

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**ARGINĪNA FOSFĀTA PIELIETOŠANAS IETEKME UZ
SLĀPEKĻA UN OGLEKĻA IZOTOPU ATTIECĪBU UN
ELEMENTU SATURU SKUJKOKU STĀDOS**

MAGISTRA DARBS

Autors: **Signija Zaķe**

Studenta apliecības Nr.: sz17028

Darba vadītājs: Dr. Chem., profesors Arturs Vīksna

Darba zinātniskais konsultants: Mg. Chem. Māris Bērtiņš

RĪGA

2022

ANOTĀCIJA

Arginīna fosfāta pielietošanas ietekme uz slāpekļa un oglekļa izotopu attiecību un elementu saturu skujkoku stādos. Zaķe S., zinātniskais vadītājs prof., Dr. Chem. Vīksna A., konsultants Mg. Chem. Bērtiņš M. Maģistra darbs, 47 lpp, 29 attēli, 10 tabulas, 35 literatūras avoti, 2 pielikumi. Latviešu valodā.

Darbā apkopota informācija par divām masspektrometrijas metodēm (ICP-MS un IRMS) un to pielietojumiem skujkoku pētījumos. Tika pētīti skujkoku – egles un priedes un augsnes substrāta paraugi. Priedes skuju paraugs iegūts no Latvijas parastās priedes (*Pinus sylvestris*), savukārt egles skuju paraugs no Latvijas parastās egles (*Picea abies*). Maģistra darba ietvaros tika analizēti gan elementi abos skujkoku paraugos, gan C un N izotopu attiecības, kā arī to masas daļas un iegūtie rezultāti salīdzināti savā starpā. Rezultāti tika izvērtēti un pētītas likumsakarības starp un iekš paraugiem.

SKUJAS, INDUKTĪVI SAISTĪTĀS PLAZMAS MASSPEKTROMETRIJA, IZOTOPU ATTIECĪBU MASSPEKTROMETRIJA, EGLE, PRIEDE

ABSTRACT

Effects of the application of arginine phosphate on the ratio of nitrogen and carbon isotopes and element content in conifer plants. Zake S., supervisor Dr. Chem. Viksna A., consultant Mg. Chem. Bertins M. Master's thesis in analytical chemistry, 47 pages, 29 figures, 10 tables, 35 literature references, 2 appendices. In Latvian.

The paper summarizes the two methods of spectrometry (ICP-MS and IRMS) and their uses in coniferous studies. Samples of coniferous tree - spruce and pine and soil substrate were studied. The sample of pine needles was obtained from the Latvian pine (*Pinus sylvestris*), while the sample of spruce needles was obtained from the Latvian pine (*Picea abies*). Within the master's work, the elements in both coniferous samples and the isotope relationships of C and N were analysed, as well as their mass shares and the results were compared with each other. The obtained results were evaluated and the regularities between and within the samples were studied.

TREE NEEDLES, INDUCTIVELY CONNECTED PLASMA MASS SPECTROMETRY,
ISOTOPE RATIO MASS SPECTROMETRY, SPRUCE, PINE

SATURS

IEVADS.....	6
1. LITERATŪRAS APSKATS	8
1.1. ANALIZĒJAMIE PARAUGI – EGLE UN PRIEDE.....	8
1.2. SLĀPEKLIS UN OGLEKLIS DABĀ.....	9
1.3. VIEGLO STABILO IZOTOPU ATTIECĪBU MASSPEKTROMETRIJAS IZMANTOŠANA	11
1.4. INDUKTĪVI SAISTĪTĀS PLAZMAS MASSPEKTROMETRIJAS TEORĒTISKAIS APSKATS UN TĀS DARBĪBAS PRINCIPS	13
1.5. ICP-MS PARAUGU SAGATAVOŠANAS METODES	14
1.6. GALVENĀ JEB PRINCIPIĀLĀ KOMONENTU ANALĪZE (PCA).....	15
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	17
2.1. IZMANTOTIE MATERIĀLI	17
2.2. IZMANTOTĀ APARATŪRA UN PIEDERUMI.....	17
2.3. PARAUGU SAGATAVOŠANA.....	18
2.4. PARAUGU ANALĪZE AR ICP-MS METODI	20
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	21
3.1. SLĀPEKĻA UN OGLEKĻA VIEGLO STABILO IZOTOPU ATTIECĪBAS IZVĒRTĒJUMS SKUJKOKU PARAUGOS.....	21
3.2. ĒLEMENTU SATURA IZVĒRTĒJUMS SKUJKOKU PARAUGOS.....	31
3.3. IEGŪTO DATU APKOPOJUMS IZMANTOJOT PCA ANALĪZI.....	36
SECINĀJUMI	43
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	44
PIELIKUMI.....	48

Apzīmējumu saraksts

ICP-MS	induktīvi saistītās plazmas masspektrometrija (<i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i>);
IRMS	vieglo stabilo izotopu attiecību masspektrometrija (<i>Isotope ratio mass spectrometry</i>);
EA-IRMS	elementu analizatora izotopu attiecības masspektrometrs (<i>Elemental Analyzer/Isotope Ratio Mass Spectrometry</i>);
m/z	masas un lādiņa attiecība (<i>mass-to-charge ratio</i>);
δ	izotopu ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, u.c.) attiecība, ‰;
PCA	Galvenā jeb principiālā komponentu analīze (Datu apstrādes metode);

IEVADS

Mums, dzīvo organismu, nepieciešamos apstākļus un vidi, lai mēs spētu izdzīvot, nodrošina daba. Tāpat kā dzīvnieku, arī augu pilnvērtīgu augšanu nodrošina daudzi elementi, piemēram, kā slāpeklis, ogleklis, skābeklis un citi elementi.

Slāpeklis ir viens no mūsu atmosfēras visizplatītākajiem elementiem, kas ir sastopams ne tikai augos un pašā augsnē, bet arī gaisā un ūdenī. Augiem tas ir ļoti svarīgs, jo ja tā ir pārāk maz, tie nespēj uzplaukt, kā rezultātā ir zema raža, savukārt pārāk liels tā daudzums augiem var būt toksisks. Lai gan augi gaisa slāpekli paši uzņemt nevar, to spēj saistīt baktērijas, kas atrodas augsnē. Piemēram, gumiņbaktērijas, kas atrodamas uz tauriņziežu saknēm, saistīto gaisa slāpekli pārvērš amonija sāļos, tādējādi augsnē izveidojas HNO_3 , kas jau ir kā slāpekļa avots pašiem augiem.^{1,2}

Izmantojot vieglo stabilo izotopu attiecību masspektrometriju ir ļoti viegli analizēt slāpekļa izotopu attiecības dažāda tipa augos un to attiecīgajās auga daļās. Šīs metodes rezultātā ir iespējams veikt secinājumus par auga uzņemto slāpekli. Dažreiz ir nepieciešams veikt augsnes ielabošanu ar dažāda veida minerāliem, lai augs varētu pilnvērtīgāk uzņemt viņam tik ļoti nepieciešamo slāpekli. Ar šo metodi var noteikt to, kāds augsnes ielabošanas līdzeklis ir piemērotāks augam (kurš nes lielākus nesumus salīdzinājumā ar citiem). Elementu noteikšanai tika izmantota induktīvi saistītās plazmas masspektrometrijas (ICP-MS) metode, kas sniedz iespēju noteikt izotopus un ļoti lielu skaitu elementu. Zinot elementu sastāvu paraugā, līdzīgi kā IRMS, arī ICP-MS metode sniedz informāciju par parauga augšanas apstākļiem.

Augsnes ielabošanai izmantots arginīna fosfāta saturošs līdzeklis "ArGrow", kas ļauj slāpeklim nonākt tiešā veidā augā, nevis atmosfērā. Pastāv dažādi augsnes minerālmēslojuma veidi, parasti tie satur slāpekli vienā vai vairākās šādās formās: nitrāts, amonjaks, amonijs vai urīnviela. Katrai formai ir īpašas īpašības, kas nosaka, kad, kur un kā var izmantot dažādus mēslošanas līdzekļus.

Maģistra darba mērķis: Izmantojot IRMS un ICP-MS metodes, kā arī pielietojot daudzfaktoru analīzes metodes, novērtēt augsnes ielabošanai izmantotā arginīna fosfāta saturošā līdzekļa ietekmi uz slāpekļa apriti un elementu saturu priežu un egļu skujās dažādos augšanas apstākļos (dažādu mežu tipi – damaksnis, gārša, mētrājs un šaurlapju kūdrēnis).

Maģistra darba izvirzītie uzdevumi:

1. Apkopot literatūru par IRMS, ICP-MS un paraugu sagatavošanas metodēm šo analīžu veikšanai.
2. Ar vieglo stabilo izotopu masspektrometrijas metodi noteikt $\delta^{15}\text{N}$ un $\delta^{13}\text{C}$ vērtības izvēlētajos skuju paraugos, kā arī W_{N} un W_{C} .

3. Salīdzināt iegūtās $\delta^{15}\text{N}$ un $\delta^{13}\text{C}$ vērtības savā starpā, attiecīgajos parauglaukumos un veikt secinājumus par piemērotāko minerālmēslojumu.
4. Novērtēt arginīna fosfāta kā slāpekļa avota ietekmi uz slāpekļa satura un $\delta^{15}\text{N}$ izmaiņām jauno egļu un priežu stādu skujās.
5. Sagatavot paraugus jeb mineralizēt tos tālākai analīzei ar ICP-MS.
6. Izmantojot "CAT" lietojumprogrammu veikt datu daudzfaktoru analīzi, aprēķināt un izvērtēt iegūtos rezultātus.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Analizējamie paraugi – egle un priede

Latvijā priežu dzimtas pārstāves ir tikai divas savvaļas sugas: parastā priede, egle. Pārējās sugas ir ievestas no citu valstu teritorijām.³

Latvijas mežos, parastā priede (*Pinus sylvestris*) ir viena no visizplatītākajām koku sugām, to audzes veido aptuveni 46% no visām audzēm. Šīs sugas visproduktīvāk aug tieši damakšņā vai šaurlapju kūdrāja mežos, taču labprāt aug arī tāda tipa mežos kā mētrājā, purvājā, silā un grīnī. Tai piemīt ļoti augstas ekoloģiskās pielāgošanās spējas, jo tā ir spējīga dzīvot gan nabadzīgās, tāpat arī kūdrainās augsnēs.³ Savukārt Latvijas parastā egle (*Picea abies*) ir trešā pēc skaita izplatītākā koku suga Latvijas apkaimē un ir tā ir dabiska savvaļas egļu suga.⁴ Kā arī egle ir viens no vissvarīgākajiem kokiem Eiropā raugoties gan no ekonomiskā, gan no ekoloģiskā aspekta.⁵ Koksne pati par sevi ir ļoti daudzveidīgi izmantojams dabas materiāls, tā tiek izmantota dažādām koka konstrukcijām, kā kurināmajam materiālam un mēbelēm. Šo abu koku sveķainības dēļ tā koksne ir izturīga pret mitrumu.^{3,5}

