveiksmei var minēt cikloheksāna sliktu šķīdību ūdenī, kura klātbūtne paraugā bija ievērojama (88 %). Tādēļ, izžāvējot paraugu, tika iegūti labāki rezultāti.

Kā labākā ekstrakcijas metode tika konstatēta izžāvēta parauga ekstrakcija heksāna un acetona (1:1) maisījumā. Ekstrakcijas citi apstākļi netika mainīti. Rezultāti aplūkojami nākamajā nodaļā. Visi nākamajā nodaļā apskatāmie rezultāti tika iegūti ar šādu ekstrakcijas metodi.

3.4. Paraugu analīze izmantojot gāzu hromatogrāfiju.



3.3. att. Ķ1 parauga analīzes hromatogramma

Identificētās vielas K1 paraugā

Nr.*	Viela	t _{vid} , min	S _{vid} *10 ⁴	W _{vid} , µg/g	Sn, %	C _{w,not} , %
Aldehīdi						
15.	Eikozanāls	19,75	387	12,1	18	0,42
20.	Dokozanāls	21,44	284	8,9	17	0,31
24.	Trikozanāls	22,24	259	8,1	17	0,28
27.	Tetrakozanāls	23,01	564	17,7	18	0,61
33.	Pentakozanāls	24,45	298	9,3	18	0,32
Alkāni						
2.	nC-10	5,54	8	0,3	6	0,01
4.	nC-17 (IS)	14,79	1179	-	-	-
7.	nC-19	16,88	96	3	8	0,1
11.	n-C21	18,78	229	7,2	15	0,25
18.	n-C23	20,52	310	9,7	20	0,34
23.	n-C25	22,12	586	18,4	43	0,64
35.	n-C28	24,98	1023	32	59	1,11
42.	n-C30	26,28	2375	74,4	25	2,59
52.	n-C32	27,74	2198	68,9	22	2,39
62.	n-C34	29,22	420	13,2	39	0,46
Alkāni						
21.	1-Eikozēns	21,95	1549	48,5	19	1,69
32.	Skvalēns	24,43	451	14,1	22	0,49
Aromātika						
19.	Antioksidants NG-2246	21,16	195	6,1	10	0,21
39.	beta.-Tokoferols	25,87	823	25,8	24	0,9
44.	Tokoferola acetāts	26,42	1621	50,8	26	1,77
45.	Antioksidants NG-2246	26,86	1387	43,5	22	1,51
Esteri						
1.	3-hidroksiheksānskābes etilesteris	4,29	48	1,5	16	0,05
8.	Hekšadekānskābes metilesteris	16,98	68	2,1	4	0,07
9.	Hekšadekānskābes etilesteris	17,29	219	6,9	22	0,24
14.	Etiloleāts	19,24	50	1,6	4	0,05
37.	Heksakozānskābes metilesteris	25,1	161	5	173	0,18
Ketoni						
6.	(6,10,14-trimetil)2-pentadekanons	16,19	153	4,8	17	0,17
12.	2-(2-oktenil)-ciklolopentanons	19,03	163	5,1	18	0,18
17.	2-Nonadekanons	20,46	775	24,3	21	0,84
22.	4-Heinekozanons	22,09	341	10,7	26	0,37
26.	Trikozān-2,4-dions	22,82	137	4,3	23	0,15
29.	12-Trikozanons	23,6	999	31,3	17	1,09
31.	2-Tetrakozanons	24,31	224	7	27	0,24
36.	2-Pentakozanons	25,03	768	24,1	105	0,84
43.	2-Heksakozanons	26,33	494	15,5	41	0,54
67.	14,16-Hentriakontāndions	30,07	1714	53,7	30	1,87
Skābes						
3.	2-Oktēnskābe	8,3	126	3,9	20	0,14
13.	Nonadecēnskābe	19,16	111	3,5	8	0,12
25.	Dokozānskābe	22,49	1111	34,8	6	1,21
30.	Tetrakozēnskābe	23,98	2108	66	4	2,3
38.	Heksakozānskābe	25,35	536	16,8	16	0,58
Spirti						
5.	3,7,11-trimetil dodekanols	15,14	124	3,9	27	0,14
16.	1-Oktadekanols	20,3	425	13,3	15	0,46
28.	1-Tetrakosanols	23,48	1026	32,1	23	1,12
34.	1-tetrakozanols	24,89	233	7,3	27	0,25
Steroli						
40.	α- Friedoolean-6-ēns	26,11	6364	199,4	28	6,93
41.	Urs-12-ēns	26,24	701	22	12	0,76
46.	delta.14-Serratēns	27,12	697	21,8	9	0,76
47.	Friedoolean-6-ēns	27,19	1818	57	28	1,98
48.	Kampesterols	27,28	1735	54,4	25	1,89
49.	Epiholestanols	27,39	249	7,8	105	0,27
50.	Stigmasterols	27,52	856	26,8	29	0,93
51.	Jasminols	27,65	391	12,2	29	0,43
53.	D-Friedoolean-14-ēn-3-ons	27,95	4900	153,5	33	5,34

3.2. tabulas turpinājums

Nr.*	Vielā	t _{vid} , min	S _{vid} *10 ⁴	w _{vid} , μg/g	Sn, %	c _{w,not} , %
54.	Sitosterols	28,01	19667	617,0	5	21,49
55.	Holestanols	28,1	3594	112,6	11	3,92
56.	Lupeols	28,18	1956	61,3	12	2,13
57.	13,27-Cikloursān-3-ons	28,29	2217	69,5	20	2,42
58.	Holestān-3-ons	28,39	843	26,4	42	0,92
59.	Pentadecil rezorcīnols	28,48	570	17,9	17	0,62
60.	Stigmasta-3,5-diēn-7-ons	28,74	1348	42,2	40	1,47
61.	Stigmasta-4-ēn-3-ons	29,08	2468	77,3	26	2,69
63.	Cikloartān-3,25-diols	29,4	648	20,3	26	0,71
64.	Lanosterola acetāts	29,49	502	15,7	22	0,55
65.	3.α-Friedooleanān-3-ols	29,7	3742	117,2	26	4,08
66.	Friedelān-3-ons	29,87	3573	111,9	25	3,89
68.	9-Cedranons	30,4	2241	70,2	17	2,44
69.	Friedooleanān-3-ols	30,64	2822	88,4	23	3,07
70.	Betulīns	31,13	398	12,5	41	0,43
Anaboliskie steroidi						
10.	Metāndiēnons	17,99	172	5,4	17	0,19

*vielas analītiskā signāla numurs hromatogrammā

Masas koncentrācijas (w_{vid}) tika aprēķinātas pēc 3.6. formulas, standartnovirze procentos no iegūtā rezultāta ($Sn, \%$) tika aprēķinātas pēc 3.5. formulas, masas daļas no kopējā noteikto vielu daudzuma ($c_{w,not}, \%$) tika aprēķinātas pēc 3.7. formulas.

$$w_{vid,(Sitosterols)} \left(\frac{\mu g}{g} \right) = \frac{m_{IS}(mg) \cdot S_x}{S_{IS} \cdot m_{iesvars}(g)} * 10^3 = \frac{0,1332 \text{ mg} \cdot 19667 \cdot 10^4}{1179 \cdot 10^4 \cdot 3,6010 \text{ g}} * 10^3 = 617,0 \mu g/g \quad (3.6.)$$

kur- w_{vid} - vidējā noteiktās vielas masas daļa, $\mu g/g$;

m_{IS} - pievienotā iekšējā standarta masa gramos;

S_x - nosakāmās vielas analītiskā signāla laukums;

S_{IS} - iekšējā standarta analītiskā signāla laukums;

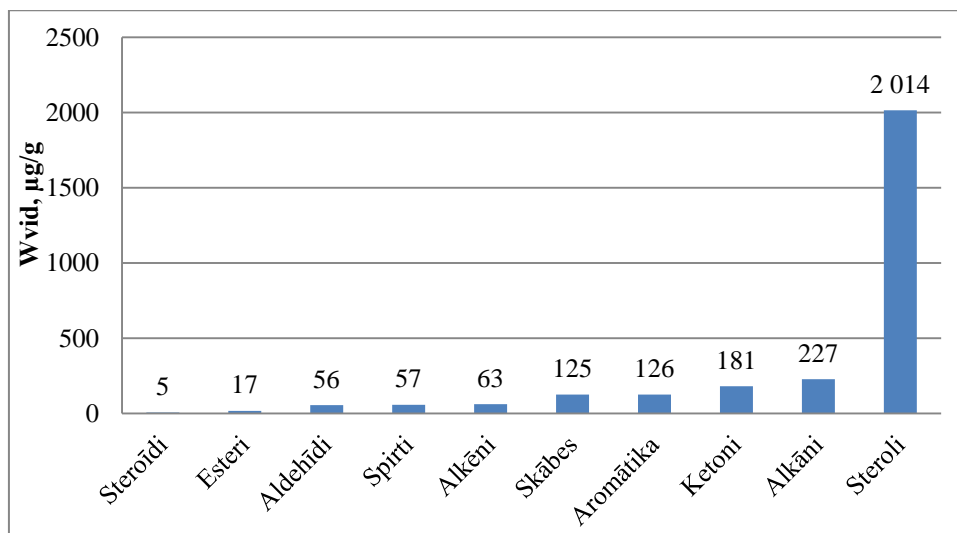
$m_{iesvars}$ - iesvara masa gramos.

$$c_{w,not} (\gamma\text{-Sitosterols}) = \frac{w_{vid,vielai}}{\sum w_{vid}} * 100 = \frac{617,0 \mu g/g}{2871,3 \mu g/g} * 100 = 21,49 \% \quad (3.7.)$$

kur- $c_{w,not}$ - noteiktās vielas masas daļa no kopējās noteikto vielu masas;

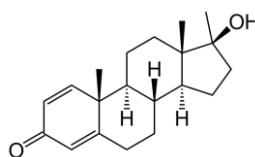
w_{vid} - noteiktās vielas vidējā masas daļa, $\mu g/g$.

Ķ-1 paraugā tika noteikts kopējais savienojumu daudzums 2900 $\mu g/g$, kas ir aptuveni 0,3 % no ņemtā izžāvētā parauga iesvara. 3.4. attēlā redzams savienojumu klašu sadalījums paraugā.

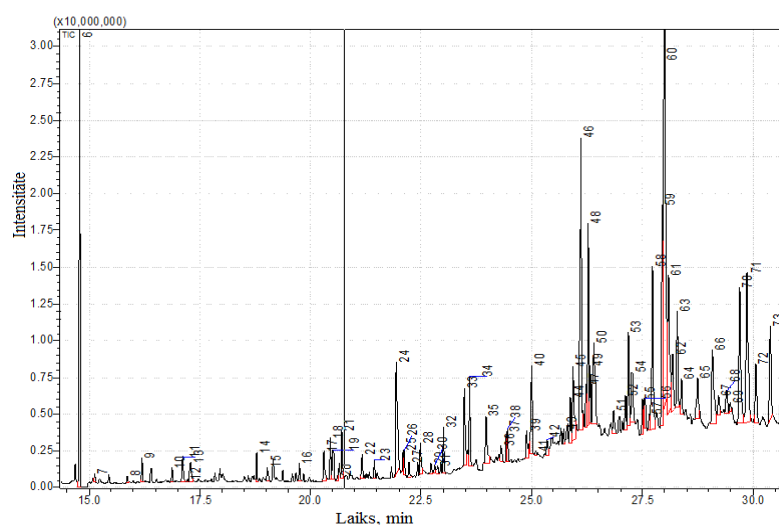


3.4. att. Gaistošo savienojumu īpatsvars paraugā pa vielu klasēm Q1 paraugā

Šajā paraugā tika identificēts tāds savienojums kā metāndiēnons- anaboliskais androgēnais steroīds. Šīs vielas lietošana kategoriski aizliegta sportistiem, kam ir jāveic dopinga kontroles analīzes. Tas paātrina muskuļu masas pieaugumu, un stimulē proteīnu sintēzi organismā. Kā blakusparādība šai vielai ir nopietnas aknu slimības. Grieķijas farmaceitiskā kompānija Genesis ražo metāndiēnona tabletes ar devu 10 mg/tablete [20,21].



3.5. att. Metāndiēnona struktūrformula



3.6. att. Hromatogramma Q2 paraugam

Identificētās vielas K2 paraugā

Nr.*	Viela	t _{vid} , min	S _{vid} *10 ⁴	w _{vid} , µg/g	Sn, %	c _{w,nots} %
Aldehīdi						
16.	Eikozanāls	19,75	139	22,8	43	0,3
20.	Heinekozanāls	20,62	33	5,4	47	0,1
23.	Dokozeanāls	21,44	146	24	45	0,3
27.	Trikozeanāls	22,24	132	21,7	42	0,3
32.	Tetrakozeanāls	23,01	383	62,8	39	0,7
38.	Pentakozeanāls	24,46	230	37,7	31	0,4
Alkāni						
1.	n-C9	4,14	20	3,3	55	0,04
2.	n-C10	5,54	55	9	59	0,1
3.	n-C11	7,02	22	3,6	61	0,04
5.	n-C16	13,67	32	5,3	50	0,1
6.	nC-17 (IS)	14,79	3387	555,7	-	-
8.	n-C18	15,87	53	8,7	42	0,1
10.	nC-19	16,88	92	15,1	59	0,2
12.	3-metiloktadekāns	17,23	15	2,5	65	0
14.	n-C21	18,78	193	31,7	51	0,4
19.	n-C23	20,52	258	42,3	47	0,5
26.	n-C25	22,12	175	28,7	43	0,3
31.	n-C26	22,87	73	12	38	0,1
48.	n-C30	26,28	1833	300,8	30	3,5
58.	n-C32	27,73	2004	328,8	40	3,8
67.	n-C34	29,22	324	53,2	30	0,6
Alkāni						
29.	1-Dokozeāns	22,73	106	17,4	43	0,2
37.	Skvalēns	24,43	269	44,1	35	0,5
47.	9-heksakozeāns	26,23	543	89,1	36	1
Amīdi						
21.	9-Oktadecēnamīds	20,71	436	71,5	42	0,8
Aromātiskie savienojumi						
9.	1,2-benzēndikarboksilskābes butil 8-metilnonilesteris	16,19	177	29	50	0,3
11.	Dibutīlftalāts	17,11	220	36,1	60	0,4
22.	Antioksidants NG-2246	21,16	226	37,1	47	0,4
44.	beta Tokoferols	25,87	413	67,8	48	0,8
45.	trans-p-(Dimetilamino)stilbēns	25,94	928	152,3	63	1,8
50.	Tokoferola acetāts	26,41	1083	177,7	30	2,1
51.	Pentadecil rezorcīnols	26,86	261	42,8	37	0,5
Esteri						
30.	Stearīnskābes alilesteris	22,82	70	11,5	40	0,1
41.	Heksakozeānskābes metilesteris	25,10	33	5,4	50	0,1
Ketoni						
15.	2-(2-oktenil)- ciklolopentanons	19,04	116	19	45	0,2
18.	2-Nonadekanons	20,46	315	51,7	38	0,6
25.	4-Heinekozeanons	22,09	171	28,1	48	0,3
34.	12-Trikozeanons	23,60	704	115,5	31	1,4
36.	2-Tetrakozeanons	24,31	136	22,3	39	0,3
40.	2-Pentakozeanons	25,00	1121	183,9	38	2,2
49.	2-Heksakozeanons	26,33	487	79,9	21	0,9
72.	14,16-Hentriakontāndions	30,06	867	142,3	35	1,7
Skābes						
4.	2-Oktēnskābe	8,31	178	29,2	62	0,3
13.	Heksadekānskābe	17,29	180	29,5	49	0,4
28.	Dokozeānskābe	22,49	327	53,7	55	0,6
35.	Tetrakozeānskābe	23,98	599	98,3	57	1,2
42.	Heksakozeānskābe	25,35	181	29,7	46	0,4
43.	8-Metil-tetradecēnskābe	25,73	135	22,2	27	0,3
Spirti						
7.	3,7,11-trimetil dodekanols	15,14	63	10,3	28	0,1
17.	1-oktadekanols	20,30	343	56,3	48	0,7
24.	Oktadekanols	21,95	1135	186,2	47	2,2
33.	1-tetrakozeanols	23,47	844	138,5	33	1,6
39.	1-triakontanols	24,89	300	49,2	48	0,6
Steroli						
46.	D-Friedoleān-14-ēn-3-ons	26,10	2970	487,3	33	5,7
52.	Delta-14-Serratēns	27,12	403	66,1	36	0,8