Latvijas mežos vairāk tiek sastopamas un vairāk tie stādītas tieši priedes un egles. Tas tāpēc, ka tās ātri aug, veidojot lielas mežaudzes.³ Taču daudzu reģenerāciju vietu galvenā problēma ir tikko jauniestādīto stādu lēnā ierīkošana, kas bieži vien izraisa sliktu un nabadzīgu augšanu vai pat dažos gadījumos mirstību. Šo stādīšanas stresu var mazināt, izmantojot stādus ar vēlamām augu atribūtiem, kas ir viegli izmērāmi morfoloģiskie raksturlielumi, piemēram, sakņu kakla diametrs un dzinuma augstums, t.i., sējeņu izmērs. Lai gan atkarībā no lieluma mainīsies daudzi augu atribūti, un tas ietekmē visu atjaunošanās ķēdi, sākot no stādu audzēšanas stādaudzētavā līdz pat iestādei laukā. Arī mazi un jaunāki stādi var izveidot ātrāk nekā lielāki stādi, taču no otras puses, mazie stādi var būt jutīgāki pret stresu. Viens no svarīgākajiem stādīšanas stresa avotiem noteikti ir ierobežotā ūdens daudzuma uzņemšana, ko izraisa auga sliktas kontakts ar augsni un atmosfēru, jaunaudzēm ir ļoti grūti izveidot šo kontaktu⁶. Pastāvīgi mainīgo augsnes apstākļu, mitruma un augšanas vietas ietekme ietekmē kokus un tādējādi izraisa ievērojamas koksnes fizikālās un mehāniskās īpašības. Vairākas mežkopības darbības un meža apsaimniekošanas metodes, tostarp stādu atstatums un retināšana, var palielināt koku biomasas ražošanu, vienlaikus uzlabojot koku koksnes kvalitāti.³³ Priedes koksni vai tās izstrādājumus var atkārtoti izmantot kā oglekļa neitrālu enerģijas avotu, tādējādi paaugstinot koksnes izmantošanas efektivitāti.³

Ogleklis. Tas ir būtisks elements visām dzīvības formām uz Zemes. Neatkarīgi no tā, vai šīs dzīvības formas uzņem oglekli, lai palīdzētu ražot pārtiku vai atbrīvotu oglekli kā daļu no elpošanas, oglekļa uzņemšana un izdalīšana ir visu augu un dzīvnieku dzīves sastāvdaļa.^{8,10}

Ogleklis atrodas nemainīgā kustības stāvoklī no vienas vietas uz otru. Tas tiek uzglabāts tā sauktajos rezervuāros, un tas pārvietojas starp šiem rezervuāriem⁸, izmantojot dažādus procesus, tostarp fotosintēzi⁹, fosilā kurināmā sadedzināšanu un vienkārši atbrīvojot elpu no plaušām. Oglekļa kustība no rezervuāra uz rezervuāru ir pazīstama kā oglekļa cikls.

Oglekli var uzglabāt dažādos rezervuāros, ieskaitot augus un dzīvniekus, tāpēc tos uzskata par oglekļa dzīvības formām. Augi izmanto oglekli lapu un kātu veidošanai, kurus pēc tam dzīvnieki sagremo un izmanto šūnu augšanai. Atmosfērā ogleklis tiek uzkrāts gāzu veidā, piemēram, oglekļa dioksīds. Tas tiek uzglabāts arī okeānos, kurus notver daudzu veidu jūras organismi. Daži organismi, piemēram, gliemenes vai koraļļi, izmanto oglekli čaulu un skeleta veidošanai. Lielāko daļu oglekļa uz planētas satur akmeņi, minerāli un citi nogulumi, kas aprakti zem planētas virsmas.⁸

Oglekļa cikls ir vitāli svarīgs dzīvībai uz Zemes. Daba mēdz uzturēt līdzsvarotu oglekļa līmeni, tas nozīmē, ka dabiski no rezervuāriem izdalītā oglekļa daudzums ir vienāds ar daudzumu, ko dabiski absorbē rezervuāri. Šī oglekļa līdzsvara uzturēšana ļauj planētai palikt viesmīlīgai visu mūžu. Zinātnieki uzskata, ka cilvēki ir izjaukuši šo līdzsvaru, sadedzinot fosilo kurināmo, kas atmosfērā ir pievienojis vairāk oglekļa nekā parasti un izraisījis klimata pārmaiņas un globālo sasilšanu.⁸

1.3.Vieglo stabilo izotopu attiecību masspektrometrijas izmantošana

IRMS ir metode, kura tiek izmantota, lai precīzi noteiktu vieglo elementu izotopiskās attiecības, kā arī to daudzumu materiālā. Pārsvārā tiek mērīti tādi vieglie elementi kā $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ un $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$.¹³

Ar metodes palīdzību ir iespējams noteikt izotopu attiecību visdažādākajos paraugos, kā arī tai ir ļoti plašs pielietojuma klāsts. Šo pielietojumu dēļ, metode tiek plaši pielietota tādās nozarēs kā bioloģija (tiešāk – toksikoloģijā, ekoloģijā, u.c), vides zinātnē un monitoringā (dažāda piesārņojuma avotu identifikācija, u.c), kriminālistikā (viltoto produktu atšķiršana no oriģinālā, piemēram, zāles farmācijā), kā arī daudzas citas nozares.¹¹

Izotopu sastāvs paraugā (R) ir vienāds ar attiecību starp smago izotopu pret vieglo (1) un tas izteikts kā novirze tūkstošdaļās.(2)¹²

$$R = \frac{\text{smagākais izotops}}{\text{vieglākais izotops}} \quad (1)$$

$$\delta, \% = \left(\frac{R_{\text{paraugs}}}{R_{\text{standartviela}}} - 1 \right) \cdot 1000, \text{ kur} \quad (2)$$

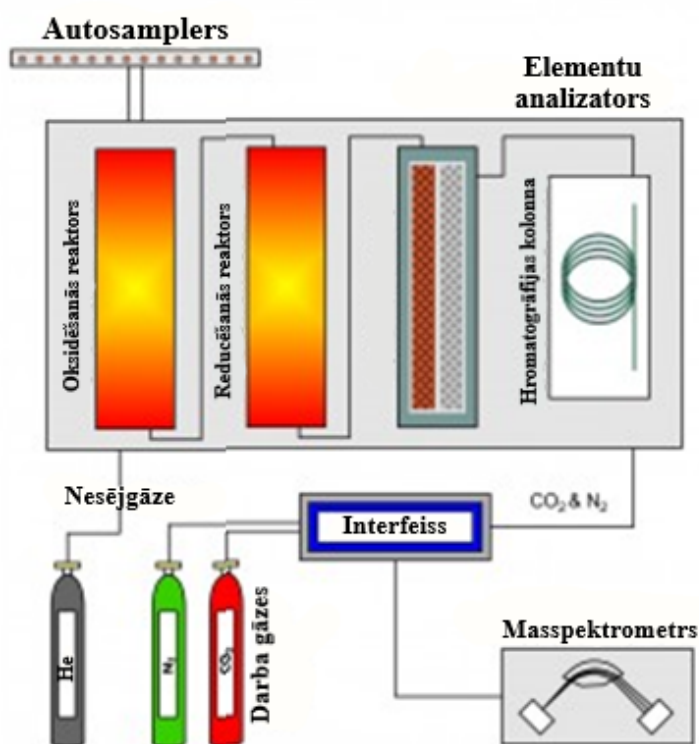
R_{paraugs} – smagā izotopa pret vieglā izotopa attiecība paraugā

$R_{\text{standartviela}}$ – Izotopu attiecība standarta vielā

Tādējādi pozitīvās δ vērtības norāda uz to, ka paraugs ir bagātināts ar smago izotopu, salīdzinājumā ar standartu, savukārt negatīvās δ vērtības norāda uz to, ka paraugā smagā izotopa nav.¹²

Paraugi tiek ievietoti iekārtas automātiskajā paraugu ievades sistēmā (skatīt 1.2.att.), kur tie tālāk atsevišķi speciālos reaktoros tiek pārvērsti par gāzēm, atkarībā no elementiem, šī darba ietvaros – N_2 , CO_2 . Pirmais reaktors ir kvarca reaktors, kurā, pievadot skābekli, notiek degšanas process, veidojot tādus produktus kā CO_2 , NO_x un H_2O , kur attiecīgi ogleklis tiek pārveidots par oglekļa dioksīdu, slāpekli par slāpekļa gāzi (slāpekļa oksīdi) un ūdeņradis ūdenī. Šī reaktora temperatūras parasti ir ļoti aukstas, līdz pat 1030°C .^{11,15} Nākamais ir reducēšanas reaktors, kur tiek atdalīts skābeklis no iepriekšējā posma (NO_x reducē uz N_2). Pats reaktors pildīts ar ļoti tīru Cu, tā darba temperatūra svārstās ap 600°C . Vara funkcija ir atdalīt visu sākotnējā sadedzināšanā neizmantoto skābekli un pārvērst visus slāpekļa oksīdus par slāpekļa gāzi. Pēc tam gāzes tiek izvadītas caur absorbējošajiem slazdiem, lai atstātu tikai oglekļa dioksīdu, ūdeni un slāpekli.¹⁵ Kad reducēšana sekmīgi noritējusi, saražotās gāzes (CO_2 , N_2) tiek

atdalītas ar hromatogrāfijas kolonnas palīdzību. Ar magnija perhlorāta ($Mg(ClO_4)_2$) palīdzību tiek atdalīts ūdens no paraugu gāzēm, bezūdens magnija perhlorāts ir ļoti higroskopiska viela, t.i., tā spēj piesaistīt līdz pat 60% ūdens no savas masas. Tālāk paraugu gāzes atšķaida ar hēliju (nesējgāzi), lai iegūtu abu gāzu līdzvērtīgu stiprumu. Atšķaidītās gāzes ievada masspektrometra jonu avotā, kur norisinās jonizācijas process. Tālāk tiek noteiktas ^{13}C un ^{15}N izotopu attiecības. Analizējot kādu no izotopu attiecībām, piemēram, oglekļa, masspektrometrs atdala jonus, kuriem m/z ir 44, 45, 46, tie atbilst joniem, kas iegūti no CO_2 molekulas un, kas satur tādus izotopus kā $^{13}C, ^{12}C, ^{18}O, ^{17}O, ^{16}O$. Tiem ir iespējamās vairākas kombinācijas, kas atbilst dažādām m/z attiecību vērtībām.¹¹



1.2.att. Nepārtrauktas plūsmas elementu analizators un izotopu attiecības masas spektrometrs²¹

Elementu analizators. Elementu analīzes (EA) tehnoloģija tiek plaši izmantota, lai noteiktu kāda elementa sastāvu. EA var būt gan kvalitatīva (nosakot, kādi elementi ir), gan kvantitatīvi (nosakot, cik daudz no tiem ir).¹⁴ Lai noteiktu tādus elementus kā C/N analīzei tiek izmantotas alvas kapsulas, kurās tiek iesvērts paraugs un tālāk ievadīts elementu analizatora sistēmā.¹¹

Interfeiss. Interfeiss ir domāts, lai savienotu elementu analizatoru ar masspektrometru. Tā funkcija ir nodrošināt ierobežotu ievadītās gāzes tilpumu masspektrometrā, kā arī nepieciešamības gadījumā, ja gāzu stiprums nav vienmērīgs, atšķaidīt ar nesējgāzi.¹¹

Masspektrometrs. Masspektrometra jonu avotā notiek molekulu jonizācija. Fokusējot jonus caur lēcām tie tiek paātrināti ar augstu spriegumu. Joni iziet cauri magnētiskajam laukam, līdz

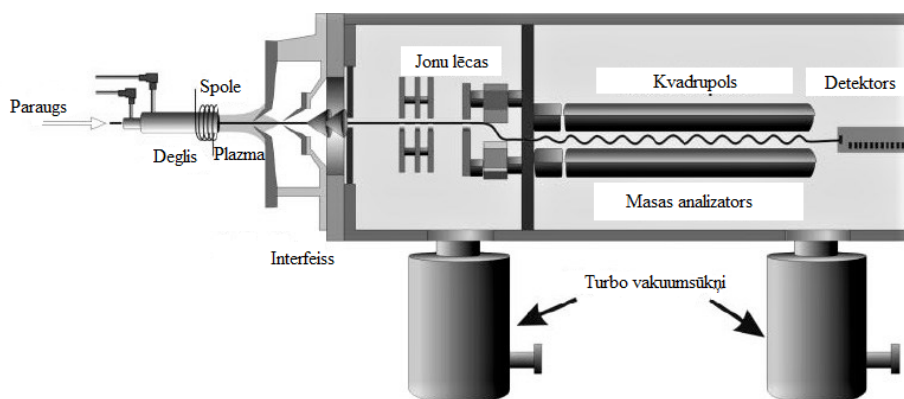
tie nonāk Faradeja kausu detektorā. Šie abi lielumi jebšu magnētiskā lauka stiprums, kā arī augstais spriegums nosaka jonu trajektoriju un to, kuri joni sasniegs konkrēto Faradeja kausa detektoru. Vairāku jonu kolektoru vienlaicīgai mērīšanai tiek izmantoti daudzkomponentu kolektori. Katrs kauss ir savienots ar savu pastiprinātāju ar atšķirīgu pastiprinājumu, un signālus reģistrē IRMS datu sistēma, lai izveidotu hromatogrammu noteiktā m/z joniem. Faradeja kausus var izmantot arī tādu elementu kā sērs un hlors izotopu attiecību noteikšanai.