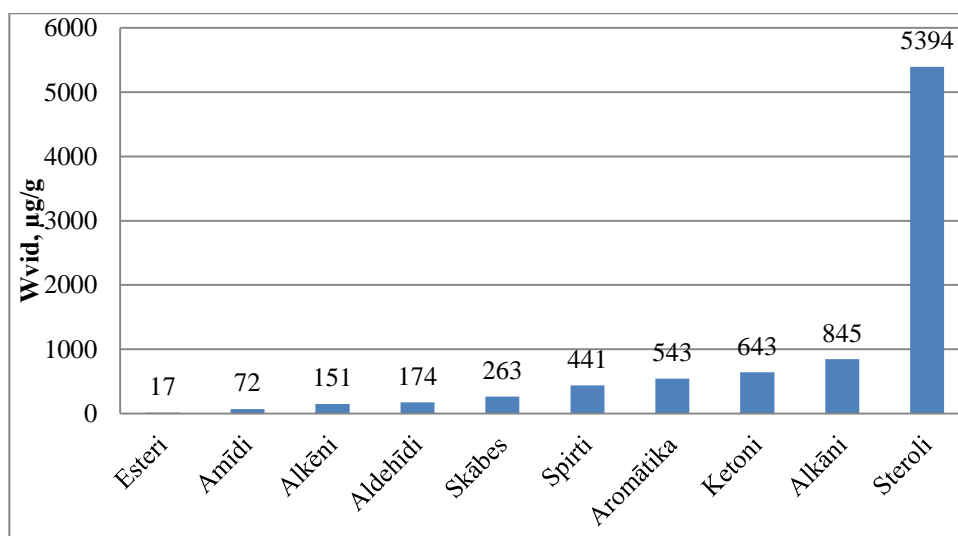
3.3. tabulas turpinājums

Nr.*	Viela	t _{vid} , min	S _{vid} *10 ⁴	w _{vid} , µg/g	Sn, %	c _{w.not} , %
53.	Lupān-3-ola acetāts	27,19	1063	174,4	29	2
54.	Kampesterols	27,27	660	108,3	28	1,3
55.	Stigmasterols	27,51	426	69,9	35	0,8
56.	Friedoolean-6-ēns	27,56	310	50,9	16	0,6
57.	Lupān-3-ols	27,66	160	26,3	20	0,3
59.	D-Friedoolean-14-ēn-3-ons	27,94	2862	469,6	39	5,5
60.	Sitosterols	28,00	9000	1476,7	43	17,3
61.	Stigmasterols	28,10	2173	356,5	45	4,2
62.	Lupeols	28,18	795	130,4	30	1,5
63.	13,27-Cikloursān-3-ons	28,28	1147	188,2	27	2,2
64.	Holestān-3-ons	28,39	381	62,5	35	0,7
65.	Stigmasta-3,5-diēn-7-ons	28,74	545	89,4	31	1,1
66.	Sitostenons	29,08	1249	204,9	36	2,4
68.	3-acetoksi-7,8-epoksilanostān-11-ols	29,41	414	67,9	40	0,8
69.	Lanosta-8,24-diēn-3-ol acetāts	29,49	133	21,8	53	0,3
70.	A-Friedooleanan-3-ols	29,69	2261	371	35	4,3
71.	Friedelan-3-ons	29,87	2528	414,8	32	4,9
73.	C20H36O	30,40	1465	240,4	40	2,8
74.	Friedooleān-3-ols	30,64	1695	278,1	29	3,3
75.	Betulīns	31,13	235	38,6	31	0,5

*vielas analītiskā signāla numurs hromatogrammā

Termiski apstrādāta dūņu parauga analīzes rezultāti parāda, ka tajā kopējā noteikto vielu koncentrācija ir palielinājusies pēc karsēšanas no 2900 līdz 8500 µg/g, kas ir vairāk kā divas reizes. Šo parādību var skaidrot ar pieņēmu, ka, paraugā esošās makromolekulārās vielas, ko nav iespējams noteikt ar gāzu hromatogrāfiju, ir daļēji sorbējušas gaistošās vielas, bet termiski apstrādājot paraugu, tās desorbējās un tās ir iespējams ekstrahēt lietotajā šķīdinātājā, un to noteikšana kļūst iespējama. Šī parādība varētu arī ietekmēt ārstniecisko dūņu iedarbību uz cilvēka organismu, ja pieņem, ka dūņu ārstnieciskās īpašības limitē gaistošie savienojumi un šo savienojumu uzsūkšanos organismā iespaido parauga termiska apstrāde tāpat kā tā iespaido šo savienojumu ekstrahēties spēju izvēlētajā šķīdinātājā.

Cits pieņēmums, kas ir mazāk ticams, ka termiski apstrādājot paraugu, makromolekulārās vielas pašas daļēji sadalās. Šo pieņēmumu vienīgais, kas varētu apstiprināt, ir termiski apstrādātā paraugā noteiktais amīds, kas neapstrādātā paraugā noteikts netika, lai arī tā koncentrācija ir niecīga- 71 µg/g. Šis pieņēmums ir maz ticams, jo pēc termiskas apstrādes pārsvarā vielām ir palielinājusies koncentrācija, nevis ir parādījušās jaunas iepriekš neidentificētas vielas.

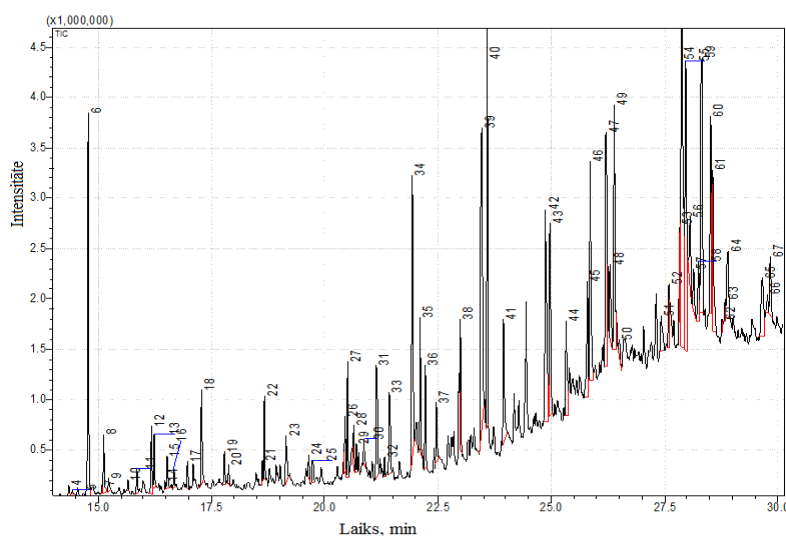


3.7. att. Gaistošo savienojumu vielu klašu sadalījums K2 paraugā

No šī parauga analīžu rezultātiem redzams, ka ir samazinājies sterolu daudzums attiecībā pret kopējo noteikto vielu daudzumu. Šo parādību varētu skaidrot ar milzīgo rezultātu izkliedi, kas svārstās ap 50 %.

Var redzēt, ka paraugā pēc termiskas apstrādes nav vairs sastopams iepriekš pieminētais metāndiēnons. Šis fakts ir vērtējams kā pozitīvs, ja plāno materiālu izmantot dūņu vannās, jo šī viela varētu ierobežot potenciālo pacientu loku, bet ir vērtējams kā negatīvs, ja paraugu ir plānots lietot kā ārstniecisku līdzekli, kurā šis steroīds varētu kalpot kā viena no aktīvajām vielām.

Neskatoties uz iepriekš pieminētajām izmaiņām, pēc termiskas parauga apstrādes principiāli nav izmainījies tā ķīmiskais sastāvs attiecībā pret noteiktajām vielām. Kā pirms tā arī pēc parauga apstrādes lielākā daļa no noteiktajiem savienojumiem ir steroli tā arī pārējo vielu īpatsvars ir palicis samērā līdzīgs.



3.8. att. Hromatogramma B1 paraugam

Identificētās vielas B1 paraugā

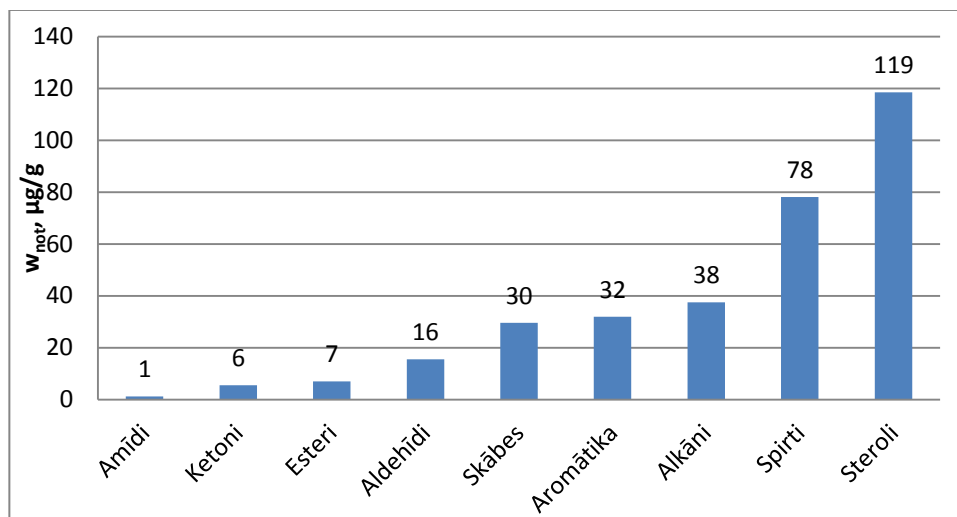
Nr.*	Viela	t _{vid} , min	S _{vid} *1 0 ⁴	w _{vid} , µg/g	Sn, %	C _{v,not} , %
Aldehīdi						
4	Tetradekanāls	14,35	18	0,5	6	0,2
11	Hekسادekānāls	15,86	42	1,1	5	0,4
14	Heptadekanāls	16,48	13	0,4	27	0,1
20	Oktadekanāls	17,89	28	0,8	13	0,2
33	Dokošanāls	21,44	126	3,4	3	1,1
36	Trikošanāls	22,23	160	4,4	2	1,3
38	Tetrakošanāls	23	172	4,7	9	1,4
Alkāni						
6	nC-17 (IS)	14,79	605	-	-	-
19	18-norabietāns	17,78	51	1,4	6	0,4
27	n-C23	20,52	155	4,2	6	1,3
32	n-C24	21,33	29	0,8	11	0,2
35	n-C25	22,12	170	4,6	9	1,4
40	n-C27	23,6	647	17,7	4	5,4
43	n-C28	24,98	323	8,8	8	2,7
Amīdi						
29	9-oktadecēnamīds	20,7	44	1,2	5	0,4
Aromātiskie savienojumi						
1	Feniletīkskābe	8,79	49	1,3	54	0,4
2	2-Metoksi-4-vinilfenols	9,73	30	0,8	44	0,3
31	Antioksidants NG-2246	21,16	164	4,5	1	1,4
46	beta Tokoferols	25,87	430	11,7	14	3,6
49	Tokoferola acetāts	26,4	499	13,6	13	4,2
Esteri						
3	2-butēnskābes 2-metil-propilesteris	11,74	23	0,6	21	0,2
10	Pentadekānskābes metilesteris	15,66	20	0,5	20	0,2
12	1,2-benzenedikarboksilskābes butil 8-metilnonilesteris	16,18	109	3	2	0,9
17	Palmitīnskābes metilesteris	16,97	36	1	15	0,3
21	9-oktadecēnskābes metilesteris	18,62	31	0,8	17	0,3
24	Nonadekānskābes metilesteris	19,66	41	1,1	14	0,3
Ketoni						
22	2-Oktadekanons	18,67	116	3,2	9	1
26	2-Nonadekanons	20,45	85	2,3	16	0,7
Skābes						
9	Tetradekānskābe	15,23	26	0,7	16	0,2
18	Hekسادekānskābe	17,29	177	4,8	9	1,5
23	Nonadecēnskābe	19,16	88	2,4	10	0,7
30	Eikozānskābe	20,88	44	1,2	18	0,4
37	Dokozānskābe	22,48	106	2,9	8	0,9
41	Tetrakozēnskābe	23,96	256	7	11	2,1
44	Heksakozānskābe	25,34	197	5,4	15	1,7
65	Lanost-9(11)-ēn-18-ol skābe	29,67	190	5,2	44	1,6
Spirti						
7	1-tridekanols	15,1	16	0,4	10	0,1
8	3,7,11-Trimetil-1-dodekanols	15,13	92	2,5	6	0,8
13	3,7,11,15-Tetrametil-2-heksadecēn-1-ols	16,24	81	2,2	2	0,7
15	1-heksadekanols	16,53	59	1,6	5	0,5
25	2-tetradecēn-1-ols	19,74	40	1,1	10	0,3
28	Cikloheptadekanols	20,64	44	1,2	9	0,4
34	1-trikošanols	21,94	480	13,1	5	4
39	1-tetrakošanols	23,47	551	15	7	4,6
42	Pentakošanols	24,89	409	11,2	13	3,4
45	1,30-Triakontāndiols	25,8	220	6	14	1,8
47	1-heksakošanols	26,22	587	16	33	4,9
48	Nonakošanols	26,32	101	2,8	9	0,8
52	1-triakontanols	27,61	148	4	26	1,2
66	Humulān-1,6-diēn-3-ols	29,78	36	1	21	0,3
Steroli						
50	Epiholestanols	26,51	39	1,1	42	0,3
51	Stigmasterols	27,45	86	2,3	25	0,7
53	D-Friedoleān-14-ēn-3-ons	27,85	122	3,3	36	1
54	Sitosterols	27,89	1018	27,8	33	8,5
55	Stigmastanols	27,99	620	16,9	32	5,2
56	9,19-Ciklolanostan-3-ol acetāts	28,07	131	3,6	20	1,1

Nr.*	Vielā	t _{vid} , min	S _{vid} *10 ⁴	w _{vid} , μg/g	Sn, %	c _{w,not} , %
57	Cikloartanols	28,16	81	2,2	12	0,7
58	Holestan-3-ols	28,26	102	2,8	17	0,9
59	Lup-20-ēn-3-ons	28,33	480	13,1	15	4
60	Lupeols	28,54	403	11	21	3,4
61	Stigmasta-3,5-diēn-7-ons	28,58	274	7,5	12	2,3
62	Lupān-3-ols	28,79	31	0,8	30	0,3
63	9,19-Ciklolanost-25-ēn-3-ols	28,86	43	1,2	9	0,4
64	Sitostenons	28,91	112	3,1	23	0,9
67	28-hidroski-Lup-20(29)-ēn-3,21-dions,	29,84	116	3,2	20	1
68	9,19-Ciklolanost-23-ēn-3,25-diols	31,24	168	4,6	41	1,4
69	Betulīns	31,52	514	14	46	4,3

*vielas analītiskā signāla numurs hromatogrammā

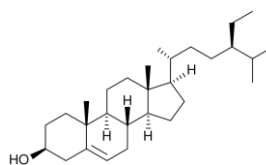
Pēc šī parauga analīzēm var spriest, ka Baldones dūņās ir daudz mazāk gaistošo organisko savienojumu, jo kopējā noteikto vielu masa ir 330 μg/g, pretēji 2900 μg/g un 8543 μg/g kā tas bija nekarsētā un karsētā Ķemeru dūņu paraugā. Šie dati vēlreiz apstiprina faktu, ka peloīdu sastāvs ievērojami mainās atkarībā no parauga noņemšanas vietas un dziļuma.

Salīdzinot gaistošo savienojumu sadalījumu pa vielu klasēm, var novērot arī to, ka B-1 paraugā ir ievērojami mazāka sterolu klātbūtne, ko var skaidrot ar mazāku augu klātbūtni un kūdras humifikācijas pakāpi purvā, kurā paraugs ir ticis noņemts.



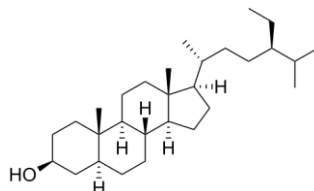
3.9. att. Gaistošo savienojumu vielu klašu sadalījums B-1 paraugā

No iegūtajiem rezultātiem ir skaidri redzams, ka lielākā daļa no gaistošajiem savienojumiem analizētajā dūņu paraugā ir steroli- 2010 μg/g, kas ir aptuveni 70 % no kopējās noteikto vielu masas. Lielākā koncentrācija tika noteikta sitosterolam- 28 μg/g, kas ir 8,5 % no kopējās noteikto vielu masas. Ir pierādīts, ka šī savienojuma uzņemšana uzturā samazina cukura līmeni [20] un holesterīna līmeni asinīs [36].

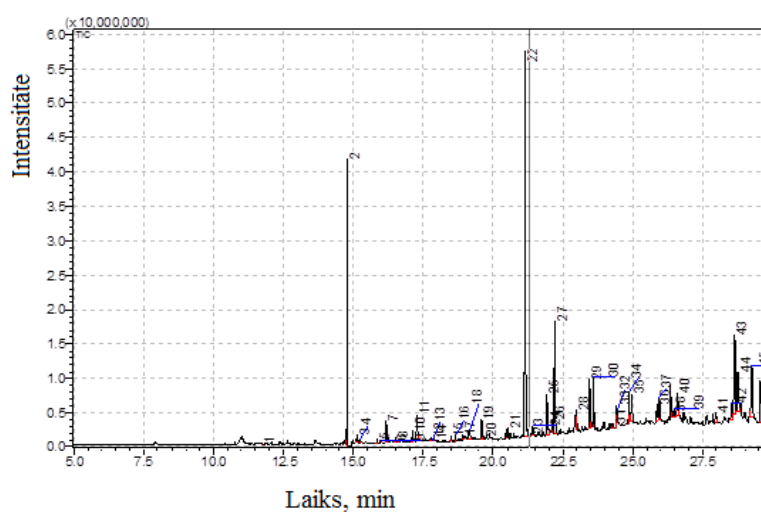


3.10. att. Sitosterola struktūrformula [20].

Līdzīgi sitosterolam, paraugā tika noteikts stigmasterols, tā koncentrācija paraugā 16,9 µg/g, kas ir 5,2% no kopējās noteikto savienojumu koncentrācijas. Šī viela ir sterolu klases savienojums, kura iedarbība uz organismu ir līdzīga sitosterolam. Tas, līdzīgi sitosterolam, nonākot asinīs, slikti sorbējās aknās un inhibē holesterīna biosintēzi organismā [36]. Šis savienojums tāpat kā sitosterols tika konstatēts arī Ķ-1 un Ķ-2 paraugos ar samērā lielām koncentrācijām.



3.11. att. Stigmasterola struktūrformula[36]



3.12. att. Hromatogramma B2 paraugam

3.5. tabula

Identificētās vielas B-2 paraugā

Nr.*	Vielā	t _{vid.} , min	S _{vid.*} 10 ⁴	w _{vid.} , µg/g	Sn, %	c _{w.not.} %
Aldehīdi						
5	Heksadekanāls	15,84	1036	1,0	25	0,3
14	Oktadekanāls	17,88	324	0,3	12	0,1
24	Dokozanāls	21,43	3046	2,9	46	0,8
28	Tetrakozanāls	22,99	4414	4,1	35	1,2
36	1,30-Triakontāndiols	25,86	5124	4,8	25	1,3
Alkāni						
2	nC-17 (IS)	14,77	86434	-	-	-
6	nC-18	15,99	399	0,4	19	0,1
12	18-norabietāns	17,77	1120	1,1	28	0,3
13	nC-20	17,84	121	0,1	32	0,0
20	nC-22	19,65	546	0,5	45	0,1
21	nC-23	20,50	2205	2,1	29	0,6
23	nC-24	21,32	738	0,7	26	0,2
26	nC-25	22,10	2377	2,2	37	0,6
30	n-C27	23,58	11285	10,6	46	2,9
31	nC-28	24,28	2114	2,0	11	0,6
35	2,6-dimetilheksakozanāls	24,96	7578	7,1	9	2,0
38	nC-30	26,44	1702	1,6	27	0,4
Alkāni						
9	3-Eikozīns	16,66	344	0,3	35	0,1
32	Skvalēns	24,41	3688	3,5	26	1,0

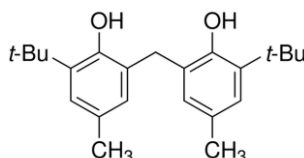
3.5. tabulas turpinājums

Nr.*	Viela	t _{vid} , min	S _{vid} *10 ⁴	w _{vid} , µg/g	Sn, %	c _{w,nots} %
Aromātiskie savienojumi						
7	Antioksidants NG-2246	16,17	5731	5,4	16	1,5
10	Dibutilftalāts	17,10	3515	3,3	42	0,9
22	Antioksidants NG-2246	21,15	91985	86,5	39	24,0
27	Diunoktilftalāts	22,21	30329	28,5	6	7,9
37	beta Tokoferols	25,93	8428	7,9	59	2,2
40	Tokoferola acetāts	26,60	9602	9,0	62	2,5
Esteri						
1	2-butēnskābes 2-metil-propilesteris	11,74	204	0,2	15	0,1
19	Etiķskābes oktadecilesteris	19,59	4724	4,4	52	1,2
Ketoni						
16	2-Oktadekanons	18,66	1725	1,6	60	0,5
Skābes						
4	Tetradekānskābe	15,23	485	0,5	28	0,1
11	Heksadēkānskābe	17,28	7714	7,3	10	2,0
17	Oktadēkānskābe	18,92	986	0,9	22	0,3
18	Nonadecēnskābe	19,15	4077	3,8	53	1,1
Spirti						
3	1-tridekanols	15,12	1753	1,6	16	0,5
8	1-heksadēkanols	16,52	1131	1,1	25	0,3
15	nonadēkanols	18,49	1139	1,1	2	0,3
25	1-trikozanols	21,93	13865	13,0	44	3,6
29	1-tetrakozanols	23,45	14891	14,0	36	3,9
33	9-oktadecēnī-ols	24,44	3221	3,0	15	0,8
34	Tetrakozanols	24,87	8949	8,4	25	2,3
39	1-heksakozanols	26,50	2354	2,2	33	0,6
Steroli						
41	Stigmasterols	27,98	3460	3,3	18	0,9
42	D-Friedoleān-14-ēn-3-ons	28,53	6974	6,6	47	1,8
43	Sitosterols	28,63	40383	38,0	46	10,5
44	Stigmastanols	28,77	17319	16,3	25	4,5
45	Lup-20-ēn-3-ons	29,26	22306	21,0	32	5,8
46	Lupeols	29,58	26578	25,0	16	6,9

*vielas analītiskā signāla numurs hromatogrammā

B-2 paraugā tika noteikts kopējais savienojumu daudzums 360 µg/g rēķinot uz sausu paraugu, kas ir nedaudz vairāk, kā paraugā bija pirms tā glabāšanas (330 µg/g). Paraugā tika noteikts ievērojami lielāks aromātisko savienojumu daudzums- tas pieauga gada laikā no 32 līdz 119 µg/g, ko var skaidrot ar to, ka paraugs B-2 tika ilgu laiku glabāts plastmasas traukā.

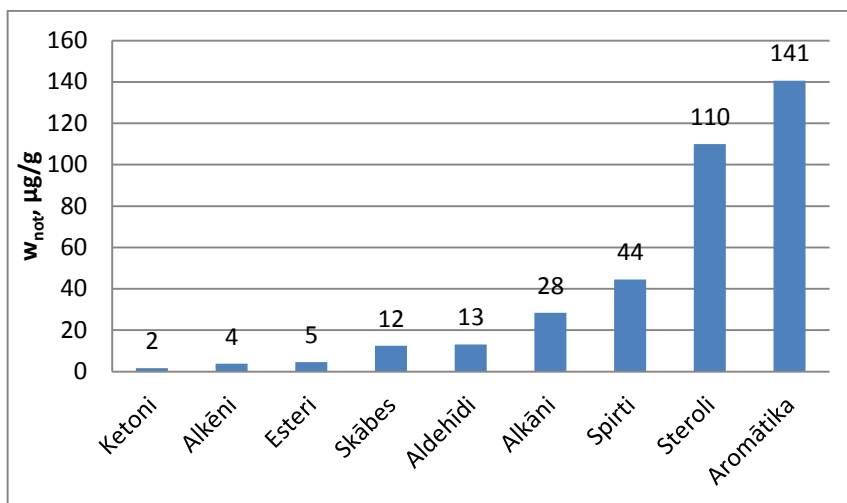
Ar lielāko koncentrāciju 86,5 µg/g tika noteikts antioksidants NG-2246, kurš tiek lietots kā stabilizators polimēru ražošanā. Šī viela ir toksiska, tās LD₅₀ žurkām ir 5 g/kg un pelēm 11 g/kg [33]. Lai arī šis savienojums ir toksisks, to dēvē par netiešo pārtikas piedevu, kura nonāk jebkurā ēdienā, kam ir bijusi saskare ar plastmasu. Ir iespējams izvairīties no parauga piesārņošanas ar aromātiskajiem savienojumiem, paraugu neglabājot plastmasas tarā.



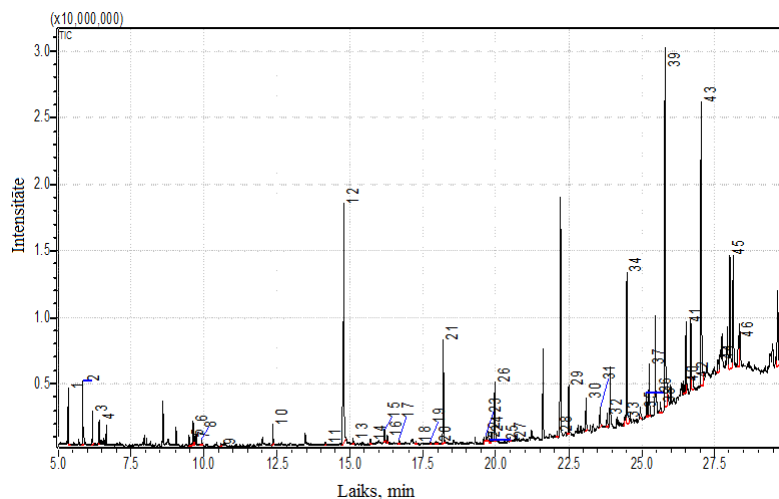
3.13. att. Antioksidanta NG-2246 struktūrformula [34].

Citā mērā parauga ķīmiskais sastāvs īpaši nav mainījies (3.14. att.). Ja neņem vērā lielo aromātisko savienojumu īpatsvaru, dominē joprojām steroli, kuru koncentrācija nav īpaši

mainījies (119 µg/g pirms glabāšanas un 110 µg/g pēc glabāšanas). Arī pārējo savienojumu klašu īpatsars ievērojami nav mainījies, tādēļ var uzskatīt, ka parauga glabāšana nopietnu iespaidu uz parauga ķīmisko sastāvu šī pētījuma ietvaros nav atstājusi.



3.14. att. Gaistošo savienojumu vielu klašu sadalījums B-2 paraugā



3.15. att. Hromatogramma B-3 paraugam

3.6. tabula

Identificētās vielas B-3 paraugā

Nr.*	Vielā	t _{vid} , min	S _{vid} *10 ⁴	M _{not.vielā}	M _{viela}	W _{vid} , µg/g	Sn, %	C _{w,nots} , %
Alkāni								
12	nC-17 (IS)	14,78	3152	-	-	-	-	-
19	Norabietāns	17,77	34	-	-	0,9	27	0,1
27	nC-23	20,51	53	-	-	1,4	46	0,2
28	nC-25	22,11	65	-	-	1,7	35	0,3
31	nC-27	23,59	256	-	-	6,6	34	1,0
35	2,6-dimetilheksakozanāls	24,96	151	-	-	3,9	62	0,6
Alkēni								
13	1-Tetradecēns	15,12	62	-	-	1,6	22	0,2
33	Skvalēns	24,41	112	-	-	2,9	6	0,4
Amīni								
3	Etilamīna trimetilsilil atvasinājums	6,19	363	189	45	9,4	51	1,4
Aromātiskie savienojumi								
15	1,2-Benzenedikarboksilskābes butil 8-metilnonilesteris	16,18	173	-	-	4,5	55	0,7
38	beta-Tokoferols	25,63	132	-	-	3,4	48	0,5

3.6. tabulas turpinājums

Nr.*	Viela	t _{vid} , min	S _{vid} *10 ⁴	M _{not.viela}	M _{viela}	w _{vid} , µg/g	Sn, %	c _{w,not} , %
Esteri								
22	Etiķskābes oktadecilesteris	19,60	100	-	-	2,6	32	0,4
29	2-hidroksidokozānskābes metilesterā trimetilsilil atvasinājums	22,50	626	443	371	16,1	35	2,4
Skābes								
2	3-Oktēnskābes trimetilsilil atvasinājums	5,86	667	214	142	17,2	62	2,6
4	2-Hidroksioksipropānskābes trimetilsilil atvasinājums	6,4	255	234	90	6,6	25	1,0
6	Acetoetiķskābes trimetilsilil atvasinājums	9,63	286	246	102	7,4	34	1,1
8	Butāndiskābes trimetilsilil atvasinājums	9,92	66	262	118	1,7	53	0,3
9	Taukskābes C9:0 trimetilsilil atvasinājums	10,58	36	230	158	0,9	24	0,1
10	Ābolskābes trimetilsilil atvasinājums	12,37	242	350	134	6,2	36	0,9
11	Taukskābes C12:0 trimetilsilil atvasinājums	14,17	27	272	200	0,7	34	0,1
14	Azelaiņskābes trimetilsilil atvasinājums	15,7	84	332	188	2,2	29	0,3
16	Taukskābes C14:0 trimetilsilil atvasinājums	16,28	83	300	228	2,1	64	0,3
17	Sebacīnskābes trimetilsilil atvasinājums	16,69	64	346	202	1,6	32	0,2
18	Taukskābes C15:0 trimetilsilil atvasinājums	17,27	43	314	242	1,1	34	0,2
20	Heksadecēnskābes trimetilsilil atvasinājums	17,95	88	326	254	2,3	62	0,3
21	Taukskābes C16:0 trimetilsilil atvasinājums	18,21	1325	328	256	34,1	28	5,1
23	9,12 oktadecēnskābes trimetilsilil atvasinājums	19,67	75	352	280	1,9	20	0,3
24	Oleīnskābes trimetilsilil atvasinājums	19,73	140	354	282	3,6	18	0,5
25	6-oktadecēnskābes trimetilsilil atvasinājums	19,79	36	355	283	0,9	3	0,1
26	Taukskābes C18:0 trimetilsilil atvasinājums	19,98	767	356	284	19,8	42	3,0
30	Taukskābes C22:0 trimetilsilil atvasinājums	23,1	405	413	341	10,5	15	1,6
32	Taukskābes C23:0 trimetilsilil atvasinājums ‡	23,82	141	427	355	3,6	38	0,5
34	Taukskābes C24:0 trimetilsilil atvasinājums	24,51	2061	441	369	53,1	60	8,0
36	Taukskābes C25:0 trimetilsilil atvasinājums ‡	25,17	298	455	383	7,7	25	1,2
37	2-hidroksiheksakozānskābes trimetilsilil atvasinājums	25,27	641	557	413	16,5	9	2,5
39	Taukskābes nC26:0 trimetilsilil atvasinājums ‡	25,82	4878	469	397	125,8	41	18,9
40	Taukskābes nC27:0 trimetilsilil atvasinājums ‡	26,44	164	483	411	4,2	16	0,6
43	Taukskābes nC28:0 trimetilsilil atvasinājums ‡	27,04	4182	497	425	107,8	28	16,2
Spiriti								
1	Heksanola trimetilsilil atvasinājums	5,36	556	174	102	14,3	34	2,2
7	Glicerīna trimetilsilil atvasinājums	9,68	108	164	92	2,8	52	0,4
41	Oktakoanola trimetilsilil atvasinājums	26,52	946	483	411	24,4	16	3,7
Steroli								
42	Holesterola trimetilsilil atvasinājums	26,75	205	459	387	5,3	34	0,8
44	Stigmasterola trimetilsilil atvasinājums	27,62	205	485	413	5,3	52	0,8
45	Sitosterola trimetilsilil atvasinājums	28,03	1953	487	415	50,3	38	7,6
46	Lupeols	28,32	476	-	-	12,3	25	1,8
47	9,19-Ciklolanost-23-ēn-3,25-diols	29,66	1519	-	-	39,2	42	5,9
Neorganika								
5	Fosforskābes trimetilsilil atvasinājums	9,48	178	314	98	4,6	52	0,7