Izotopu variācijas ir atrodamas plašā materiālu klāstā, un to izotopu raksturojums ir raksturīgs tikai vielas izcelsmei.¹⁶ Savukārt, lai noteiktu slāpekļa un oglekļa izotopu attiecības, tiek izmantoti trīs Faradeja kausu detektori, jebšu divi komplekti ar specifisku izvietojumu, lai detektētu tādas masas lādiņu attiecības (m/z) kā 28 un 29 vai m/z 44, 45 un 46.¹¹

1.4. Induktīvi saistītās plazmas masspektrometrijas teorētiskais apskats un tās darbības princips

Induktīvi saistītā plazmas masspektrometrija (ICP-MS) ir analītiska metode, ko var izmantot, lai mērītu mikroelementus bioloģiskajos šķidrums, metode ļauj noteikt interesējošos elementus zemās koncentrācijās (no $\mu\text{g/L}$ līdz pat ng/L).²⁵

Vienā kvadrupola ICP-MS ir seši pamatnodalījumi: parauga ievadīšanas sistēma, induktīvi saistīta plazma (ICP), saskarne jeb interfeiss, jonu optika, masas analizators un detektors. 1.3.attēlā redzama vienkārša instrumenta shēma. Šķidrie paraugi vispirms tiek izsmidzināti parauga ievadīšanas sistēmā ar ātrumu 1 mL/min, radot smalku aerosolu ar ātruma 1 L/min. Izsmidzināšanas kamerā lielie aerosola pilieni tiek sadalīti vēl mazākos, kuru procentuālais sastāvs no parauga sniedzas līdz 2%. Smalki sadalītais aerosols tālāk tiek pārnesti uz argona plazmu. Plazmas temperatūra ir ļoti augsta, aptuveni 9700°C, tā veidojas jonizējoties gāzei, kurai tiek pievadīti elektroni ar augstsprieguma dzirksteles palīdzību. Plazma atomizē un jonizē paraugu, ģenerējot jonus, kur tie tiek izlaisti caur interfeisu uz elektrostatiskajām lēcām jeb jonu optiku. Jonu optika fokusē jonu staru kūli un virza to uz kvadrupola masas analizatoru. Masas analizators atdala jonus saskaņā ar to masas un lādiņu attiecību (m/z) un šos jonus detektē.²⁵



1.3.att. ICP-MS iekārtas shēma ²⁵

Lai gan ICP-MS pirmo reizi izstrādāja pirms 30 gadiem, dažas laboratorijas joprojām izmanto vairākas vecākas metodes. No laboratorijas viedokļa, visbūtiskākā ICP-MS priekšrocība ir tā daudzelementu analīzes spēja, kas ļauj vienlaikus mērīt vairākus elementus vienā analīzē. Salīdzinājumā ar liesmas un grafiņa krāsns atomu absorbciju (LAAS un ETAAS), ja lampa ir specifiska ierobežotam elementu skaitam, tad vienlaikus var izmērīt tikai vienu (vai dažus) elementus. Papildus šajam analīzes laikam un vienkāršajai paraugu sagatavošanai ICP-MS piedāvā izotopu veikšanas iespējas, kā arī zemas noteikšanas robežas. ICP-MS instrumenti ir diezgan dārgi, un šīs izmaksas laboratorijām varbūt pārāk augstas. Kā arī tā aizņem samērā daudz vietas.²⁵

1.5. ICP-MS paraugu sagatavošanas metodes

Pats svarīgākais analīzes posms ir tieši paraugu sagatavošana, jo tā bieži vien ievieš vislielākās kļūdas gala rezultātos. Tas kā paraugs tiek sagatavots ir atkarīgs no tādiem faktoriem kā: paša parauga daba, vielas koncentrācijas, protams, daudzuma un no noteikšanas precizitātes.²⁶

Neatbilstoša parauga sagatavošana vai neatbilstoša parauga ievadīšanas sistēmas konfigurācija var radīt negatīvas sekas, piemēram, analītiskā signāla novirzi, palielinātu fonu, neatbilstošas noteikšanas robežas vai negaidītus traucējumus.²⁷

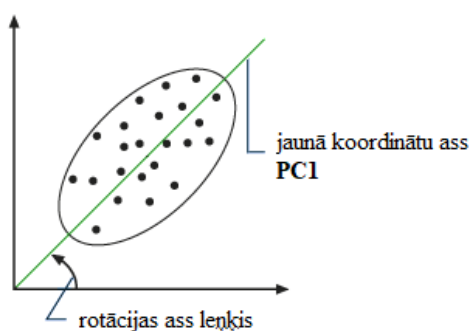
Paraugu sagatavošana iedalās 2 tipos: a) slapjā mineralizācija un b) sausā mineralizācija. Sauso mineralizācijas metodi biežāk izmanto tādos gadījumos, ja interesējošie elementi paraugā ir gaistoši un ir samērā lielās koncentrācijās, kas ir ap 100 mg/kg. Šīs metodes princips notiek atvērtā sistēmā, kad paraugu pārņem uz plītiņas (visbiežāk porcelāna traukos), vēlāk pārņemto paraugu ievieto mufelkrāsnī un pārņem. Iegūto pārņemto paraugu vēlāk šķīdina kādā konkrētā skābē un veic analīzi. Taču šai metodei ir savi trūkumi, bieži vien tai ir maza atgūstamība, salīdzinoši liels piesārņojuma risks, u.c. Šos trūkumus ir iespējams novērst, izmantojot slapjo mineralizāciju.²⁹

Slapjā mineralizācija parasti notiek atvērtā sistēmā, stipro skābju vai to maisījumu klātbūtnē. Visbiežāk tiek izmantota konc. HNO_3 savienojumā ar H_2O_2 , peroksīds paātrina matricas sagraušanas.^{29,30} Slapjā mineralizācija atsevišķi vēl iedalās 3 apakštipos: a) pilnīga mineralizācija ar koncentrētām skābēm vai to maisījumu atvērtā sistēmā, sildot uz plītiņas mikroviļņos; b) pilnīga mineralizācija ar koncentrētām skābēm vai to maisījumu slēgtā sistēmā (zem spiediena), sildot mikroviļņos; c) šķīdināšana vai ekstrakcija ar atšķaidītu skābi, ko izmanto, ja matricas pilnīga degradēšana nav nepieciešama.²⁸

1.6. Galvenā jeb principiālā komponentu analīze (PCA)

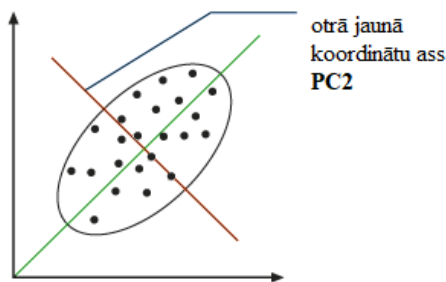
PCA ir plaši izmantota statistiskajā analīzē. Tā ir daudzfaktoru statistikas metode, ko izmanto, lai izpētītu korelācijas starp vairākiem mainīgajiem un izpētītu, kā ar dažām galvenajām sastāvdaļām atklāt vairāku mainīgo iekšējās struktūras.⁷ Lai saglabātu pēc iespējas vairāk informācijas par sākotnējiem mainīgajiem, no sākotnējiem mainīgajiem mainās neliels skaits galveno komponentu un tie nav savstarpēji saistīti. Konkrēti, PCA princips ir mainīgo lielumu kopuma pārveidošana par lineāri neatkarīgu mainīgo kopumu, t.i., veidojas jauna koordinātu ass. Mainīgos pēc pārveidošanas sauc par galvenajiem komponentiem.⁸

Respektīvi, ja iedomājas, ka pieejams ir 1 mainīgais lielums, tad to var attēlot 1 dimensijā jebšu uz taisnes atliekot datus, 2 dimensiju (2 mainīgo) datus atliek kā x/y grafikā un 3 dimensiju (3 mainīgo) datus atliek x/y/z grafikā. Taču ja mainīgo lielumu skaits ir lielāks par 3, tad ar PCA metodes palīdzību dati tiek samazināti līdz 2D vai 3D, lai mēs spētu šos datus uzskatīt vizuāli ērtāk un labāk. No sākuma tiek veidota pirmā galvenā komponente ar virzienu, kurā ir vislielākā dispersija, piemēram, to var aplūkot 1.4.att.



1.4. att. Pirmā galvenā komponente³²

Vēlāk tiek izveidota otrā galvenā komponente ar citu virzienu, kas iet perpendikulāri pirmajai komponentei, bet arī kurā ir otrā lielākā dispersija, skatīt 1.5.att. Tiek izvēlētas vairākas komponentes, kas sevī iekļauj līdz pat 80% komponentu noderīguma.³⁵

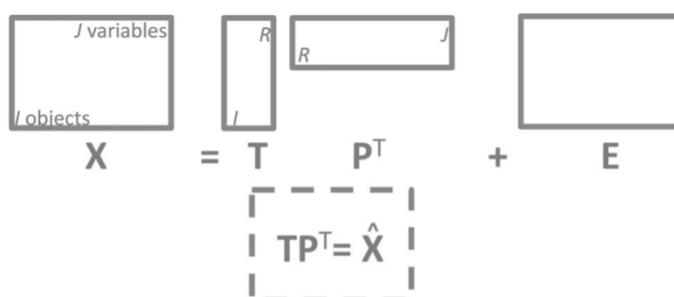


1.5. att. Otrā galvenā komponente ³²

PCA modelim ir četras daļas: dati, rādītāji, slodzes un atlikumi. Faktisko datu vizualizācija bieži ir atkarīga no datu veida un noteiktā lauka īpašībām. Nepārtrauktiem datiem, piemēram, laika rindām un spektriem, bieži vien ir iespējams attēlot datus kā līknes, turpretī diskrētāki dati bieži tiek parādīti citos veidos, piemēram, joslu diagrammas.⁹

Neatkarīgi no vizualizācijas, kas attiecas uz datiem, bieži vien būtu noderīgi, piemēram, atlikumi (1.4.att.). Atlikumiem ir vienāda struktūra, īsāk sakot, jebkura vizualizācija, kas ir noderīga datiem, būs noderīga arī atlikumiem.⁹

Atlikumus var uzzīmēt arī kā histogrammas vai, piemēram, normālas varbūtības diagrammas, lai redzētu, vai atlikumi parasti tiek sadalīti (skatīt 1.6.att.).⁹



1.6.att. Matricas x sadalīšanās galvenajās komponentēs ⁹

Attēlā redzami apzīmējumi:

X – matrica

T – rādītāji

P – slodze

E – atlikumi ⁹

Sākotnēja matrica X, kur paraugu skaits tiek reizināts ar neatkarīgo mainīgo skaitu. Tālāk notiek sākotnējās matricas dekompozīcija un veidojas trīs matricas, skatīt 1.6.att..³²

Slodze jeb 1.6.attēlā apzīmētais lielums P (grafīkos izmantoti kā vektori) ir atbildīgi par komponentes virzienu. Rādītāji jeb T atspoguļo attiecības starp paraugiem matricā. Un E jeb atlikumi sevī ietver tos datus, kas netiek iekļauti galvenajās komponentēs.^{9,10}

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Izmantotie materiāli

- Izotopu references materiāls USGS-40; L-glutamīnskābe (analītiskas tīrības, *Sigma-Aldrich*);
- Nesējgāze He (Hēlijs) (99,999 %, izplatītājs AGA);
- Oksidētājgāze O₂ (skābeklis) (99,999 %, izplatītājs AGA);
- References/darba gāze CO₂ (oglekļa dioksīds) (99,995 %, izplatītājs AGA);
- References/darba gāze N₂ (slāpeklis) (99,999 %, izplatītājs AGA);
- Ultratīrs ūdens (no sistēmas *Milli-Q*), pretestība ~18 MΩ·cm;
- Destilēts ūdens;
- Koncentrētā HCl ≥69,0%, augstās tīrības pakāpes (*Fischer Chemical*);
- Koncentrēts ūdeņraža peroksīds ≥30%, augstās tīrības pakāpes (*Fischer Chemical*);

2.2. Izmantotā aparātūra un piederumi

- Polipropilēna stobriņi 50 mL
- Mērkolbas 25 mL (precizitāte ±0,03 mL);
- Automātiska pipete 100-1000 μL (*Transferpette*);
- Automātiska pipete 1-5 mL (*Finnpipette*);
- Analītiskie svāri “*SARTORIUS MICRO PRO 11 ULTRA PRECISION*”, precizitāte ±0,0001 g;
- Alvas kapsulas (5x9 mm, *EuroVector*);
- Skalpelis;
- Pincetes (2x);
- Masspektrometrs “*Nu-HORIZON*”. (Spriegums C un N elementu analīzei 5 kV, masu diapazons no 2 līdz 100 Da);
- Elementanalizators “*EURO EA3024-IRMS*” (sadeģšanas reaktora temperatūra ir 1030°C, reducēšanas reaktora temperatūra ir 650°C);
- Mikroviļņu krāsns *Milestone Start E*;
- Bezpelnu celulozes ātras filtrēšanas filtrpapīrs, poru izmērs 22 μm, diametrs 90 mm (*Whatman*);
- ICP-MS *Agilent 8900 QQQ Triple Quadrupole*

2.3. Paraugu sagatavošana

Paraugu ievākšana. Paraugi tika ievākti uzreiz pēc stādīšanas 2020.gada 4.-5. jūnijā (kontrolē) un pēc augšanas sezonas 2020.gada 23.-24. novembrī (1.gads).

Darbā izvēlētie paraugi tika ņemti no LVM 4 parauglaukumiem, kas atrodas Stradu pagastā. Kopā tika ievākti 16 augsnes paraugi, 46 skuju paraugi un 1 minerālmēslojuma paraugs. Paraugi ņemti no 4 dažādiem LVM nogabaliem. 111-319-9 ir priedes skuju paraugi, kas ņemti no damakšņu tipa meža. 111-367-9 ir egles skuju paraugi, kas ņemti no gārša tipa meža. 111-632-11 ir priedes skuju paraugi, kas ņemti no mētrāju tipa meža un visbeidzot 111-679-2 ir priedes skuju paraugi, kas ņemti no šaurlapju kūdrāja tipa meža.

Datus par paraugiem ir iespējams aplūkot 2.1.tabulā.²³

2.1.tabula

Paraugu ievākšanas vietu koordinātas ²³

KV apg.	KV	Nog.	Izmēģinājums	Koordinātas, Lat(DD,N), Long(DD,W)	Vieta
111	319	9	K/M, priede	57.11785, 26.79657	Stradu pagasts, vaga, P1/OI Damaksnis (1,35 ha)
111	367	9	K/M, egle	57.09761, 26.78872	Stradu pagasts, pacila, E2/OI Gārša (2,49 ha)
111	632	11	K/M, priede	57.10094, 26.97361	Stradu pagasts, vaga, P1/OI Mētrājs (2,16 ha)
111	697	2	K/M, priede	57.06445, 26.93206	Stradu pagasts, pacila, P1/OI Šaurlapju kūdreņis (1,49 ha)

Apzīmējumi:

KV apg – Latvijas Valsts mežu kvartālu apgabali;

KV – Latvijas Valsts mežu kvartāli;

Nog – Latvijas Valsts mežu nogabals;

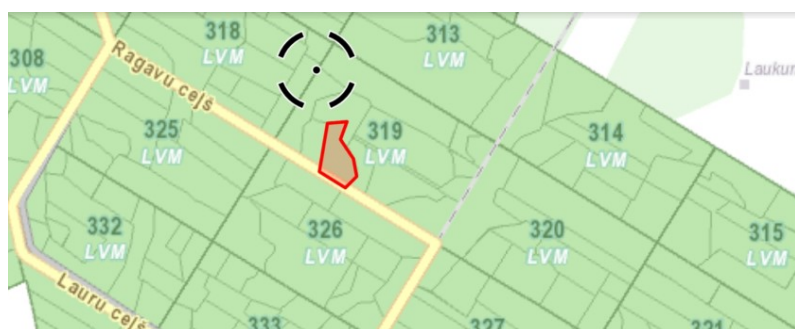
Izmēģinājums:

M– pielietots arginīna fosfāts;

K – kontroles paraugs

Kā augsnes ielabošanas līdzeklis tika izmantots arginīna fosfāta saturošs līdzekļa minerālmēslojums. Paralēli šiem augsnes ielabotajiem parauglaukumiem tika izveidoti arī kontroles parauglaukumi, kuros netika pielietots arginīna fosfāta saturošs mēslojums. Kursā darba ietvaros atlasīja 4 paraugus (M(kontrolē) – paraugs tikko pēc stādīšanas ar pielietotu arginīna fosfātu, N(kontrolē) – kontroles paraugs tikko pēc stādīšanas, M(1.gads) – paraugs pēc

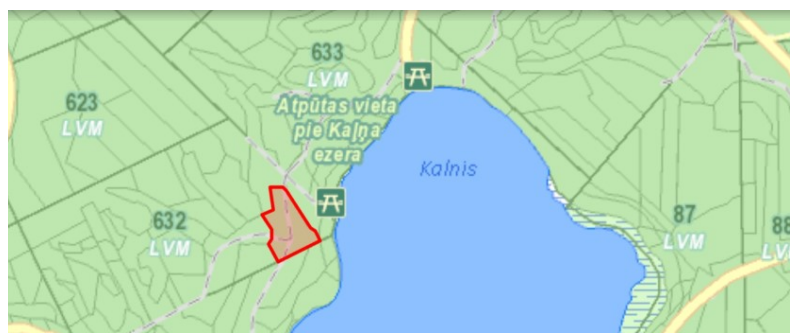
augšanas sezonas ar pielietotu arginīna fosfātu, N(1.gads) – kontroles paraugs pēc augšanas sezonas) no katra meža tipa (2.1.tabula, 2.1-2.4. att.).



2.1.att. Damaksnis. 111-319-9 Latvijas Valsts mežu nogabals²³



2.2.att. Gārša. 111-367-9 Latvijas Valsts mežu nogabals²³



2.3.att. Mētrājs. 111-632-11 Latvijas Valsts mežu nogabals²³



2.4.att. Šaurlapju kūdrēnis. 111-697-2 Latvijas Valsts mežu nogabals²³

Paraugu priekšapstrāde. Ievāktie paraugi tika žāvēti 105°C temperatūrā, tālāk šie paraugi tika homogenizēti, izmantojot dzirnavas. Homogenizētos paraugus (aptuveni 4-5 mg) iesvēra alvas kapsulās. Ar pincešu palīdzību tās tika aizlocītas tā, lai kapsulā neiekļūtu slāpekļis. Tādā veidā sagatavoti 126 paraugi, kur no katra parauga ņemti 2 paralēlos paraugi.

2.4. Paraugu analīze ar ICP-MS metodi

Ievāktie paraugi paraugu priekšapstrādē tika izžāvēti un homogenizēti, līdz ar to, pirms paraugu mineralizēšanas, papildus darbības nebija nepieciešamas. Nākamais solis, kas tika darīts, bija paraugu svēršana atsevišķās porcijās, optimālais iesvara diapazons bija no 0,05g līdz 0,3g.

Paraugi tika mineralizēti ar "Milestone start E" mikroviļņu krāsns palīdzību. Paraugi, kas tika nosvērti, tika ievietoti mineralizācijai speciāli paredzētos teflona traukos. Tālāk tika pievienoti 3 mL koncentrētas sālsskābes un 6 mL slāpekļskābes. Pēc reaģentu pievienošanas, traukus hermētiski noslēdza un ievietoti iekārtā paraugu analīzei. Kas attiecināms un programmas režīmu, tad tika ievērots sildīšanas laiks, kas ilgi 10 min, tad sekoja izturēšanas laiks, kas ilga 20 min, pie iekārtas parametriem 150°C temperatūras un 800W jaudas.

Pēc analīzes beigām teflona trauki tika atdzesēti līdz istabas temperatūrai un uzmanīgi vērti vaļā. Tālāk paraugi tika filtrēti un kvantitatīvi pārnesti 50 mL plastmasas traukos, kas iedalīti ar iezīmēm (mērtrauki) un uzpildīti ar dejonizēto (ultrafiltru) ūdeni līdz 50 mL atzīmei.

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Maģistra darba ietvaros skujkoku, egles un priedes, paraugos, kas tika iegūti no dažāda tipa mežu parauglaukumiem, izmantojot IRMS un ICP-MS metodes, noteica slāpekļa un oglekļa izotopu attiecības un elementu sastāvu skujkoku skujās attiecīgi.

3.1. Slāpekļa un oglekļa vieglo stabilo izotopu attiecības izvērtējums skujkoku paraugos

Apkopotie dati attēloti 3.1.,3.2.,3.3.,3.4.tabulās, apskatot tās var spriest, ka skuju paraugos oglekļa izotopu attiecība variē no 26 ‰ līdz 32 ‰, savukārt augsnes paraugos no 26 ‰ līdz 28 ‰. Iegūtās vērtības savā starpā ir ļoti līdzīgas. Slāpekļa gadījumā to izotopu attiecība skuju paraugos variē no -1,1 ‰ līdz 4,9 ‰, bet augsnes paraugos no -14,30 ‰ līdz 0,77 ‰. Šeit var novērot, ka iegūtajiem rezultātiem ir liela izkliede. Šīs izkiedes faktori ir dažādi, atšķirībā no to nogabaliem – meža tipa. Tālāk rezultāti tiks apskatīti detalizētāk katrā no pētītajiem nogabaliem.