*vielas analītiskā signāla numurs hromatogrammā

‡-taukskābes, kuru spektru identificēšana tika veikta manuāli

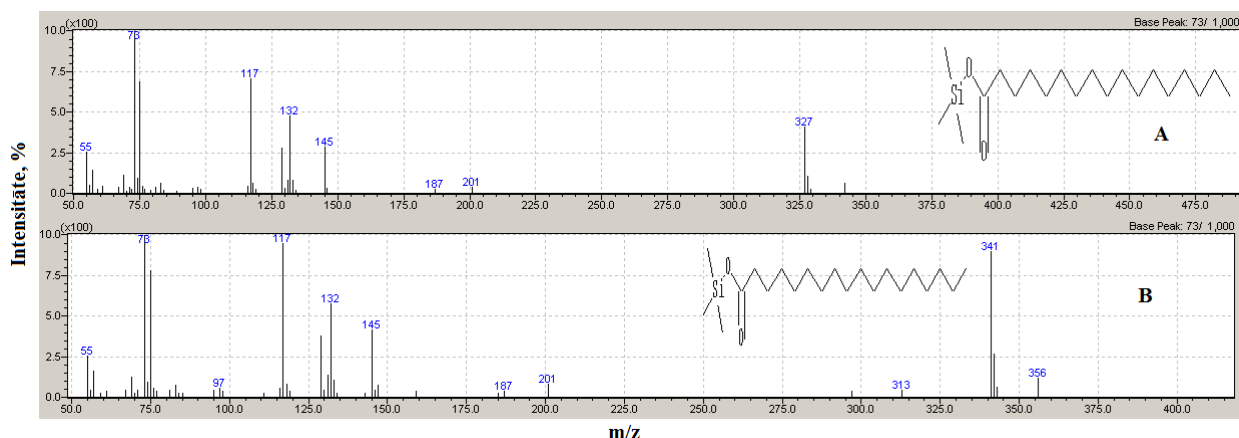
Tā kā paraugs B-3 tika apstrādāts ar sililējošo reaģentu, liela daļa polāro savienojumu tika noteikti trimetilsilil atvasinājuma formā, tādēļ masas daļas paraugā aprēķins pēc iepriekš lietotās formulas nebūtu īsti korekts. Masas daļa paraugā w_{vid} tika aprēķināta lietojot 3.8. formulu, masas daļas no kopējā noteikto vielu daudzuma (c_{w,not}, %) tika aprēķinātas pēc 3.7. formulas.

$$W_{vid,(Taukskābe\ nC-18)} \left(\frac{\mu g}{g} \right) = \frac{m_{IS}(mg) * S_x * M_{viela}}{S_{IS} * m_{iesvars}(g) * M_{not.viela}} * 10^3 =$$

$$= \frac{0,1810\ mg * 767 * 10^4 * 284 \frac{g}{mol}}{3152 * 10^4 * 2,2279\ g * 356 \frac{g}{mol}} * 10^3 = 19,8\ \mu g/g \quad (3.8.)$$

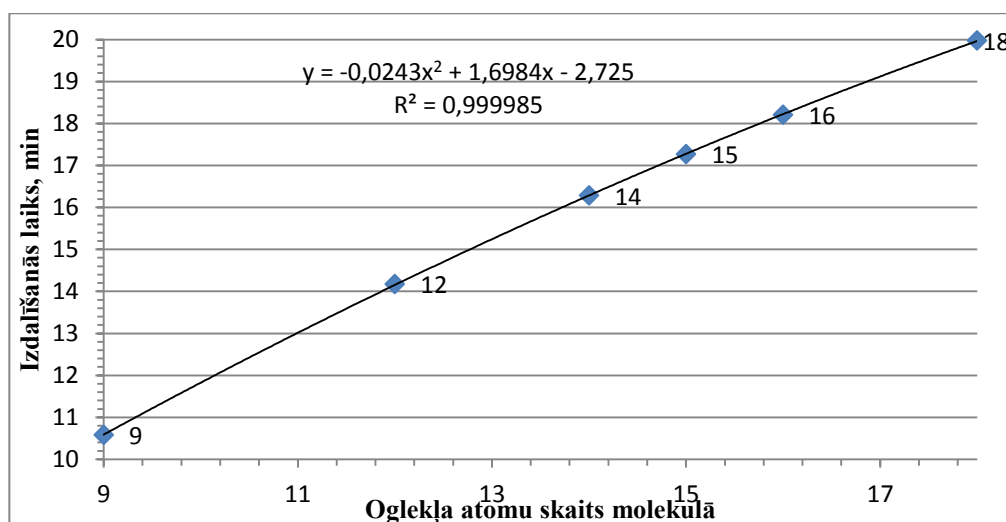
kur- w_{vid} - vidējā noteiktās vielas masas daļa, $\mu g/g$;
 m_{IS} - pievienotā iekšējā standarta masa gramos;
 S_x - nosakāmās vielas analītiskā signāla laukums;
 S_{IS} - iekšējā standarta analītiskā signāla laukums;
 $m_{iesvars}$ - iesvara masa gramos;
 M_{viela} -nosakāmās vielas molekulmasa g/mol;
 $M_{not.viela}$ -noteiktās vielas molekulmasa, g/mol.

Tā kā identificējot savienojumus radās noteiktas grūtības ar spektru atrašanu datubāzē, tika meklēts paņēmieni, kā identificēt vielas, ko masspektru apstrādes un salīdzināšanas programma neatpazīst. Sākumā tika atrasta sakarība starp identificēto piesātināto, nesazaroto taukskābju masas spektriem (3.16. att.).



3.16. att. Taukskābes C17:0 (A) un C18:0 (B) trimetilsilil atvasinājumu masas spektri no datu bāzes.

Pārējo taukskābju trimetilsilil atvasinājumu masas spektri atrodami 1. pielikumā. Tika konstatēts, ka taukskābju masas spektri ir samērā līdzīgi, galvenā atšķirība tiem tika konstatēta tikai molekulārajos jonos. Tika izvirzīta hipotēze, ka arī augstāku sililēto taukskābju analītiskajiem signāliem ir jābūt noteiktiem hromatogrammā. Tādēļ tika meklēta sakarība starp jau identificēto taukskābju izdalīšanās laiku un oglekļa atomu skaitu šīs skābes molekulā (3.17. att.).

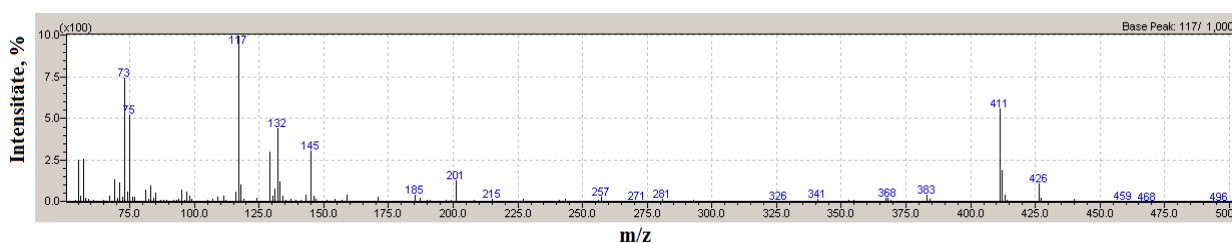


3.17. att. Identificēto sililēto taukskābju izdalīšanās laika atkarība no oglekļa atomu skaita molekulā.

Tika konstatēts, ka izdalīšanās laiks atkarībā no oglekļa atomu skaita molekulā vislabāk korelē kvadrātvienādojumam. Pēc šī kvadrātvienādojuma tika ekstrapolēti aptuvenie augstāku taukskābju izdalīšanās laiki (3.9. formula).

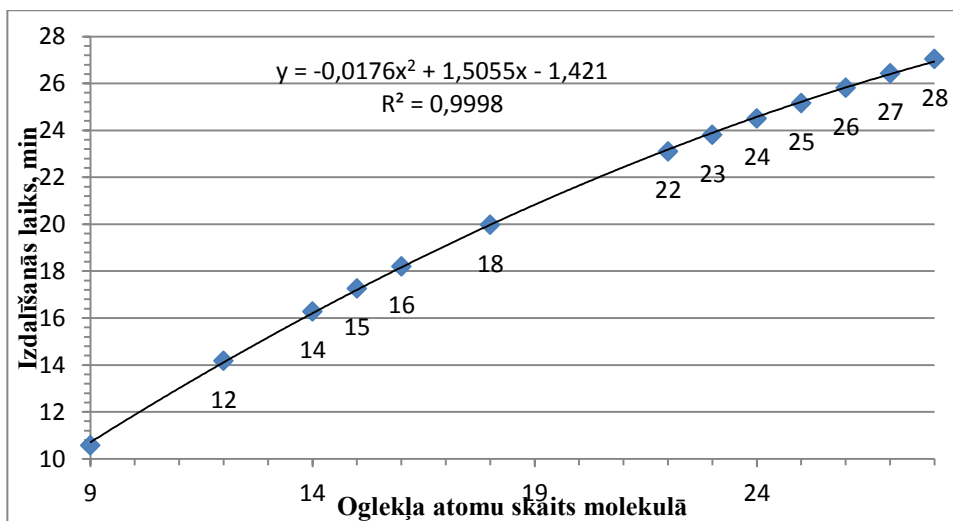
$$t = -0,0243 * n_c^2 + 1,6984 * n_c - 2,725 = -0,0243 * 23^2 + 1,6984 * 23 - 2,72 = 23,48 \text{ min} \quad (3.9.)$$

Pēc aprēķinātā taukskābes izdalīšanās laika (piemērā C23:0) hromatogrammā tika meklēts analītiskais signāls, kā spektrā būtu saskatāmas sililētai taukskābei raksturīgās līnijas. Ar izdalīšanās laiku 23,82 min tika noteikta taukskābe ar molekulāro jonu 426 (3.18. att.), ko gandrīz droši var atzīt par C23:0 taukskābi.



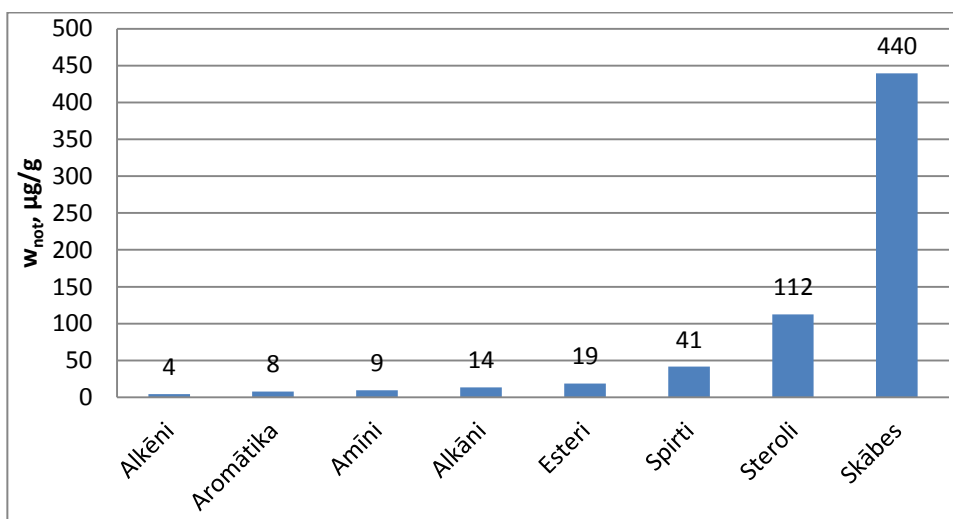
3.18. att. Identificētais C23:0 masas spektrs.

Līdzīgā veidā tika identificētas arī citas taukskābes. Šādā veidā identificētās taukskābes 3.6. tabulā atzīmētas ar „*”. Lai precīzāk varētu aprēķināt nākamās nosakāmās taukskābes izdalīšanās laiku, pēc katras noteiktās vielas identificēšanas, tika atjaunots korelācijas līknes vienādojums, papildinot tā noteikšanai lietotos datus ar noteiktās taukskābes izdalīšanās laiku. Galējā korelācijas līkne aplūkojama 3.19. attēlā.



3.19. att. Iegūtā sililēto taukskābju izdalīšanās laika atkarība no oglekļa atomu skaita molekulā.

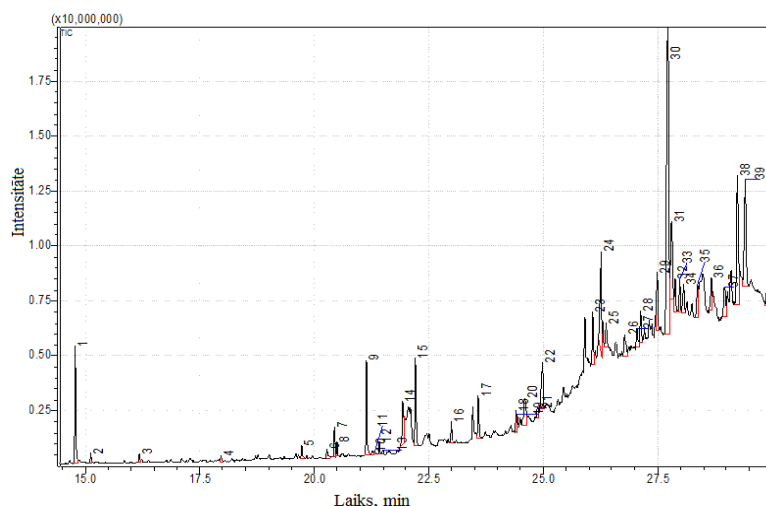
Tika noteikts kopējais savienojumu daudzums 650 $\mu\text{g/g}$, kas ir ievērojami lielāks par B-1 un B-2 paraugos noteikto. Galvenokārt ievērojami atšķiras noteiktais skābju daudzums- 440 $\mu\text{g/g}$ pretēji 12 $\mu\text{g/g}$, ko var skaidrot kā rezultātu ekstrakta sililēšanai. B-2 paraugā kā augstākā skābe tika noteikta C18:0 skābe, bet B-3 paraugā tika noteikta pat C28:0 skābes koncentrācija paraugā, tādēļ var droši teikt, ka taukskābju noteikšanai parauga apstrāde ar sililējošo reaģentu ir ļoti labs paņēmieni. Pārējo savienojumu, kuri neveido trimetilsilil atvasinājumus, koncentrācijas izmaiņas tika novērotas līdzīgi literatūrā atrastajiem piemēriem [30,35], respektīvi, tā samazinājās. Citā ziņā noteikto savienojumu klašu īpatsvars pēc sililēšanas ievērojami nav mainījies.



3.20. att. Gaistošo savienojumu vielu klašu sadalījums B-3 paraugā

Paraugā tika noteikts glicerīna trimetilsilil- atvasinājums. Glicerīna molekula savienojumā ar trim taukskābju molekulām veido taukus, tādēļ ir pamats domāt, ka sililēšanas process šķeļ paraugā esošos taukus un daļa no taukskābēm, kas tika noteiktas pēc parauga sililēšanas, šajās ārstnieciskajās dūņās brīvā veidā nepastāv.

Šajā paraugā tika noteikts arī fosforskābes trimetilsilil- atvasinājums, kas liecina par fosforskābes esamību paraugā. Tika noteikta fosforskābes koncentrācija 4,6 µg/g, kas ir samērā mazs lielums. Literatūrā [13] atrodams ir fosfora saturs kūdrā, kas svārstās no 150 – 1900 µg/g, bet nebūtu objektīvi šos lielumus savā starpā salīdzināt, jo ar šajā darbā lietoto metodi tika noteikts brīvo fosfātu koncentrācija, bet literatūrā atrastais rādītājs ir par fosfora saturu paraugā. Fosfātu klātbūtne paraugā nav nekas neparasts, jo ir atrodami pētījumi [37] par kūdras spēju sorbēt fosfātus. Šo īpašību minētajā pētījumā centās izmantot, lai lietotu kūdru kā līdzekli notekūdeņu attīrīšanai no fosfātiem.