Damaksnis. 3.1.tabulā apkopoti priežu skuju iegūtie rezultāti, kas ņemti no damakšņa tipa meža. Tā slāpekļa saturs augsnē ir 0,08% un oglekļa 2,25%. Kā redzams tabulā, tad augsnei pielietotā arginīna fosfāta līdzekļa saturošā mēslojuma $\delta^{15}\text{N}$ vērtība ir zemāka nekā pašā nogabalā, attiecīgi -2,25‰ un -0,82‰.

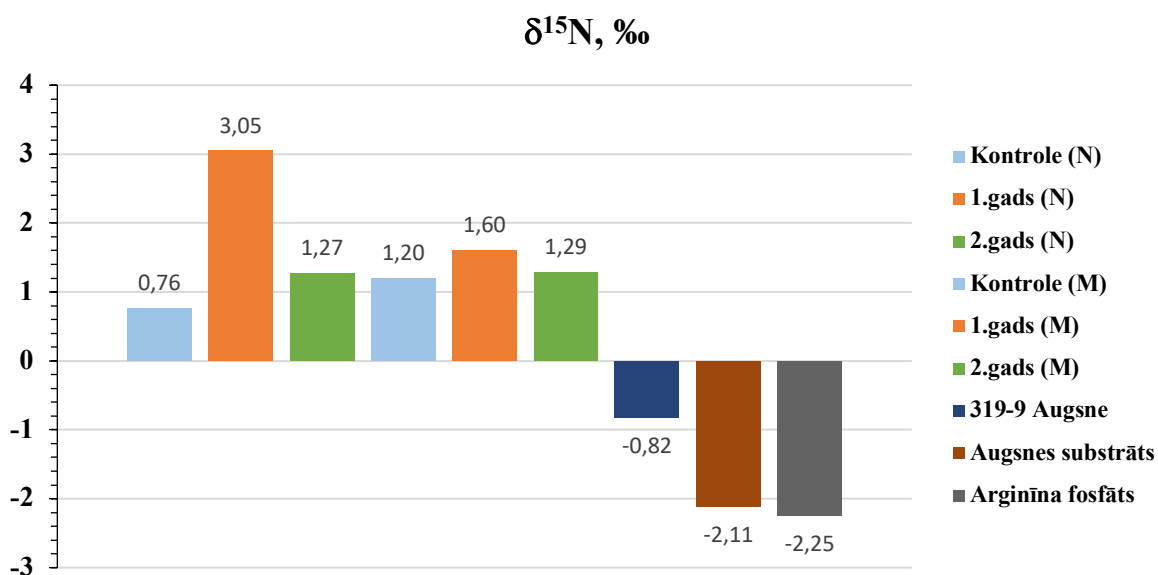
3.1. tabula

Priežu skuju testēšanas rezultāti (111-319-9 nogabals)

Parauga Nr.	wN, %	SD	$\delta^{15}\text{N}$	SD	wC, %	SD	$\delta^{13}\text{C}$	SD
Kontrolē (N)	1,36	0,22	0,76	0,11	54,19	0,49	-30,16	0,46
1.gads (N)	1,27	0,04	3,05	0,27	57,67	0,45	-27,43	0,68
2.gads (N)	1,88	0,09	1,27	0,03	46,40	0,50	-30,29	1,21
Kontrolē (M)	1,00	0,13	1,20	0,31	51,28	0,42	-30,74	0,09
1.gads (M)	1,37	0,04	1,60	0,75	57,81	0,20	-27,35	0,41
2.gads (M)	1,88	0,10	1,29	0,10	46,30	0,44	-31,37	2,10
319-9Augsne	0,08	0,05	-0,82	0,16	2,25	1,80	-26,65	0,49
Augsnes substrāts	0,85	0,00	-2,11	0,12	47,73	0,36	-26,10	0,01
Arginīna fosfāts	10,83	0,25	-2,25	0,11	27,41	1,04	-20,08	0,07

*Tabulā ar M apzīmēti paraugi, kuriem pielietots augsnes ielabošanas līdzeklis un ar N apzīmēti kontroles paraugi

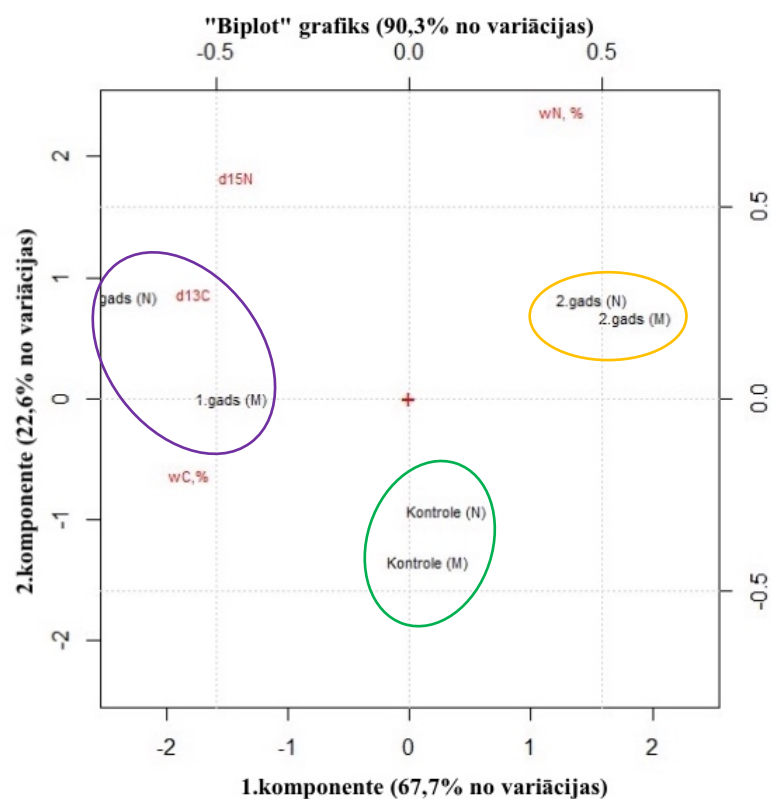
3.1.attēlā var aplūkot priežu skuju $\delta^{15}\text{N}$ vērtības damakšņa tipa mežā. Aplūkojot attēlu, novērota tendence, ka slāpekļa izotopu attiecību vērtības pieaug no iestādīšanas brīža līdz skuju pirmajam gadam gan kontrolparaugiem, gan paraugiem, kam pielietots augsnes ielabošanas līdzeklis, taču otrajā gadā tās nedaudz samazinās. Lai gan vērtības pieaug gan kontroles paraugos, gan paraugos, kur pielietots augsnes ielabošanas līdzeklis, redzams, ka pieaugums ir krietni lielāks tieši kontroles paraugiem.



3.1.att. Priežu skuju paraugu $\delta^{15}\text{N}$ vērtības, kas ņemtas 111-319-9 nogabalā

Kontroles paraugiem no iestādīšanas brīža līdz skuju pirmajam gadam $\delta^{15}\text{N}$ vērtības ir no 0,76 ‰ līdz 3,05 ‰, savukārt paraugam, kuram tika pielietots augsnes ielabošanas līdzeklis tikai no 1,20 ‰ līdz 1,60 ‰. Skuju otrajā gadā kontroles paraugam šīs vērtības samazinājušās līdz 1,27 ‰ un paraugam, kam pielietots arginīna fosfāta saturošais līdzeklis līdz 1,29 ‰.

Izmantojot 3.2.attēlā redzamo grafiku var novērot dažādas tendences starp iegūtajiem rezultātiem un starp mainīgajiem, to pie kura no klasteriem (grupām) tie atrodas tuvāk. 3.2.attēlā var skaidri novērot, ka iegūtie dati ir sagrupējušies 3 grupās. Kā redzams, tad 3 no 4 mainīgajiem atrodas tuvāk klasterim, kas atrodas grafika kreisajā pusē, tas liecina par to, ka damakšņa tipa meža viengadīgo skuju paraugu procentuālā oglekļa masas daļa ir visaugstākā, salīdzinot ar divgadīgo skuju paraugiem un skuju paraugiem, kas ievākti tūlīt pēc to stādīšanas. Kā arī, to, ka oglekļa izotopu attiecības vērtības ir visaugstākās tieši viengadīgo skuju paraugos (-27,35 ‰ un -27,43 ‰).



3.2.att. Pirmās un otrās komponentes ‘Bipot’ grafiks damakšņa tipa meža skuju paraugiem

Gārša. 3.2.tabulā apkopoti egļu skuju iegūtie rezultāti, kas ņemti no gāršas tipa meža. Tā slāpekļa saturs augsnē ir 0,05% un oglekļa 0,79%. Kā redzams tabulā, tad augsnei pielietotā arginīna fosfāta līdzekļa saturošā mēslojuma $\delta^{15}\text{N}$ vērtība ir līdzīga kā pašā nogabalā, attiecīgi -2,25‰ un -2,14‰.

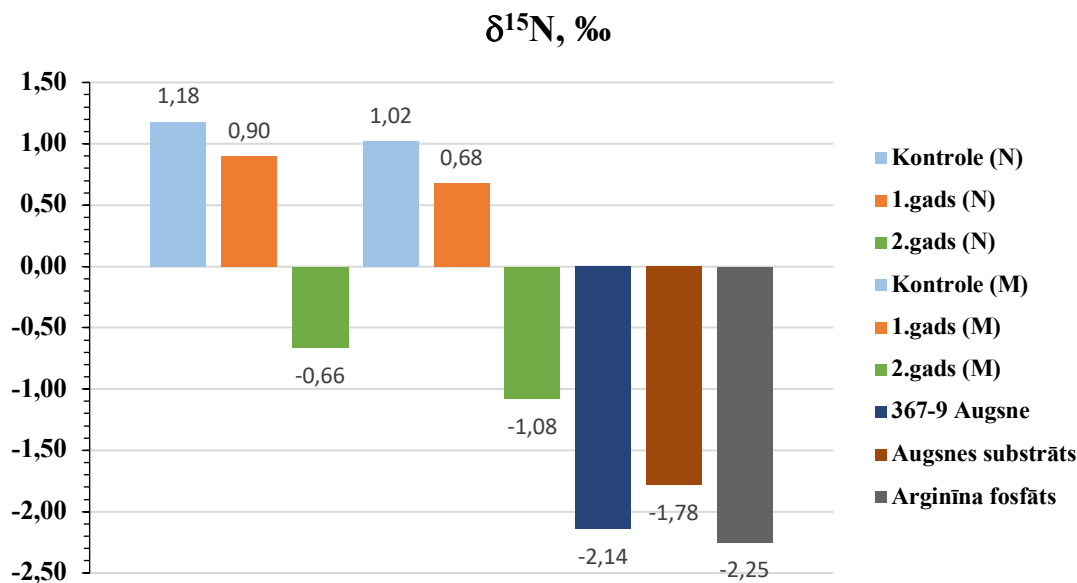
3.2. tabula

Egļu skuju testēšanas rezultāti (111-367-9 nogabals)

Parauga Nr.	wN, %	SD	$\delta^{15}\text{N}$	SD	wC, %	SD	$\delta^{13}\text{C}$	SD
Kontrolē (N)	0,68	0,08	1,18	0,37	50,99	0,33	-31,11	0,83
1.gads (N)	1,37	0,33	0,90	0,11	54,91	1,48	-30,57	0,60
2.gads (N)	2,07	0,07	-0,66	0,09	44,72	0,71	-30,05	0,04
Kontrolē (M)	0,90	0,09	1,02	0,44	52,84	0,96	-30,47	0,22
1.gads (M)	1,64	0,30	0,68	0,30	55,74	0,18	-30,42	0,79
2.gads (M)	2,27	0,06	-1,08	0,04	44,32	0,63	-31,14	0,04
367-9Augsne	0,05	0,02	-2,14	1,02	0,79	0,43	-26,49	0,39
Augsnes substrāts	0,67	0,01	-1,78	0,13	45,22	0,22	-25,70	0,30
Arginīna fosfāts	10,83	0,25	-2,25	0,11	27,41	1,04	-20,08	0,07