3.21. att. Hromatogramma C-1 paraugam

3.7. tabula

Identificētās vielas C-1 paraugā

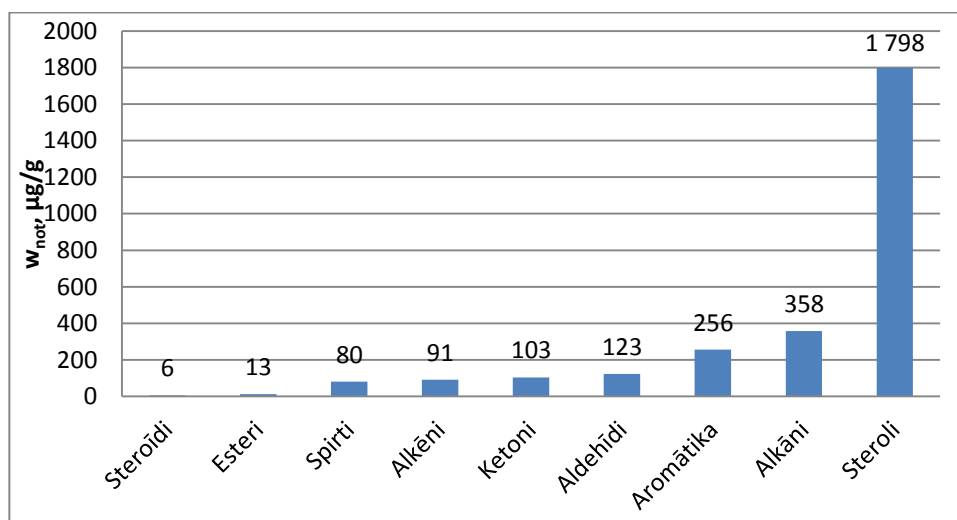
Nr.*	Vielā	t _{vid} , min	S _{vid} *10 ⁴	w _{vid} , µg/g	Sn, %	c _{w,nots} %
Aldehīdi						
5	Eikozanāls	19,73	122	16,3	26	0,6
12	Dokozanāls	21,43	87	11,6	48	0,4
16	Tetrakozanāls	22,99	167	22,2	25	0,8
19	Pentakozanāls	24,44	76	10,2	62	0,4
20	14,16-hentriakontāndions	24,59	470	62,5	55	2,3
Alkāni						
1	nC-17 (IS)	14,78	936	-	-	-
8	nC-23	20,50	106	14,1	6	0,5
11	nC-24	21,32	21	2,8	51	0,1
17	nC-27	23,59	315	41,9	28	1,5
24	nC-30	26,26	846	112,7	34	4,2
29	nC-31	27,49	468	62,3	55	2,3
Alkāni						
14	1-Eikozēns	21,94	513	68,3	48	2,5
18	Skvalēns	24,41	169	22,5	32	0,8

3.7. tabulas turpinājums

Nr.*	Vielā	t _{vid} , min	S _{vid} *10 ⁴	w _{vid} , µg/g	Sn, %	c _{w,nots} %
Aromātiskie savienojumi						
9	Antioksidants NG-2246	21,15	705	93,9	35	3,5
15	Diunoktilfталāts	22,22	678	90,3	62	3,3
25	Tokoferola acetāts	26,38	264	35,1	25	1,3
26	Pentadecil rezorcinols	26,78	275	36,7	34	1,4
Esteri						
3	Ftalskābes diundecilesteris	16,17	66	8,8	24	0,3
10	Etiķskābes oktadeciesteris	21,27	31	4,2	36	0,2
Ketoni						
7	2-Nonadekanons	20,44	224	29,8	29	1,1
22	2-Tetrakozanons	24,99	552	73,5	64	2,7
Spirti						
2	3,7,11-trimetildodekanols	15,12	66	8,8	34	0,3
6	1-nonadekanols	20,28	96	12,8	41	0,5
13	Eikozanols	21,49	25	3,3	16	0,1
21	1-tetrakozanols	24,88	100	13,4	28	0,5
28	Triakontanols	27,12	317	42,2	18	1,6
Anaboliskie steroidi						
4	Metāndiēnons	17,97	46	6,1	42	0,2
Steroli						
23	Friedoleān-14-ēns	26,08	501	66,7	38	2,5
27	Homo-27-nor-14-gammacerān-3-ols	27,06	168	22,4	60	0,8
30	Sitosterols	27,72	4999	665,5	25	24,6
31	Stigmastanols	27,81	987	131,3	9	4,9
32	Lupeols	27,89	341	45,4	25	1,7
33	Lup-20-ēn-3-ons	27,98	282	37,6	38	1,4
34	Stigmasta-7-ons	28,07	340	45,3	55	1,7
35	Stigmasta-3,5-diēn-7-ons	28,38	449	59,7	61	2,2
36	Stigmast-4-ēn-3-ons	28,68	394	52,4	34	1,9
37	Friedelān-3-ons	28,97	418	55,6	52	2,1
38	Friedolenanān-3-ols	29,25	1884	250,8	16	9,3
39	Friedelān-3-ons	29,41	1400	186,4	42	6,9
40	13,27-cikloursān-3-ons	29,92	1346	179,2	34	6,6

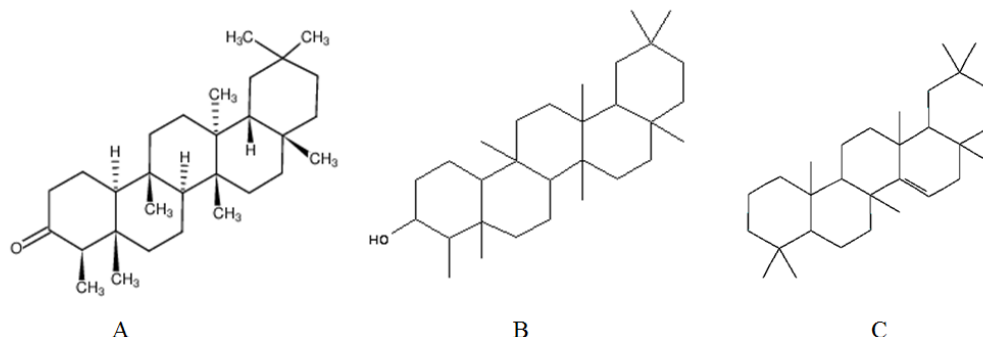
*vielas analītiskā signāla numurs hromatogrammā

Tika noteikti savienojumi ar kopējo koncentrāciju 2800 µg/g. Līdzīgi visiem iepriekšējiem paraugiem, pārliecinoši lielākā koncentrācija ir steroliem, tie tika noteikti ar kopējo koncentrāciju 1800 µg/g, kas ir aptuveni 60 % no kopējā noteikto savienojumu daudzuma. Parauga ķīmiskais sastāvs ir ļoti līdzīgs K-1 paraugam, kurā tika noteiktas vielas ar kopējo koncentrāciju 2900 µg/g.



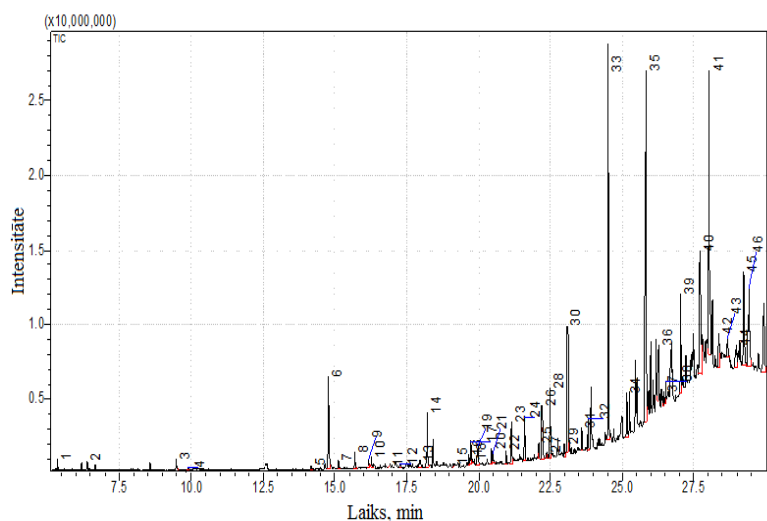
3.22. att. Gaistošo savienojumu vielu klašu sadalījums C-1 paraugā

Starp steroliem paraugā tika identificēti vairāki savā starpā līdzīgi steroli. Ir informācija, ka šie savienojumi palīdz cīņā ar cukura diabētu. Tā pētnieki no Šrilankas ir izolējuši vairākus šāda tipa savienojumus no auga *Salacia Recticulata*, meklējot līdzekli cukura diabēta ārstniecībai [38].



3.23. att. Noteikto sterolu struktūrformulas (A- Friedelān-3-ols, B- Friedolenān-3-ols, C- Friedoleān-14-ēns).

Ir vērts pieminēt, ka arī šajā paraugā tika konstatēts iepriekš pieminētais steroīds metāndiēns, kā klātbūtne tika novērota arī K-1 paraugā.



3.24. att. Hromatogramma C-2 paraugam

3.8. tabula

Identificētās vielas C-2 paraugā

Nr.*	Vielā	t _{vid.} min	S _{vid.*} 10 ⁴	M _{not.vielā.}	M _{viela}	w _{vid.} μg/g	Sn, %	C _{w,not.} %
Aldehīdi								
29	Tetrakozanāls	23,00	177	-	-	17,0	15	0,6
Alkāni								
6	nC-17 (IS)	14,78	1302	-	-	-	-	-
11	nC-19	16,87	17	-	-	1,7	28	0,1
21	nC-23	20,50	122	-	-	11,7	63	0,4
25	nC-25	22,11	148	-	-	14,2	33	0,5
31	nC-27	23,59	264	-	-	25,3	12	0,9
36	nC-30	26,26	582	-	-	55,7	52	1,9
Alkāni								
7	1-Tetradecēns	15,12	106	314	95	3,1	28	0,1

3.8. tabulas turpinājums

Nr.*	Viela	t _{vids} min	S _{vid} *10 ⁴	M _{not.viela} *	M _{viela}	W _{vids} µg/g	Sn, %	C _{w,nots} %
Aromātiskie savienojumi								
9	1,2-benzēndikarboksilskābes butil 8-metilnonilesteris	16,18	111	-	-	10,6	46	0,4
23	Antioksidants NG-2246	21,15	551	-	-	52,7	31	1,8
26	Diunoktilftalāts	22,22	730	-	-	69,8	15	2,4
Esteri								
28	2-hidroksidokozānskābes metilestera trimetilsilil atvasinājums	22,50	904	443	371	72,4	20	2,5
Ketoni								
20	2-Nonadekanons	20,45	195	-	-	18,6	18	0,6
Skābes								
2	2-hidroksioksipropānskābes trimetilsilil atvasinājums	6,39	103	234	90	3,8	16	0,1
4	2-oktēnskābes trimetilsilil atvasinājums	9,90	69	214	142	4,4	24	0,2
5	Taukskābes C12:0 trimetilsilil atvasinājums	14,17	52	272	200	3,7	44	0,1
8	Azelaīnskābes trimetilsilil atvasinājums	15,69	245	332	188	13,3	39	0,5
10	Taukskābes C14:0 trimetilsilil atvasinājums	16,28	146	300	228	10,6	36	0,4
12	Taukskābes C15:0 trimetilsilil atvasinājums	17,27	52	314	242	3,9	25	0,1
14	Taukskābes C16:0 trimetilsilil atvasinājums	18,21	643	328	256	48,0	16	1,7
15	Taukskābes C17:0 trimetilsilil atvasinājums	19,11	25	342	270	1,9	35	0,1
16	9,12 oktadecēnskābes trimetilsilil atvasinājums	19,66	119	352	280	9,1	25	0,3
17	Oleīnskābes trimetilsilil atvasinājums	19,73	292	354	282	22,2	38	0,8
18	6-oktadecēnskābes trimetilsilil atvasinājums	19,79	44	355	283	3,4	45	0,1
19	Taukskābes C18:0 trimetilsilil atvasinājums	19,97	230	356	284	17,6	5	0,6
22	Taukskābes C19:0 trimetilsilil atvasinājums	20,96	161	370	298	12,4	52	0,4
24	Taukskābes C20:0 trimetilsilil atvasinājums	21,61	693	384	312	53,9	61	1,9
27	Taukskābes C21:0 trimetilsilil atvasinājums ‡	22,37	60	398	326	4,7	23	0,2
30	Taukskābes C22:0 trimetilsilil atvasinājums	23,10	1424	412	340	112,4	55	3,9
32	Taukskābes C23:0 trimetilsilil atvasinājums ‡	23,82	361	426	354	28,7	7	1,0
33	Taukskābes C24:0 trimetilsilil atvasinājums	24,51	4512	440	368	361,1	62	12,5
34	Taukskābes C25:0 trimetilsilil atvasinājums ‡	25,17	530	454	382	42,6	51	1,5
35	Taukskābes C26:0 trimetilsilil atvasinājums ‡	25,82	4131	468	396	334,4	23	11,6
37	Taukskābes C27:0 trimetilsilil atvasinājums ‡	26,44	141	482	410	11,5	43	0,4
39	Taukskābes C28:0 trimetilsilil atvasinājums ‡	27,04	1304	496	424	106,7	31	3,7
Spirti								
1	Heksanola trimetilsilil atvasinājums	5,35	92	174	102	5,2	15	0,2
38	Oktakozanola trimetilsilil atvasinājums	26,52	267	483	411	21,8	35	0,8
Anaboliskie steroidi								
13	Metāndions	17,97	144	-	-	13,8	28	0,5
Steroli								
40	Friedoleān-14-ēn-3-ons	27,71	3263	-	-	312,2	64	10,8
41	Sitosterola trimetilsilil atvasinājums	28,04	4016	487	415	327,5	26	11,3
42	Stigmasta-3,5-diēn-7-ons	28,37	630	-	-	60,3	45	2,1
43	Stigmast-4-ēn-3-ons	28,67	363	-	-	34,7	21	1,2
45	Friedoleanān-3-ols	29,24	1720	-	-	164,6	23	5,7
46	Friedelān-3-ons	29,41	1660	-	-	158,8	35	5,5
47	13,27-cikloursān-3-ons	29,92	1738	-	-	166,3	24	5,8
Neorganika								
3	Fosforskābes trimetilsilil atvasinājums	9,48	192	-	-	18,4	12	0,6

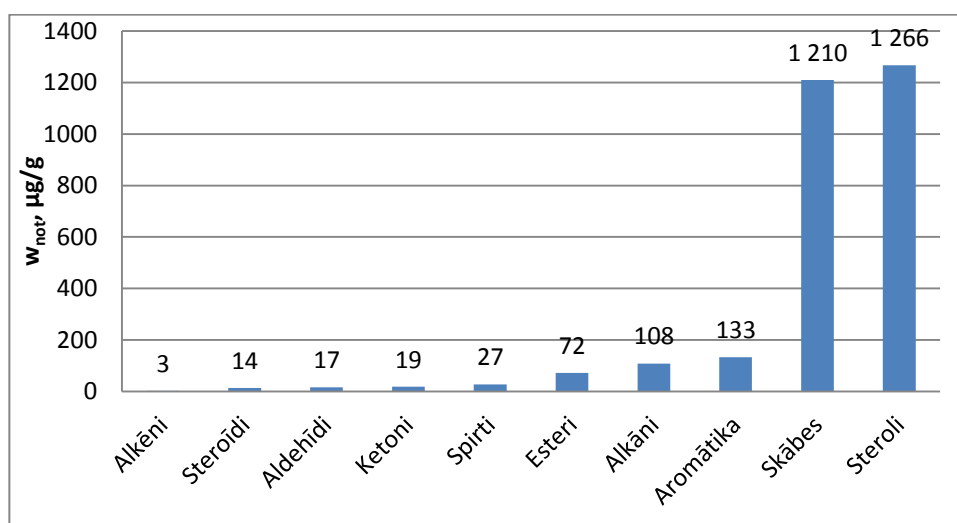
*vielas analītiskā signāla numurs hromatogrammā

‡-taukskābes, kuru spektru identificēšana tika veikta manuāli

Aprēķini C-2 paraugam tika veikti līdzīgi B-3 paraugam, lietojot 3.7. un 3.8. formulas, lai tiktu ņemta vērā vielu koncentrācijas izmaiņa, mainoties tās molekulasai pēc ekstrakta

apstrādes ar sililējošo aģentu. Tika noteikta kopējā vielu koncentrācija 2900 $\mu\text{g/g}$, kas pēc sililēšanas praktiski nemainījās (pirms sililēšanas 2800 $\mu\text{g/g}$).

Sililētā ekstraktā tika noteikta ievērojami lielāka skābju koncentrācija, līdzīgi kā B-3 parauga analīzē, tas ir sililēšanas rezultāts. Šajā eksperimentā tika noteikts daudz mazāka sterolu koncentrācija- tā samazinājās no 1800 $\mu\text{g/g}$ (C-1) līdz 1200 $\mu\text{g/g}$ (C-2), ko var skaidrot ar nepilnīgu pieejamo masasspektru datubāzi, jo hromatogrammā palika pietiekami liels analītisko signālu daudzums, kuru spektrus datubāze neatpazīna. Tas skaidrojams ar to, ka steroli, kuri tika noteikti C-1 paraugā, C-2 parauga analīzē tika noteikti kā trimetilsilil atvasinājumi, kuru spektru datubāzē nav. Sterolu manuāla identificēšana, kā tas tika darīts ar taukskābēm, bija neiespējama, jo tie ir pietiekami atšķirīgi savienojumi, kuru spektrus ir ļoti grūti saskatīt līdzību kā vienam sterolam ar otru, tā arī starp viena sterola sililētās un nesililētās formas masas spektriem.



3.25. att. Gaistošo savienojumu vielu klašu sadalījums C-2 paraugā

Izpētot visu paraugu ķīmisko sastāvu, tika noteiktas samērā atšķirīgas savienojumu koncentrācijas (3.9. tabula). Kā visbagātākais paraugs ar vielām, ko var noteikt ar lietoto metodi ir ķemeru dūņu paraugs pēc termiskas apstrādes. Vismazāk savienojumu tika noteikts baldones dūņu paraugā. Iegūtie rezultāti ir samērojami ar literatūrā atrodamajiem [16,17,23,24,30]. Kopējais gaistošo savienojumu daudzums Ķemeru dūņās gan pirms gan pēc termiskas sterilizācijas un Cenu tīreļa kūdrā ir lielāks kā [16,23,24,] pētījumos, bet mazāks kā [17] pētījumā, kura autori arī konstatēja, ka viņu analizētajā paraugā ir neparasti liels gaistošo savienojumu daudzums.

Ķemeru dūņās un Cenu tīreļa kūdrā arī alkānu daudzums ir lielāks kā [16], bet Baldones dūņu paraugā tas ir samērā līdzīgs. Ir iespēja salīdzināt alkānu daudzumu analizētajos paraugos ar noteikto [30] alkānu daudzumu kūdras veidotājos briofītos, kas ir samērojams, briofītos tas ir aptuveni 150 $\mu\text{g/g}$.

Darbā lietota iegūto ekstraktu apstrāde ar sililējošo aģentu (paraugi B-3 un C-2). Šādas apstrādes rezultātā tika noteikts ievērojami lielāks daudzums taukskābju, bet pārējo savienojumu koncentrācijas, līdzīgi kā [35], samazinājās. Kā iepriekš minēts, ir hipotēze, ka ne viss noteikto taukskābju daudzums paraugā atrodas brīvā veidā, iespējams, ka daļa šo savienojumu paraugā atrodas savienojumā ar glicerīnu, veidojot taukus.

Sililētos paraugos, noteikta fosfāciju klātbūtne. Kā iepriekš minēts, iespējams, šie fosfāti paraugā nonākuši no apkārtējās vides, jo kūdrai piemīt īpašība absorbēt fosfātus [37]. Cits pieņēmums par fosfātu izcelsmi ir, ka tie parauga apstrādes ar sililējošo aģentu laikā, ir atšķelti no fosfolipīdiem, kas sastāv no fosfāta, divām taukskābes molekulām un glicerīna. Iespējams, ka fosfolipīdi arī daļēji devuši šajos paraugos noteikto lielo taukskābju koncentrācijas izmaiņu pēc ekstrakta sililēšanas.

3.9. tabula

Masas daļu ($\mu\text{g/g}$) sadalījums pa vielu klasēm analizētajos paraugos

Paraugs	k1	k2	b1	b2	b3	c1	c2
Vielu klase							
Steroli	2014	5394	119	110	112	1798	1266
Alkāni	227	845	38	28	14	358	108
Ketoni	181	643	6	2	-	103	19
Aromātiskie savienojumi	126	543	32	141	8	256	133
Skābes	125	263	30	12	440	-	1210
Alkāni	63	151	-	4	-	91	3
Spirti	57	441	78	44	41	80	27
Aldehīdi	56	174	16	13	-	123	17
Esteri	17	17	7	5	19	13	72
Steroīdi	5	-	-	-	-	6	14
Amīdi	-	72	1	-	-	-	-
Σw_{vid}	2871	8543	327	359	634	2828	2869

3.10. tabula

Noteiktās vielas masas daļas (%) no kopējās noteikto vielu masas sadalījums pa vielu klasēm analizētajos paraugos

Paraugs	k1	k2	b1	b2	b3	c1	c2
Vielu klase							
Steroli	70,1	63,1	36,4	30,6	17,7	63,6	44,1
Alkāni	7,9	9,9	11,6	7,8	2,2	12,7	3,8
Ketoni	6,3	7,5	1,8	0,6	-	3,6	0,7
Aromātiskie savienojumi	4,4	6,4	9,8	39,3	1,3	9,1	4,6
Skābes	4,4	3,1	9,2	3,3	69,4	-	42,2
Alkāni	2,2	1,8	-	1,1	-	3,2	0,1
Spirti	2,0	5,2	23,9	12,3	6,5	2,8	0,9
Aldehīdi	2,0	2,0	4,9	3,6	-	4,3	0,6
Esteri	0,6	0,2	2,1	1,4	3,0	0,5	2,5
Steroīdi	0,2	-	-	-	-	0,2	0,5
Amīdi	-	0,8	0,3	-	-	-	-

Analizējot vielu klašu sadalījumu, 3.10. tabulā var redzēt, ka vislielākā daļa gaistošo savienojumu visos paraugos ir steroli. Šo savienojumu esamība paraugā ir normāla parādība, tā kā kūdra veidojās augu atliekām sadaloties, bet steroli ir plaši sastopami savienojumi augu ķīmiskajā sastāvā [1-7, 30]. Izņēmums ir B-2 paraugs, kurā lielākā koncentrācija tika noteikta aromātiskajiem savienojumiem. Šajā paraugā aromātisko savienojumu lielā klātbūtne skaidrojama ar parauga ilgo glabāšanu PE traukā.

Vielu kvantitatīvie sastāvi ir noteikti ar samērā lielu standartnovirzi, kas svārstās ap 30 % no noteiktās koncentrācijas. Šāda standartnovirze ir vērtējama kā samērā liela, jo [24] pētījumā standartnovirze minēta intervālā 5 – 18 %. Lai arī standartnovirze ir samērā liela, tā ļauj spriest par aptuveno vielu koncentrāciju analizētajā paraugā. Iespējams, ka standartnovirze būtu mazāka, ja datu apstrādes laikā lielāka uzmanība tiktu pievērsta analītisko signālu integrēšanai.

SECINĀJUMI

1. Visos pētītajos paraugos kā gaistošie organiskie savienojumi, galvenokārt, atrasti steroli, ogļūdeņraži un taukskābes.
2. Visbagātākās ar gaistošajiem savienojumiem ir Ķemeru ārstnieciskās dūņas pēc termiskas sterilizācijas.
3. Termiski sterilizējot kūdru ievērojami palielinās gaistošo savienojumu sastāvs paraugā, nosakot tos ar lietoto metodi.
4. Apstrādājot pētītos ekstraktus ar sililējošo reaģentu, ievērojami palielinās nosakāmo taukskābju daudzums un skaits.
5. Pētīto Ķemeru ārstniecisko dūņu ķīmiskais sastāvs ir ļoti līdzīgs Cenu tīrelī noņemtā kūdras parauga ķīmiskam sastāvam.
6. Glabājot Baldones ārstnieciskās dūņas gadu istabas temperatūrā PE traukā, tās absorbē polietilēnā esošos plastifikatorus, bet citādā ziņā gada laikā parauga ķīmiskais sastāvs, šī pētījuma ietvaros noteiktais, ievērojami nemainās.
7. Divos no pētītajiem paraugiem tika identificēts androgēnais anaboliskais steroīds metāndiēnons, kas liecina par to, ka, pirms šādu materiālu lietošanas ārstniecībā vai skaistumkopšanā, ir padziļināti jāizpēta to sastāvs, lai izprastu to iespējamo lietošanu un tās riskus.

PATEICĪBAS

Vēlētos pateikties manam darba vadītājam P. Mekšam par doto iespēju izstrādāt šo darbu. Liels paldies viņam par visu palīdzību, ko viņš ir sniedzis šī darba izstrādes laikā.

Paldies visiem maniem tuviniekiem, kas visādi palīdzējuši un motivējuši mani šī darba izstrādes laikā.

Paldies A/S „Olainfarm” par saprotošo attieksmi šī darba izstrādes laikā, kā arī manai tiešajai priekšniecei G. Gončarovai par motivāciju.

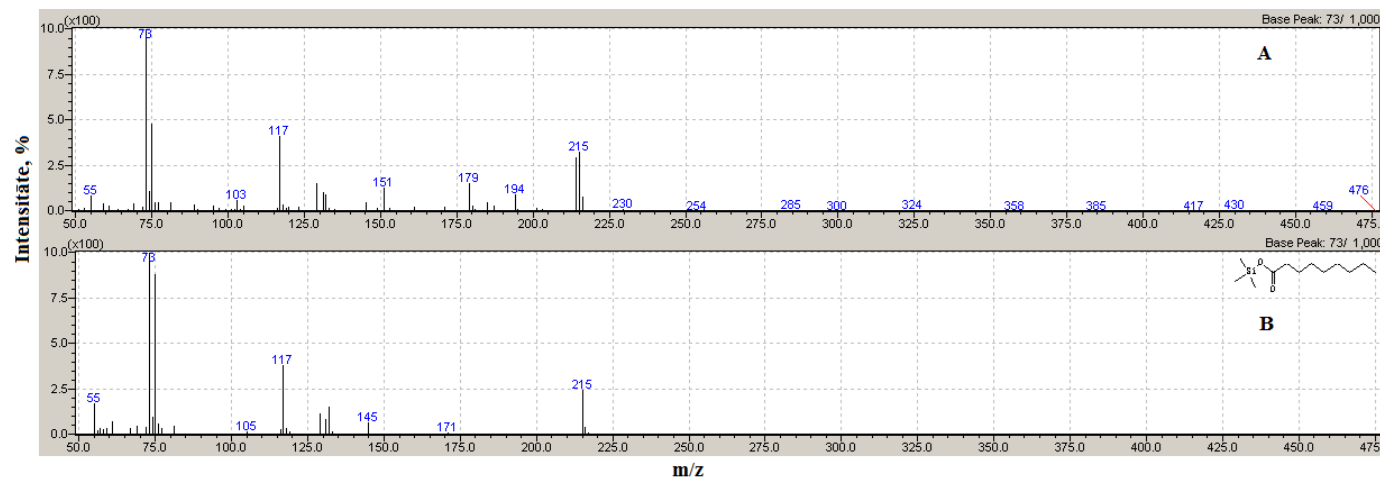
LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Silamiķele, I. Humifikācijas un ķīmisko elementu akumulācijas raksturs augsto purvu kūdrā atkarībā no tās sastāva un veidošanās. LU ģeogrāfijas un zemes zinātņu fakultāte, Rīga, 2010.
2. Kūdras ražotāju asociācijas mājas lapa www.peat.lv (skatīts 05.03.2014).
3. Šīre, J. Augstā tipa kūdras humīnskābju sastāvs un īpašības. LU ģeogrāfijas un zemes zinātņu fakultāte, Rīga, 2010.
4. Pakalne, M., Kalniņa. Mires in Latvia. *Suoseura*. 2001 35, 147-174.
5. Datubāze www.scopus.com (skatīts 06.03.2014)
6. Nieder, R.; Benbi, D. K. Carbon and nitrogen in the terrestrial environment. *Springer Science*. **2008**, 81-111
7. Orru, M.; Ubner, M.; Orru, H. Chemical properties of peat in three peatlands with balneological potential in Estonia. *Estonian Journal of Earth Sciences*. **2011**, 60, 43-49.
8. Rebelo, M.; Viseras, C.; López-Galindo, A.; Rocha, F.; Ferreira da Silva, E. Characterization of Portuguese geological materials to be used in medical hydrology. *Applied Clay Science*. **2011**, 51, 258–266.
9. Veniale, F.; Bettero, A.; Jobstraibizer, P. G.; Setti, M. Thermal muds: Perspectives of innovations *Applied Clay Science*. **2007**, 36, 141–147.
10. Gomes, C.; Carretero, M. I.; Pozo, M.; Maraver, F. Peloids and pelotherapy: Historical evolution, classification and glossary. *Applied Clay Science*. **2013**, 75, 28-38
11. Gomes, C.; Silva, J. Minerals and clay minerals in medical geology. *Applied Clay Science*. **2007**, 36, 4–21.
12. Datubāze www.isiknowledge.com (apskatīts 20.02.2014)
13. Kõlli, R.; Asi, E.; Apuhtin, V.; Kauer, K.; Szajdak, L.W. Chemical properties of surface peat on forest land in Estonia. *Mires and Peat*. **2010**, 6, 1–123.
14. Gerencsér, G.; Murányi, E.; Szendi, K.; Varga, C. Ecotoxicological studies on Hungarian peloids (medicinal muds). *Applied Clay Science*. **2010**, 50, 47–50
15. Bingham, E. M.; McClymont, E. L.; Väiliranta, M.; Mauquoy, D.; Evershed, R. P. Conservative composition of n-alkane biomarkers in Sphagnum species: Implications for palaeoclimate reconstruction in ombrotrophic peat bogs. *Organic Geochemistry*. **2010**, 41, 214–220.
16. Ronkainen, T.; McClymont, E. L.; Valiranta, M.; Tuittila, E.. The n-alkane and sterol composition of living fen plants as a potential tool for palaeoecological studies. *Organic Geochemistry*. **2013**, 59, 1–9.