*Tabulā ar M apzīmēti paraugi, kuriem pielietots augsnes ielabošanas līdzeklis un ar N apzīmēti kontroles paraugi

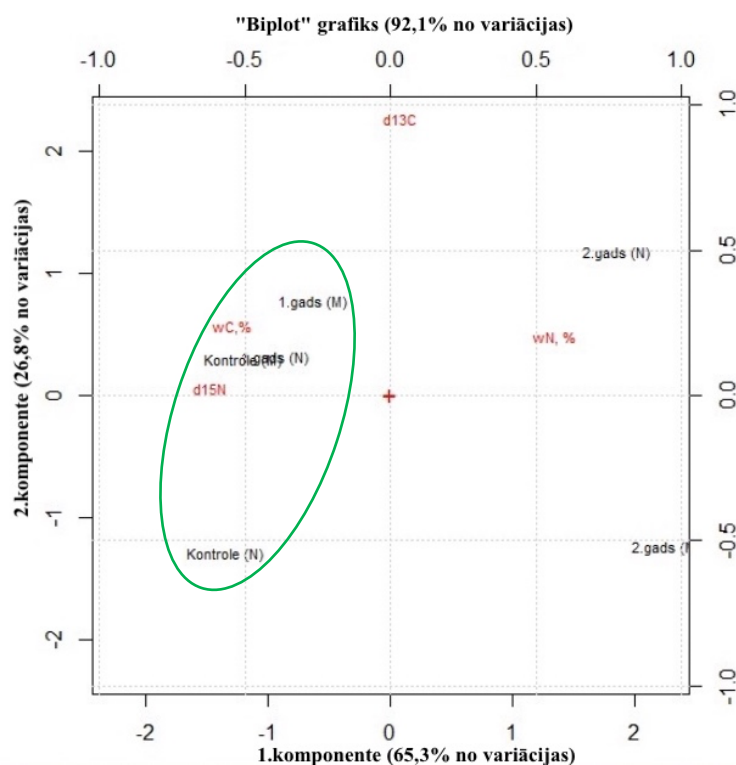
3.3.attēlā var aplūkot egļu skuju $\delta^{15}\text{N}$ vērtības gāršas tipa mežā. Redzams, ka kopš priežu iestādīšanas brīža šīs vērtības samazinās, sākot no iestādīšanas brīža līdz pat skuju otrajam gada, gan kontrolparaugiem, tas ir, no 1,18 ‰ līdz -0,66 ‰, gan paraugiem, kuriem pielietots augsnes ielabošanas līdzeklis no 1,02 ‰ līdz -1,08 ‰.



3.3.att. Egļu skuju paraugu $\delta^{15}\text{N}$ vērtības, kas ņemtas 111-367-9 nogabalā

3.4.attēlā redzams, ka kontroles paraugi un viengadīgo skuju paraugi vairāk koncentrējušies vienuviet. Šai grupai tuvāk ir arī 2 no 4 mainīgajiem, kas norāda uz to, ka gan kontroles paraugos, gan viengadīgo skuju paraugos ir novērotas līdzīgas vērtības gan oglekļa masas daļām (50,99 % līdz 55,74%), gan slāpekļa izotopu attiecību vērtībām (0,68‰ līdz 1,18‰), ko arī parāda 3.3.attēlā redzamā stabiņu diagramma.

Kā arī ir novērojama negatīva korelācija starp slāpekļa masas daļām un slāpekļa izotopu attiecību vērtībām. Pieaugot slāpekļa masas daļai (no 0,68% līdz 2,07% kontroles paraugiem un no 0,90% līdz 2,27% paraugiem, kuru augsne ielabota ar arginīna fosfāta saturošu līdzekli), tā izotopu attiecību vērtības samazinās (no 1,18‰ līdz -0,66‰ kontroles paraugiem un no 1,02‰ līdz -1,08‰ paraugiem, kuru augsne ielabota ar arginīna fosfāta saturošu līdzekli). Tas norāda uz to, ka egles gāršas tipa mežā ir uzņēmušas ļoti aktīvi mēslojumu, izmantojot to kā vienīgo slāpekļa ieguves avotu.



3.4.att. Pirmās un otrās komponentes ‘Bipot’ grafiks gāršas tipa meža skuju paraugiem

Mētrājs. 3.3.tabulā apkopoti priežu skuju iegūtie rezultāti, kas ņemti no mētrāja tipa meža. Tā slāpekļa saturs augsnē ir 0,02% un oglekļa 0,38%. Kā redzams tabulā, tad augsnei pielietotā arginīna fosfāta līdzekļa saturošā mēslojuma $\delta^{15}\text{N}$ vērtības krasi atšķiras no vērtībām pašā nogabalā, attiecīgi -2,25‰ un -14,30‰. Jāpiemin, ka vērtība -14,30‰ 3.4.attēlā netiek iekļauta, jo radusies rupja kļūda.

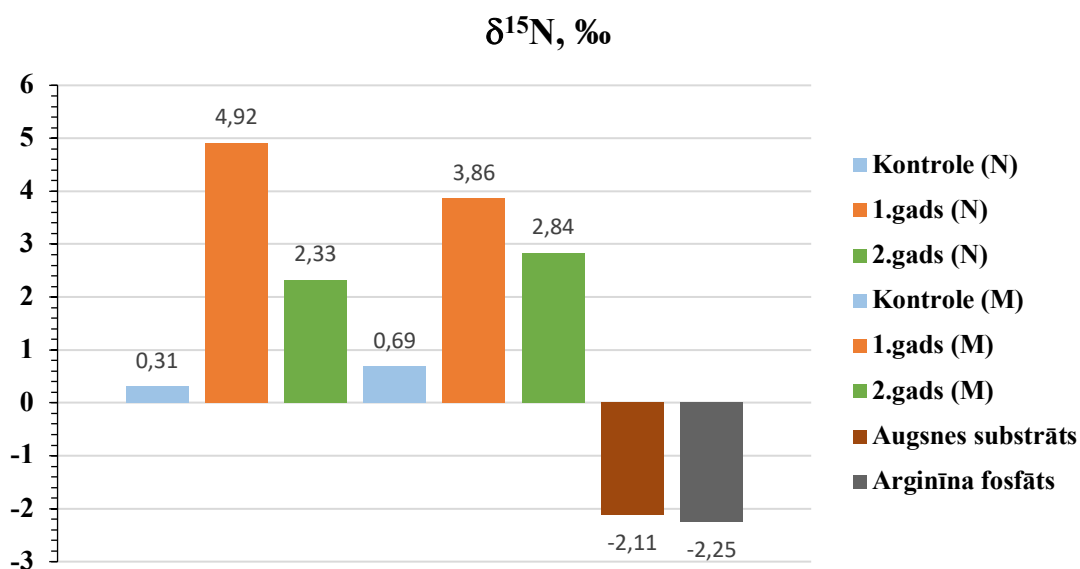
3.3. tabula

Priežu skuju testēšanas rezultāti (111-632-11 nogabals)

Parauga Nr.	wN, %	SD	$\delta^{15}\text{N}$	SD	wC,%	SD	$\delta^{13}\text{C}$	SD
Kontrolē (N)	0,92	0,06	0,31	0,08	52,03	1,41	-30,44	0,23
1.gads (N)	1,37	0,13	4,92	0,82	56,45	0,58	-28,33	0,52
2.gads (N)	2,14	0,08	2,33	0,06	46,61	0,42	-28,30	0,06
Kontrolē (M)	1,16	0,21	0,69	0,30	53,84	0,91	-29,40	0,33
1.gads (M)	1,29	0,12	3,86	0,64	57,01	0,26	-28,18	0,41
2.gads (M)	2,03	0,04	2,84	0,15	43,95	4,17	-28,10	0,71
632-11Augsne	0,02	0,00	-14,30	3,47	0,38	0,13	-26,68	0,19
Augsnes substrāts	0,85	0,00	-2,11	0,12	47,73	0,36	-26,10	0,01
Arginīna fosfāts	10,83	0,25	-2,25	0,11	27,41	1,04	-20,08	0,07

*Tabulā ar M apzīmēti paraugi, kuriem pielietots augsnes ielabošanas līdzeklis un ar N apzīmēti kontroles paraugi

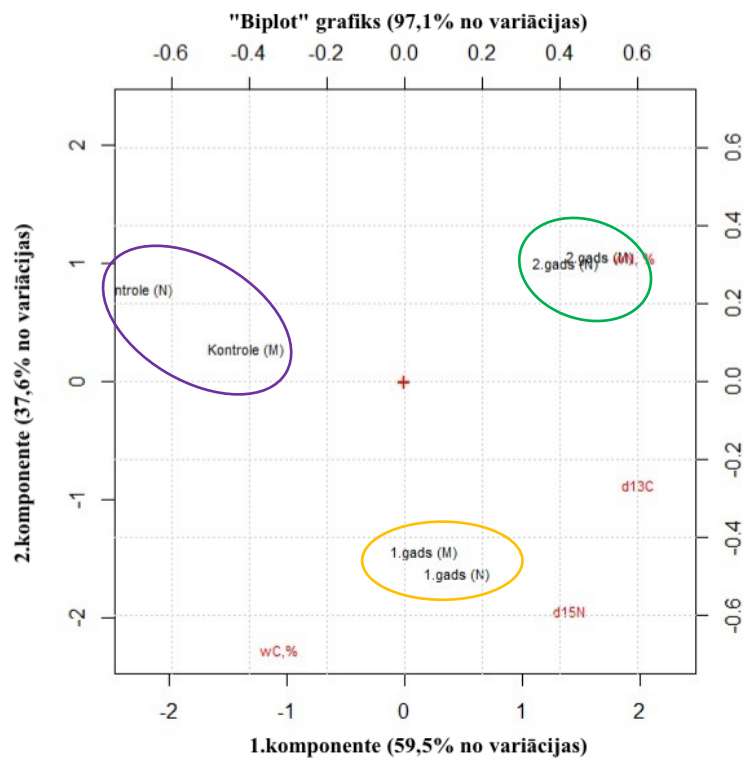
3.5.attēlā var aplūkot priežu skuju $\delta^{15}\text{N}$ vērtības mētrāja tipa mežā. Novērojama tāda pati tendence kā damakšņa tipa mežā, tas ir, slāpekļa izotopu attiecību vērtības pieaug no iestādīšanas brīža līdz skuju pirmajam gadam gan kontrolparaugiem, gan paraugiem, kam pielietots augsnes ielabošanas līdzeklis, taču otrajā gadā tās nedaudz samazinās. Arī mētrājam kontroles paraugos, gan paraugos, kur pielietots augsnes ielabošanas līdzeklis, redzams, ka pieaugums ir krietni lielāks tieši kontroles paraugiem.