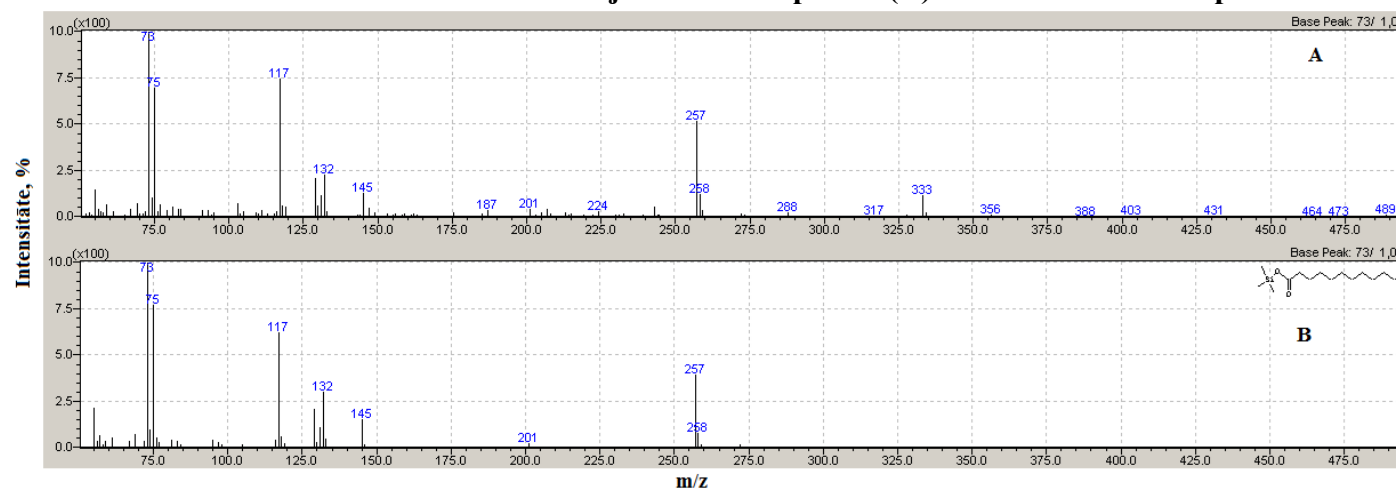
17. Tserenpil, Sh.; Dolmaa, G.; Voronkov, M. G. Organic matters in healing muds from Mongolia. *Applied Clay Science*. **2010**, *49*, 55–63.
18. Rey-Salgueiro, L.; Pontevedra-Pombal, X. R.; Ilvarez-Casas, M.; Martknez-Carballo, E.; Garcča-Falcón, M. S.; Simal-Gjindara, J. Comparative performance of extraction strategies for polycyclic aromatic hydrocarbons in peats. *Journal of Chromatography A*. **2009**, *1216*, 5235–5241
19. Zheng, Y.; Zhou, W.; Liu, X.; Zhang, C. L. n-Alkan-2-one distributions in a northeastern China peat core spanning the last 16 kyr. *Organic Geochemistry*. **2011**, *42*, 25-30.
20. <http://www.drugs.com/> (apskatīts 10.03.2014)
21. Deligiannis, A.; Kouidi, E. Cardiovascular System. *International Symposium on biomedical side effects of doping*, October 21st, 2006, Munich, Germany.
22. Ķīmisko vielu datu bāze <http://www.chemspider.com/> (apskatīts 10.03.2014)
23. Ketola, M.; Luomala, E.; Pihlaja, K.; Nyrönen, T. Composition of long-chain fatty compounds and sterols of four milled peat samples from Finnish peatlands, *Fuel*. **1987**, *66* 600-606.
24. Porschmann, J.; Pluggea, J.; Tothb, R. In situ derivatisation using pressurized liquid extraction to determine phenols, sterols and carboxylic acids in environmental samples and microbial biomasses. *Journal of Chromatography A*. **2001**, *909*, 95–109.
25. Antúnez, L. E.; Puértolas, B. C.; Burgos, B. I.; Porto Payán, J. M.; Torres Piles, S. T. Effects of Mud Therapy on Perceived Pain and Quality of Life Related to Health in Patients With Knee Osteoarthritis. *Reumatologia Clinica*. **2013**, *9*, 156–160.
26. Rastogi, R. Therapeutic uses of Mud therapy in Naturopathy. *Indian Journal of Traditional Knowledge*. **2012**, *11*, 556-559.
27. Evcik, D.; Kavuncu, V.; Yeter, A.; Yigit, I. The efficacy of balneotherapy and mud-pack therapy in patients with knee osteoarthritis. *Joint Bone Spine*. **2007**, *74*, 60-65.
28. Beer, A.; Junginger, H. E.; Lulanov, L.; Sagrochev, P. Evaluation of the permeation of peat substances through human skin in vitro. *International Journal of Farmaceutics*. **2003**, *253*, 169-175.
29. Stojkovic, N. Banja Kovelja's sulphuric peloid application in children *Med Data Rev*. **2011**, *3*, 85-92.
30. Maksimova, V. Latvijā sastopamo briofītu ķīmiskais sastāvs. Bakalaura darbs, LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2012.
31. Qiu, Y.; Reed, D. Gas Chromatography in Metabolomics Study. *Advances in Gas Chromatography*. **2014**, *4*, 83- 101.

32. Janos, P. Separation methods in the chemistry of humic substances. *Journal of Chromatography A*. **2003**, 383, 1-18.
33. Sheftel, V. O. *Indirect Food Additives and Polymers: Migration and Toxicology*; CRC Press: Boca Raton, Florida, **2000**; 303-305.
34. www.sigmaaldrich.com (apskatīts 15.05.2014.)
35. Liepa, O. Bioloģiski aktīvo vielu noteikšana klijģerģšu ekstraktos ar gģzes hromatogrģfģjas- masspektrometrijas metodi. Maģistra darbs, LU Œģmģjas fakultģte, Rģga, 2013.
36. Batta, A. K.; Xu, G.; Honda, A.; Miyazaki, T.; Salen, G. Stigmasterol reduces plasma cholesterol levels and inhibits hepatic synthesis and intestinal absorption in the rat. *Metabolism. Clinical and Experimental*. **2006**, 55, 292–299.
37. Xiong, J. B.; Mahmood, Q. Adsorptive removal of phosphate from aqueous media by peat. *Desalination*. **2010**, 259, 59-64.
38. Kumar, V.; Wijeratne, D. B. T.; Abeygunawardena, C. 21 α ,26-dihydroxy-D:A-friedooleanan-3-one from *Salacia reticulata* var. *Diandra* (celastraceae). *Phytochemistry*. **1990**, 29, 333-335.
39. Ūbner, M.; Treuman, M.; Viitak, A.; Lopp, M. Properties of humic substances from the baltic sea and lake Ermistu mud. *Soils & Sediments*. **2004**, 4, 24 – 29.

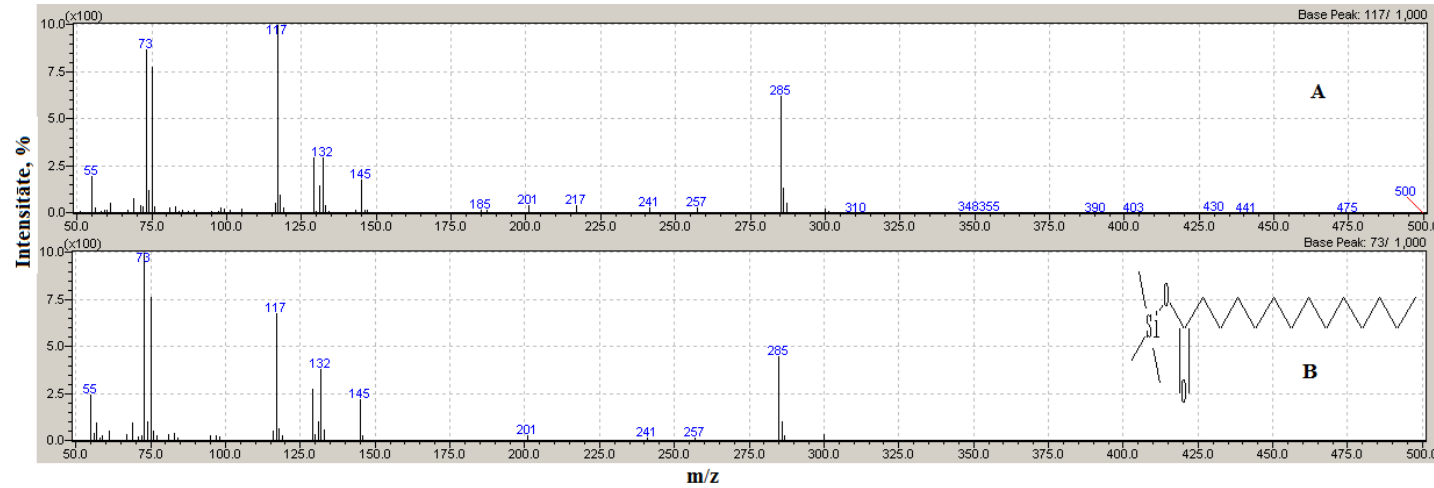
Paraugos noteikto taukskābju trimetilsilil atvasinājumu iegūtie masas spektri un masas spektri no datubāzes



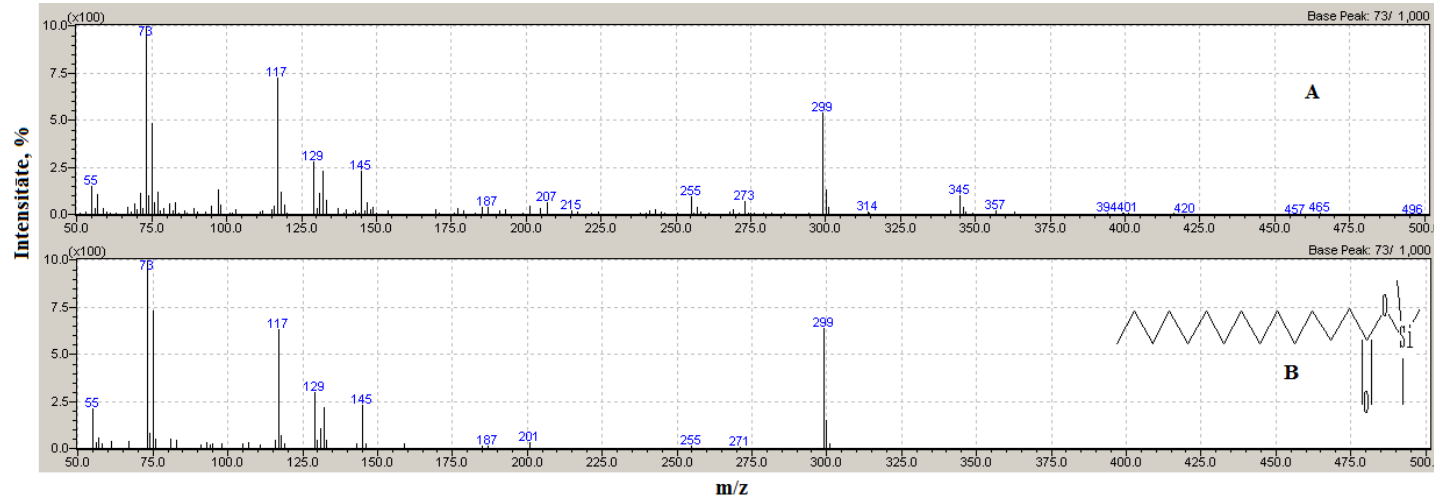
1. att. Noteiktais C9:0 taukskābes trimetilsilil atvasinājuma masas spektrs (A) un šīs vielas masas spektrs no datu bāzes (B).



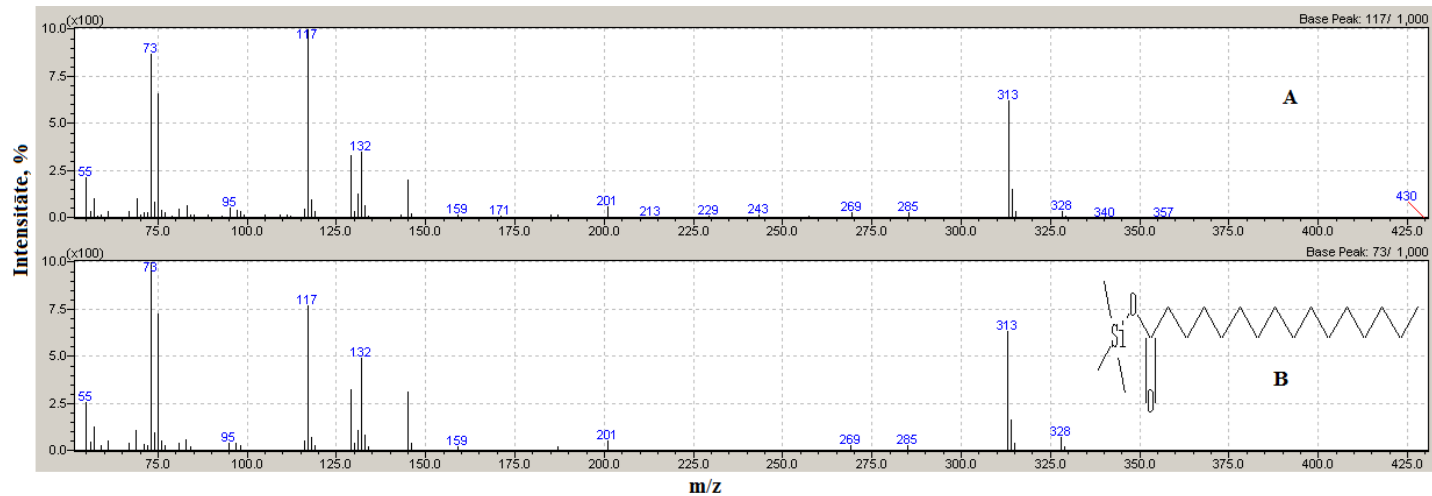
1. att. Noteiktais C12:0 taukskābes trimetilsilil atvasinājuma masas spektrs (A) un šīs vielas masas spektrs no datu bāzes (B).



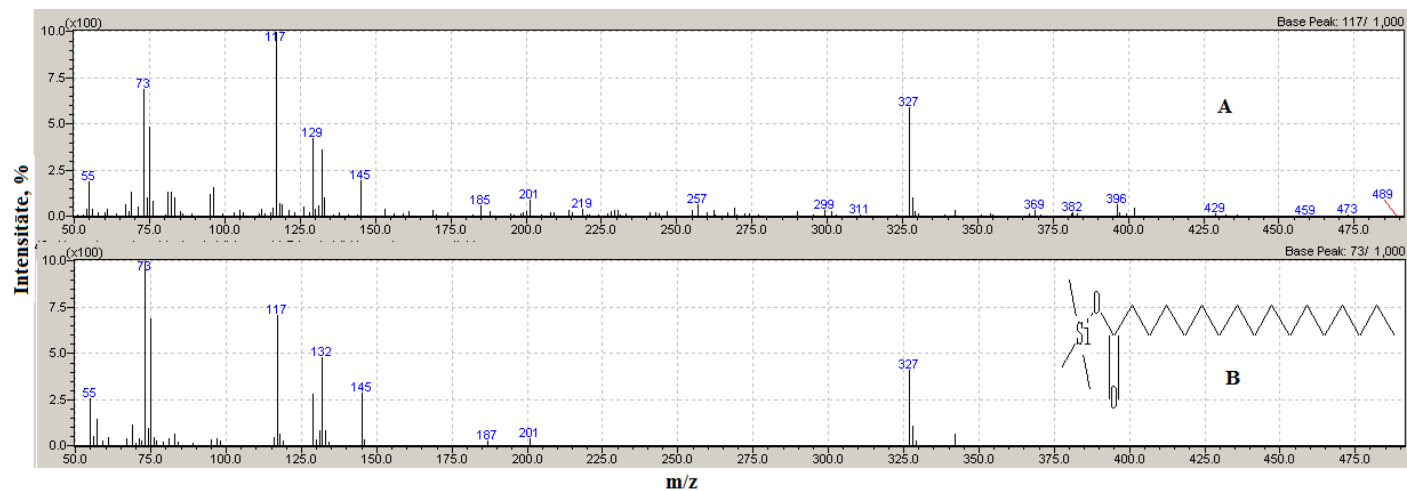
1. att. Noteiktais C14:0 taukskābes trimetilsilil atvasinājuma masas spektrs (A) un šīs vielas masas spektrs no datu bāzes (B).



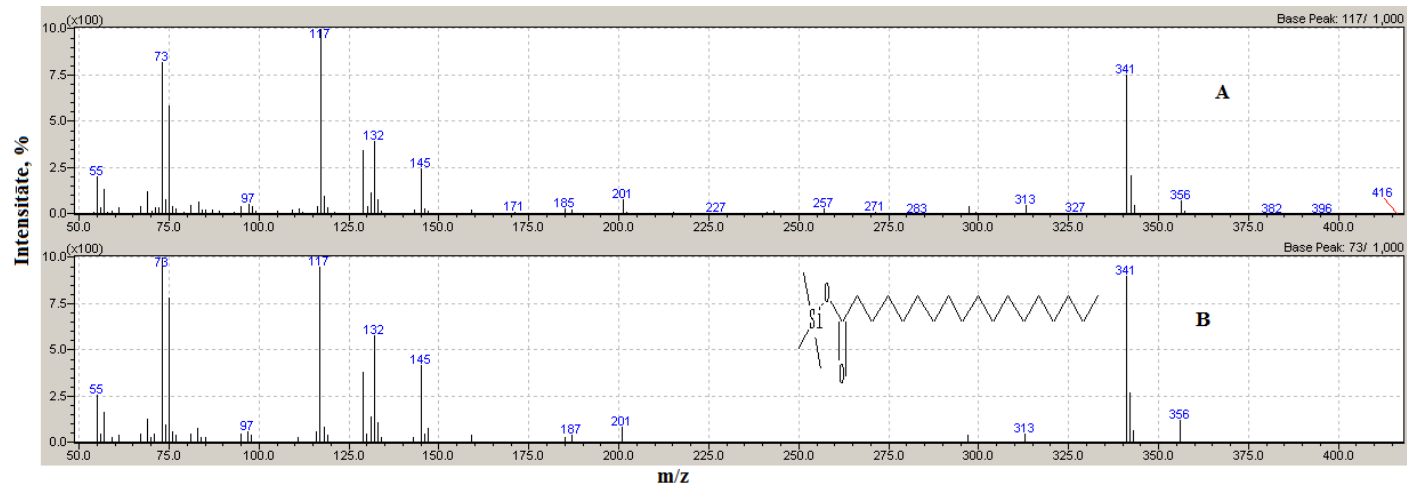
1. att. Noteiktais C15:0 taukskābes trimetilsilil atvasinājuma masas spektrs (A) un šīs vielas masas spektrs no datu bāzes (B).