3.5.att. Priežu skuju paraugu $\delta^{13}\text{C}$ un $\delta^{15}\text{N}$ vērtības, kas ņemtas 111-632-11 nogabalā²³

Izteikti redzams tas, ka priedēm mētrāja tipa mežā sākotnēji (posmā no skuju ievākšanas uzreiz pēc stādīšanas un viengadīgo skuju paraugiem) ir novērojama izteikts $\delta^{15}\text{N}$ vērtību pieaugums, kas vēlāk, mazinās. Tas norāda uz to, ka priedes sākotnēji augušas ar slāpekli nabadzīgā augsnē. Kontroles paraugiem no iestādīšanas brīža līdz skuju pirmajam gadam $\delta^{15}\text{N}$ vērtības ir no 0,31 ‰ līdz 4,92 ‰, savukārt paraugam, kuram tika pielietots augsnes ielabošanas līdzeklis tikai no 0,69 ‰ līdz 3,86 ‰. Skuju otrajā gadā kontroles paraugam šīs vērtības samazinājušās līdz 2,33 ‰ un paraugam, kam pielietots arginīna fosfāta saturošais līdzeklis līdz 2,84 ‰.

3.6.attēlā, līdzīgi kā damakšņa tipa meža skuju paraugiem, arī šeit ir novērojami 3 izteikti klāsteri pēc skuju ievākšanas gadiem. Šajā attēlā arī 3 no 4 mainīgajiem atrodas tuvāk vienam no klasteriem, tas liecina par to, ka mētrāja tipa meža, tāpat kā damakšņa tipa meža viengadīgo skuju paraugu procentuālā oglekļa masas daļa ir visaugstākā, salīdzinot ar divgadīgo skuju paraugiem un skuju paraugiem, kas ievākti tūlīt pēc to stādīšanas. Novērojama arī neliela negatīvā korelācija, pieaugot oglekļa masas daļām, samazinās oglekļa izotopu attiecību vērtības.



3.6.att. Pirmās un otrās komponentes ‘Bipot’ grafiks mētrāja tipa meža skuju paraugiem

Šaurlapju kūdrēnis. 3.4.tabulā apkopoti priežu skuju iegūtie rezultāti, kas ņemti no šaurlapju kūdrāja tipa meža. Tā slāpekļa saturs augsnē ir 0,67% un oglekļa 13,0%. Kā redzams tabulā, tad augsnei pielietotā arginīna fosfāta līdzekļa saturošā mēslojuma $\delta^{15}\text{N}$ vērtības ir krietni zemāka nekā pašā nogabalā, attiecīgi -2,25‰ un 0,77‰.

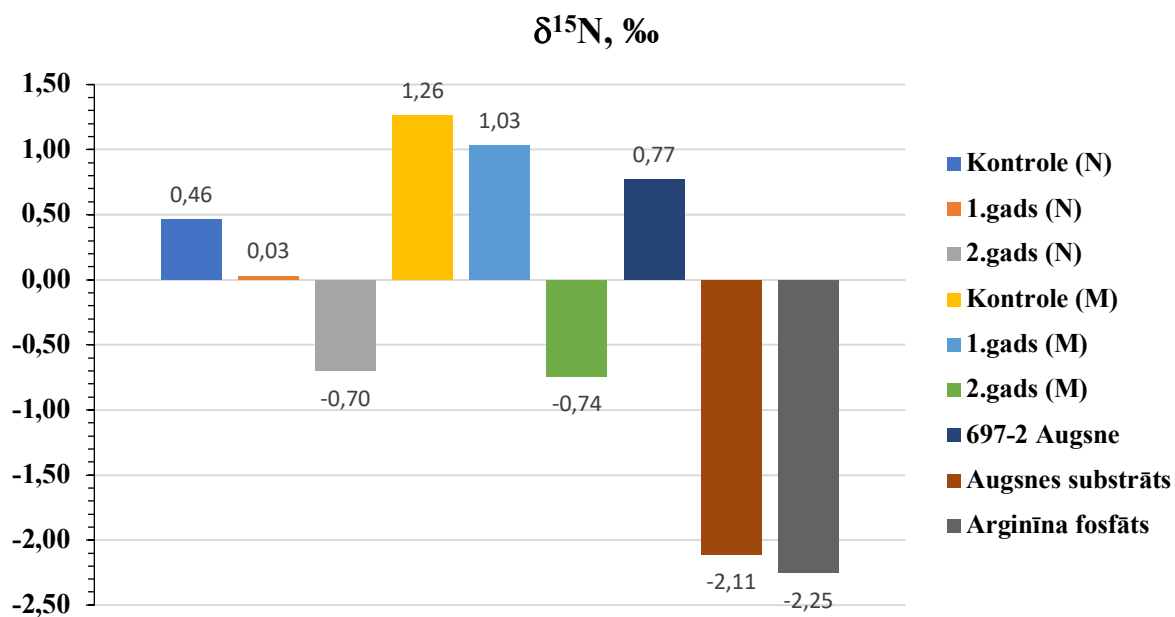
3.4. tabula

Priežu skuju testēšanas rezultāti (111-697-2 nogabals)

Parauga Nr.	wN, %	SD	$\delta^{15}\text{N}$	SD	wC,%	SD	$\delta^{13}\text{C}$	SD
Kontrolē (N)	1,49	0,07	0,46	0,42	50,12	2,66	-29,84	0,19
1.gads (N)	1,21	0,11	0,03	0,07	55,43	0,72	-28,80	0,30
2.gads (N)	1,72	0,04	-0,70	0,07	46,02	0,24	-29,97	0,07
Kontrolē (M)	1,16	0,17	1,26	0,02	53,13	0,62	-29,27	0,75
1.gads (M)	1,12	0,11	1,03	0,24	55,38	0,28	-28,81	0,74
2.gads (M)	1,74	0,08	-0,74	0,08	46,39	0,26	-30,17	0,68
697-2Augsne	0,67	0,52	0,77	1,48	13,0	5,0	-27,36	0,47
Augsnes substrāts	0,85	0,00	-2,11	0,12	47,73	0,36	-26,10	0,01
Arginīna fosfāts	10,83	0,25	-2,25	0,11	27,41	1,04	-20,08	0,07

*Tabulā ar M apzīmēti paraugi, kuriem pielietots augsnes ielabošanas līdzeklis un ar N apzīmēti kontroles paraugi

3.7.attēlā var aplūkot priežu skuju $\delta^{15}\text{N}$ vērtības šaurlapju kūdrāja tipa mežā. Arī šaurlapju kūdrenim ir novērota tāda pati tendence kā damaksim un mētrājam. slāpekļa izotopu attiecību vērtības pieaug no iestādīšanas brīža līdz skuju pirmajam gadam gan kontrolparaugiem, gan paraugiem, kam pielietots augsnes ielabošanas līdzeklis, taču otrajā gadā tās nedaudz samazinās. Arī šaurlapju kūdrenim kontroles paraugos, gan paraugos, kur pielietots augsnes ielabošanas līdzeklis, redzams, ka pieaugums ir krietni lielāks tieši kontroles paraugiem.

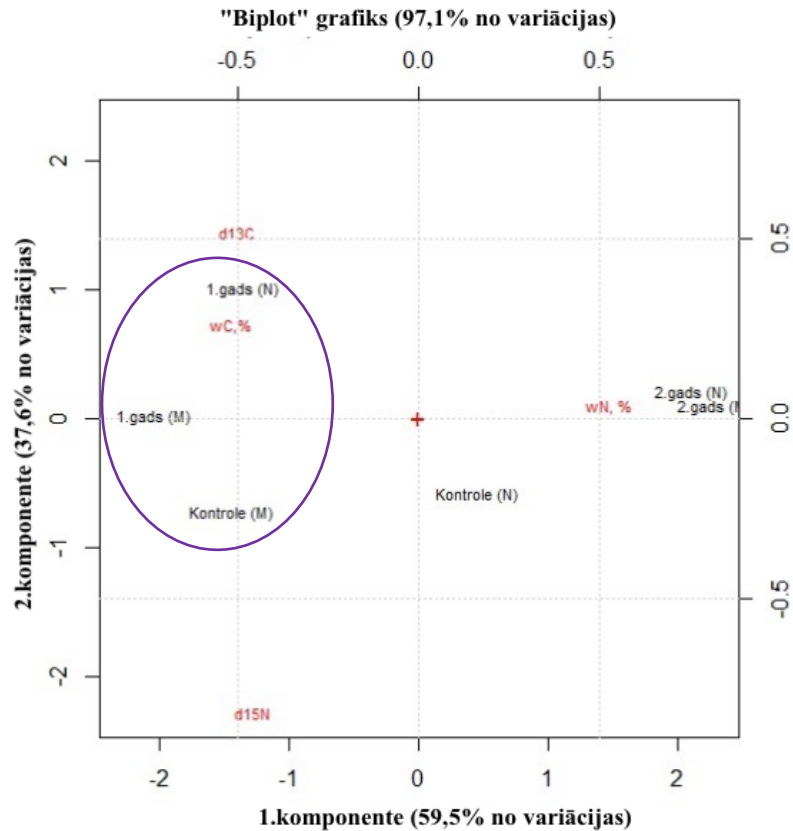


3.7.att. Priežu skuju paraugu $\delta^{15}\text{N}$ vērtības, kas ņemtas 111-697-2 nogabalā²³

Attēlā izteikti redzams, ka priedes šaurlapju kūdreņa tipa mežā uzņem slāpekli pat bez augsnes ielabošanas līdzekļa palīdzības (skatīt kontroles paraugus (N) 3.7.attēlā). Tas nozīmē, ka sākotnēji šī meža augsne ir bijusi bagātīga ar slāpekli un citiem elementiem.

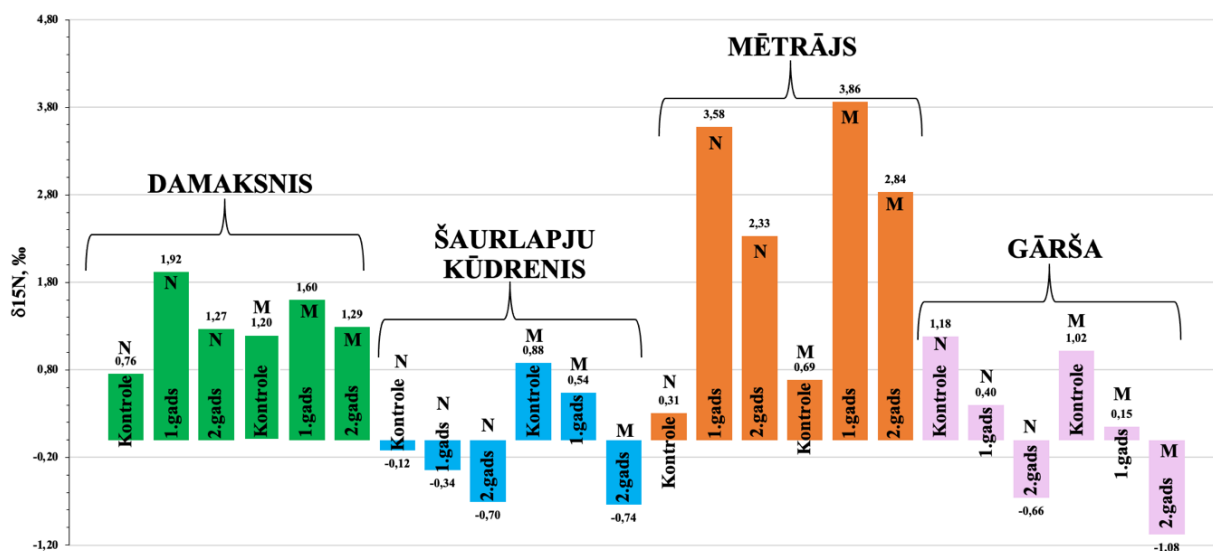
Kontroles paraugiem no iestādīšanas brīža līdz skuju pirmajam gadam $\delta^{15}\text{N}$ vērtības ir no 0,46 ‰ līdz 0,03 ‰, savukārt paraugam, kuram tika pielietots augsnes ielabošanas līdzeklis tikai no 1,26 ‰ līdz 1,03 ‰. Skuju otrajā gadā kontroles paraugam šīs vērtības samazinājušās līdz -0,70 ‰ un paraugam, kam pielietots arginīna fosfāta saturošais līdzeklis līdz -0,74 ‰.