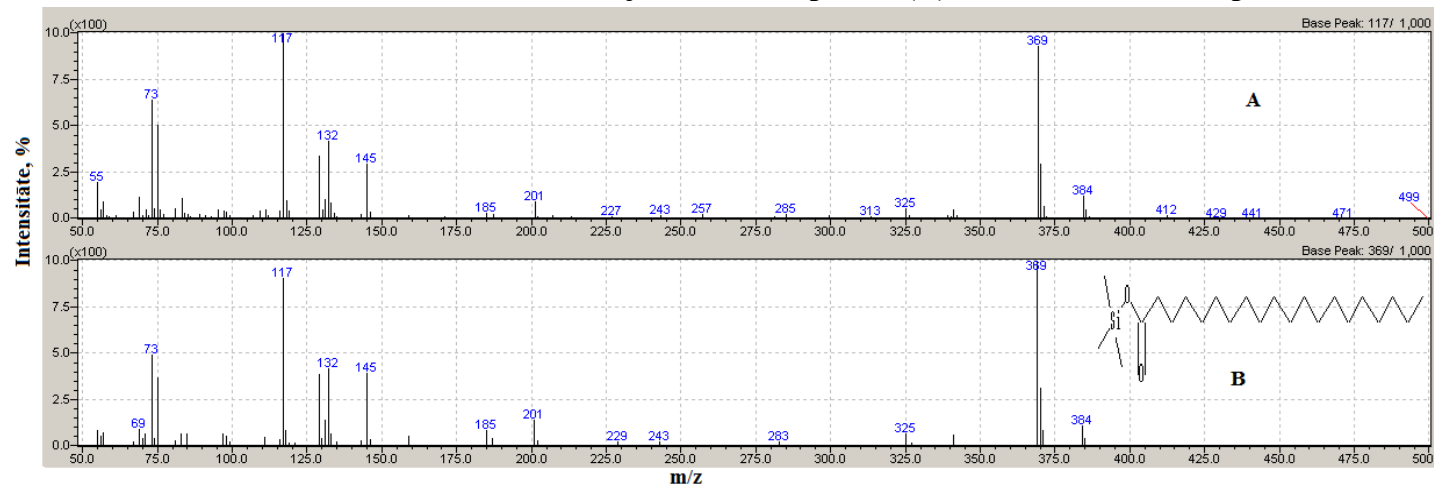
1. att. Noteiktais C16:0 taukskābes trimetilsilil atvasinājuma masas spektrs (A) un šīs vielas masas spektrs no datu bāzes (B).



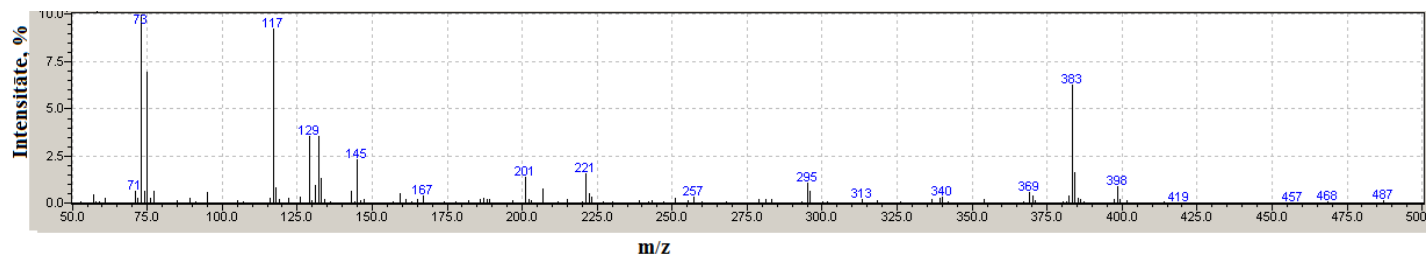
1. att. Noteiktais C17:0 taukskābes trimetilsilil atvasinājuma masas spektrs (A) un šīs vielas masas spektrs no datu bāzes (B).



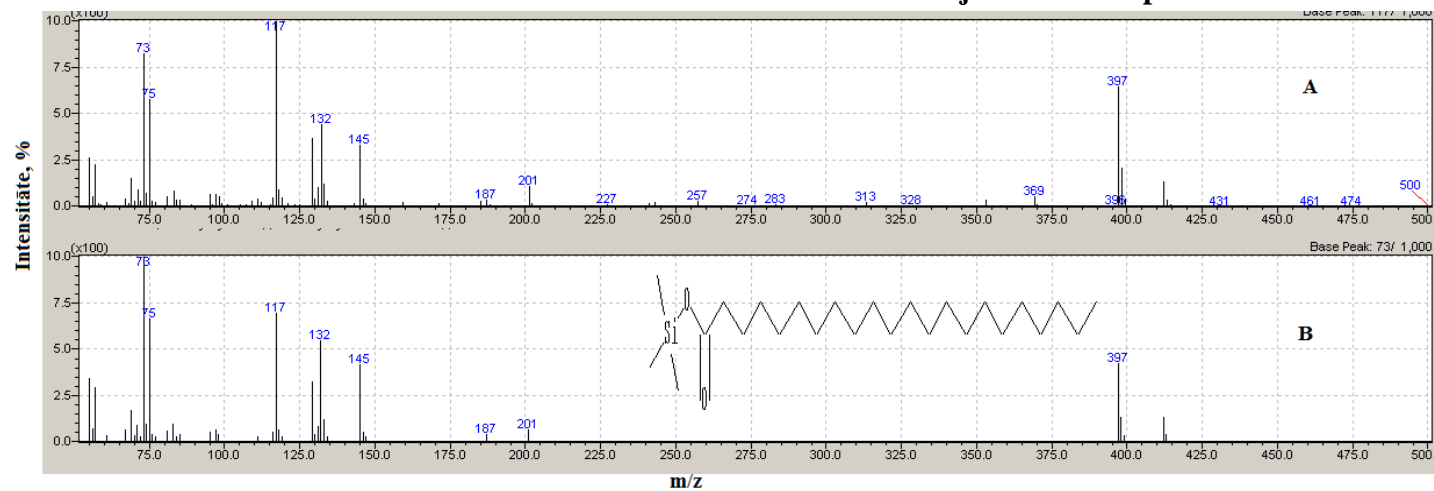
1. att. Noteiktais C18:0 taukskābes trimetilsilil atvasinājuma masas spektrs (A) un šīs vielas masas spektrs no datu bāzes (B).



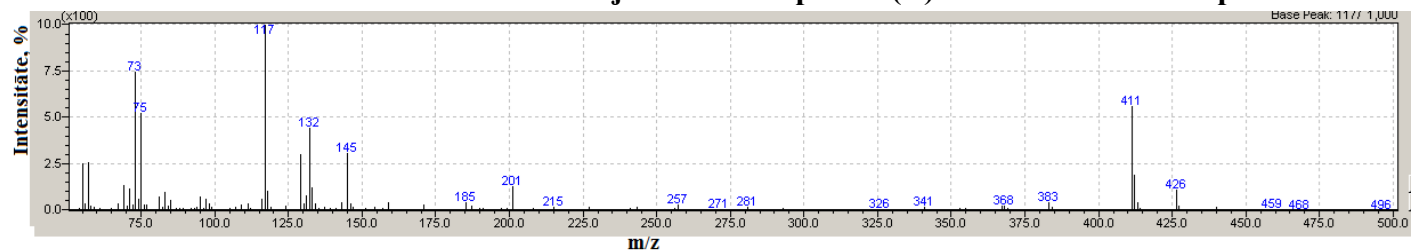
1. att. Noteiktais C20:0 taukskābes trimetilsilil atvasinājuma masas spektrs (A) un šīs vielas masas spektrs no datu bāzes (B).



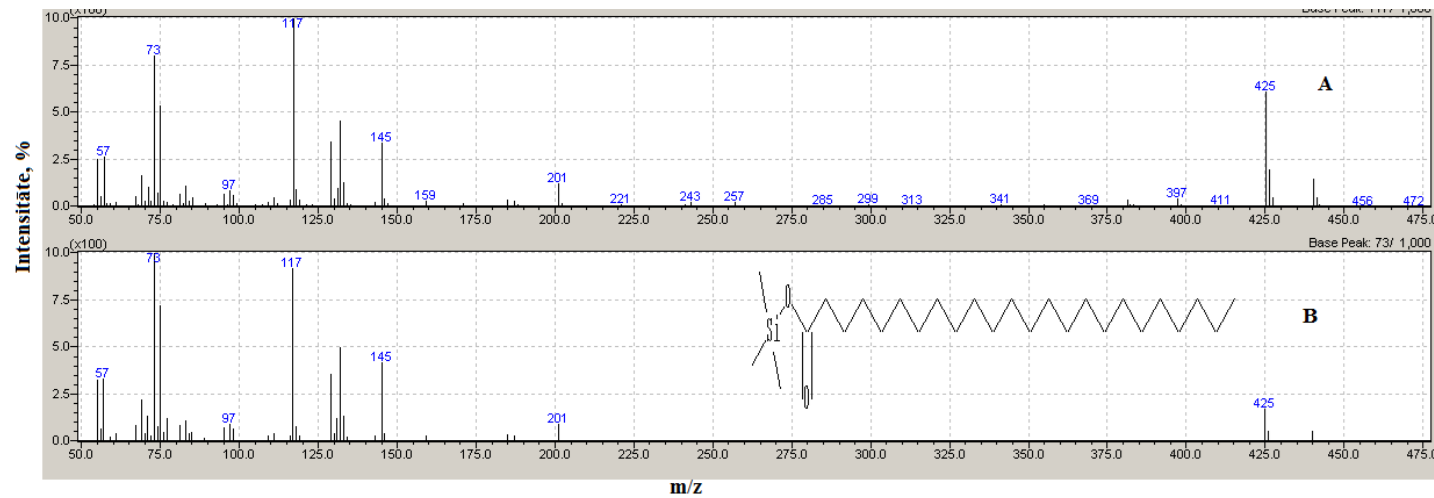
1. att. Noteiktais C21:0 taukskābes trimetilsilil atvasinājuma masas spektrs.



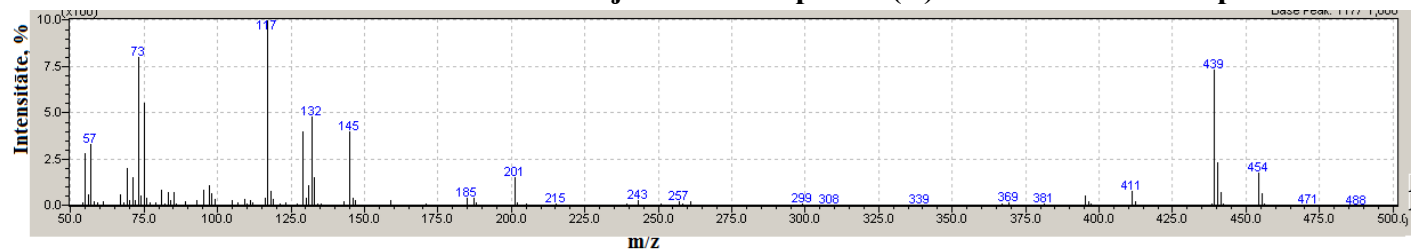
1. att. Noteiktais C22:0 taukskābes trimetilsilil atvasinājuma masas spektrs (A) un šīs vielas masas spektrs no datu bāzes (B).



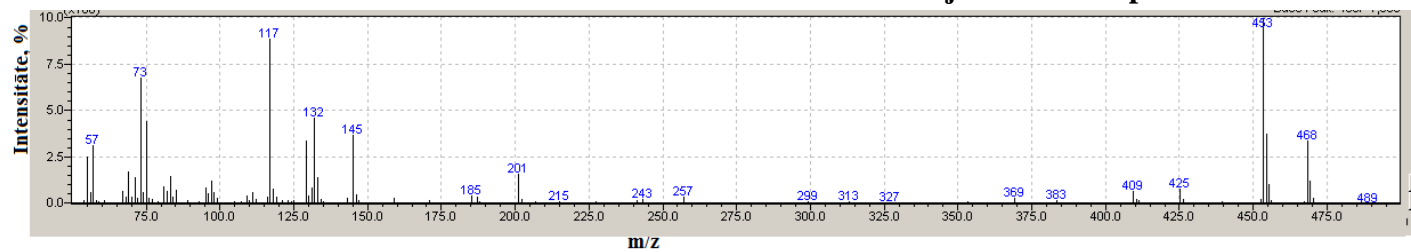
1. att. Noteiktais C23:0 taukskābes trimetilsilil atvasinājuma masas spektrs.



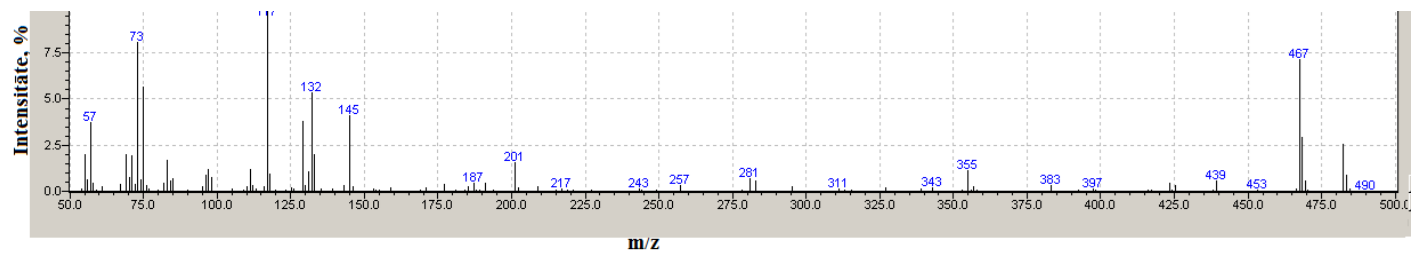
1. att. Noteiktais C24:0 taukskābes trimetilsilil atvasinājuma masas spektrs (A) un šīs vielas masas spektrs no datu bāzes (B).



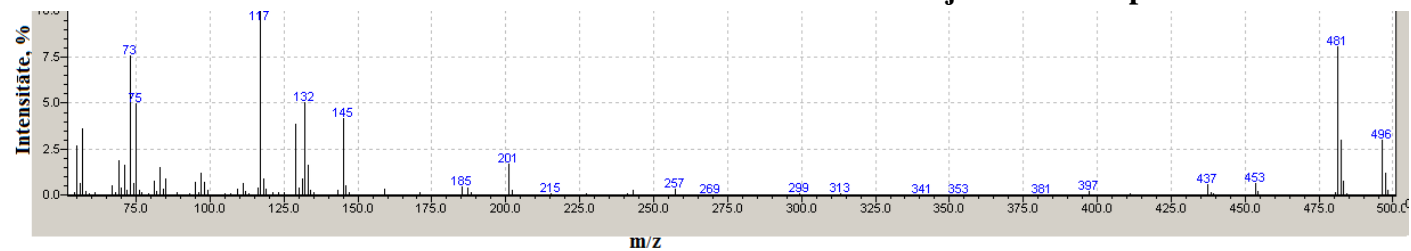
1. att. Noteiktais C25:0 taukskābes trimetilsilil atvasinājuma masas spektrs.



1. att. Noteiktais C26:0 taukskābes trimetilsilil atvasinājuma masas spektrs.



1. att. Noteiktais C27:0 taukskābes trimetilsilil atvasinājuma masas spektrs.



1. att. Noteiktais C28:0 taukskābes trimetilsilil atvasinājuma masas spektrs.

Maģistra darbs „**Gaistošo ekstraktvielu izpēte Peloidu organiskajā fāzē**” 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 darbu aizstāvēšanai

Vadītājs asoc. Prof., Dr. chem. Pēteris Mekšs: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Recenzents Vad. pētn., Dr.chem. Ilva Nakurte: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: _____ (datums)

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

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

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

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