Aplūkojot 3.8.attēlu, redzams, ka 2 no 4 mainīgajiem atrodas tuvāk klasterim, kas atrodas grafika kreisajā pusē, tas liecina par to, ka šaurlapju kūdreņa tipa meža viengadīgo skuju paraugu procentuālā oglekļa masas daļa ir visaugstākā, salīdzinot ar divgadīgo skuju paraugiem un skuju paraugiem, kas ievākti tūlīt pēc to stādīšanas (55,43% kontroles paraugiem un 55,38% mēslotajiem paraugiem). Oglekļa izotopu attiecības vērtības ir visaugstākās tieši viengadīgo skuju paraugos (-28,80 ‰ un -28,81 ‰ attiecīgi).



3.8.att. Pirmās un otrās komponentes "Biplot" grafiks šaurlapju kūdrāja tipa meža skuju paraugiem

3.9.attēlā aplūktas visas vērtības, lai labāk būtu pārredzams skuju paraugu slāpekļa izotopu attiecību vērtību samazinājums visos parauglaukumos. Ar burtu "N" ir apzīmēti visi kontroles paraugi jebšu paraugi, kuri neapstrādātie paraugi un ar burtu "M" ir apzīmēti kontroles paraugi, kas jau ir bagātināti ar augsnes ielabošanas līdzekli. Visi stabiņi iet pēc vienas secības, respektīvi sākumā iet kontrole nemēslojamiem paraugiem, tad nemēslotie viengadīgo skuju paraugi, tad nemēslotie divgadīgie skuju paraugi. Analogiski turpinās ar mēslojamiem paraugiem. Paraugi ir nodalīti, lai labāk varētu uztvert katra meža tipa iegūtos rezultātus. Tika pieņemta hipotēze, ka skujkoki uzņems slāpekli no arginīna fosfāta saturošā mēslojuma līdzekļa kā vienīgo tā slāpekļa avotu, līdz ar to šo augu slāpekļa izotopu attiecību vērtības izmainīsies un kļūs tuvākas kā pielietotā ielabošanas līdzeklī.



3.9.att. Skuju paraugu $\delta^{15}\text{N}$ vērtības visos parauglaukumos

Izvērtējot iegūtos rezultātus, izvirzītā hipotēze apstiprinājās. Visos parauglaukumos (meža tipos) gan kontroles paraugos, gan paraugos, kam pielietots arginīna fosfāta saturošs līdzeklis, ir novērojams slāpekļa daudzuma pieaugums un slāpekļa izotopu attiecību vērtību samazināšanās.

Lai gan skatoties uz iegūtajiem rezultātiem, kas ievākti no tikko iestādītajiem augiem līdz viengadīgo skuju paraugiem, hipotēze apstiprinās tikai daļēji, jo šāda tendence tika novērota tikai divos no četriem nogabaliem, tas ir, damakšņa tipa mežam un mētrāju tipa mežam. Savukārt pārējos abos nogabalos (gāršas tipa mežam un šaurlapju kūdrāja tipa mežam) ir novērojams slāpekļa izotopu attiecību pieaugums, kas nav saistīts ar ienesto mēslojumu, jo to vērtības pieaug arī kontrolparaugos. Iegūtie rezultāti norāda uz to, ka tikai egles stādi ir uzņēmuši aktīvi slāpekli un, ka pielietotais ielabošanas līdzeklis varētu būt vienīgais to slāpekļa avots, uz to norāda slāpekļa daudzuma pieaugums un $\delta^{15}\text{N}$ vērtību samazināšanās. Savukārt priekšu gadījumā stādiem šis nav vienīgais slāpekļa avots, jo to slāpekļa pieaugums nav tik izteikts un $\delta^{15}\text{N}$ vērtības pieaug, līdzīgi kā kontrolparaugos.

3.2. Elementu saturs izvērtējums skujkoku paraugos

Darba ietvaros, skujkoku stādos ar ICP-MS metodi tika noteikti arī elementu saturs.

Pirms ICP-MS analīzes tika veikta standartšķīdumu kalibrēšana, kuras pamatā bija 7 koncentrācijas (0 µg/L, 0,1 µg/L, 0,2 µg/L, 1 µg/L, 10 µg/L, 100 µg/L un 1000 µg/L. Tālāk veica paraugu analīzi.

No kalibrācijas taisnes vienādojuma tika aprēķināta interesējošo elementu koncentrācija (µg/L), to aprēķina pēc 1.vienādojuma:

$$Y_{elements} = \frac{CPS_{elementam}^{-a}}{b} \text{ (}\mu\text{g/L)}, \quad (1)$$

kur

CPS – konkrētā elementa signāla stiprums;

a – vienādojuma taisnes koeficients;

b – brīvais loceklis

Kad koncentrācijas aprēķinātas, seko masu koncentrāciju aprēķins paraugā, ko aprēķina pēc 2.vienādojuma:

$$Y_{elements} = \frac{Y_{elementa} * V}{m_{iesvara}} \text{ (mg/kg)}, \quad (2)$$

kur

$Y_{elementa}$ – elementa koncentrācija (µg/L);

V – trauka tilpums, kurā paraugs atšķaidīts (šai gadījumā 0,025L);

m – parauga iesvara masa (g)

Iegūtie dati aplūkojami 3.5.,3.6.,3.7.,3.8.tabulās.

Priežu skuju ICP-MS testēšanas rezultāti Damakšņa tipa mežā

Elements paraugā, mg/kg	Damaksnis					
	Kontrole (v, N)	Kontrole (j, M)	Viengadīgās (N)	Viengadīgās (M)	Divgadīgās (N)	Divgadīgās (M)
Li	<0,01	0,02	<0,01	0,00	<0,01	<0,01
Be	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
B	5	13	3	13	19	16
Na	53	74	53	81	12	3
Mg	550	1375	522	1419	1020	894
Al	25	263	18	262	182	215
P	551	1293	394	1353	1589	1507
K	3566	6853	2666	6389	6945	6810
Ca	1054	2071	1229	2398	2777	2654
V	<0,01	0,05	<0,01	0,04	0,02	0,04
Cr	0,3	0,6	0,12	0,6	0,7	0,5
Mn	52	283	42	313	268	238
Fe	26	74	23	67	57	55
Co	<0,01	0,03	<0,01	0,11	<0,01	0,08
Ni	<0,01	0,2	<0,01	0,2	0,2	0,4
Cu	1,1	4	0,9	4	4	4
Zn	14	44	15	61	32	34
Ga	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
As	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Se	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Rb	0,4	7	0,3	7	9	9
Sr	3	1,4	2	1,4	1,2	1,3
Cs	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01
Ba	3	1,0	2	0,7	1,1	1,4
La	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ce	<0,01	0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01
Pb	<0,01	0,06	<0,01	0,06	<0,01	<0,01
Bi	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01

Priežu skuju ICP-MS testēšanas rezultāti Gāršas tipa mežā

Elements paraugā, mg/kg	Gārša					
	Kontrole (v, N)	Kontrole (j, M)	Viengadīgās (N)	Viengadīgās (M)	Divgadīgās (N)	Divgadīgās (M)
Li	0,03	0,2	0,04	0,10	0,10	0,14
Be	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
B	2	5	3	8	16	15
Na	22	16	39	12	0,2	3
Mg	364	1044	438	1027	966	781
Al	41	155	38	136	183	196
P	353	939	441	1371	2051	1964
K	2946	4886	3792	5587	7103	7425
Ca	1099	3513	1301	4915	6031	6554
V	0,01	0,2	0,02	0,03	0,2	0,3
Cr	0,4	1,4	0,6	0,7	1,1	1,3
Mn	16	179	21	279	598	583
Fe	31	145	34	101	130	145
Co	<0,01	0,14	<0,01	0,08	0,2	0,2
Ni	<0,01	0,5	0,03	0,3	0,5	0,6
Cu	0,8	3	1,1	4	4	4
Zn	6	27	10	44	52	49
Ga	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
As	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Se	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Rb	0,3	2	0,5	2	3	3
Sr	10	27	10	35	22	30
Cs	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ba	11	36	15	50	69	93
La	<0,01	0,8	0,01	<0,01	0,05	0,12
Ce	0,00	2	0,05	0,04	0,2	0,3
Pb	<0,01	0,11	<0,01	0,01	0,04	0,08
Bi	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01

Priežu skuju ICP-MS testēšanas rezultāti Mētrāja tipa mežā

Elements paraugā, mg/kg	Mētrājs					
	Kontrole (v, N)	Kontrole (j, M)	Viengadīgās (N)	Viengadīgās (M)	Divgadīgās (N)	Divgadīgās (M)
Li	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	0,03
Be	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
B	2	6	3	9	14	13
Na	46	24	54	33	4	2
Mg	372	1109	633	1147	995	868
Al	27	315	27	382	357	368
P	320	1261	470	1480	1738	1516
K	2246	6526	3242	8320	6597	5909
Ca	856	1900	1346	1931	2267	2159
V	0,00	0,02	0,01	0,05	0,05	0,05
Cr	0,13	0,7	0,2	1,0	0,8	0,9
Mn	23	59	30	93	237	198
Fe	27	63	28	72	67	61
Co	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ni	<0,01	0,25	<0,01	0,4	2	4
Cu	1,0	4	2	5	5	4
Zn	11	52	16	49	59	48
Ga	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
As	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Se	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Rb	0,4	2	0,9	6	6	5
Sr	2	2	2	1,1	2	2
Cs	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ba	2	1,1	2	0,6	2	3
La	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ce	<0,01	<0,01	0,00	0,01	<0,01	0,06
Pb	0,11	0,06	0,02	0,09	0,04	0,05
Bi	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Priežu skuju ICP-MS testēšanas rezultāti Šaurlapju kūdreņa tipa mežā

Elements paraugā, mg/kg	Šaurlapju kūdreņis					
	Kontrole (v, N)	Kontrole (j, M)	Viengadīgās (N)	Viengadīgās (M)	Divgadīgās (N)	Divgadīgās (M)
Li	0,10	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Be	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
B	9	13	3	5	17	15
Na	71	61	42	44	9	8
Mg	1154	2038	489	1187	1498	1334
Al	134	256	36	135	125	144
P	948	1494	359	1053	1654	1600
K	5649	5949	2710	4866	5694	5423
Ca	3189	4759	1345	2901	3896	3917
V	0,2	0,13	<0,01	0,04	0,09	0,13
Cr	0,6	0,8	0,14	0,5	0,3	0,5
Mn	121	515	33	329	339	492
Fe	81	101	34	61	55	64
Co	0,3	0,4	<0,01	0,3	0,06	0,06
Ni	0,06	0,08	<0,01	0,06	0,08	0,13
Cu	3	5	1,0	3	3	4
Zn	40	68	19	51	44	61
Ga	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
As	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Se	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Rb	4	8	0,14	9	9	10
Sr	4	3	2	2	2	2
Cs	0,01	<0,01	<0,01	0,02	0,02	0,05
Ba	4	3	2	1,0	1,4	2
La	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,00	<0,01
Ce	0,68	0,04	<0,01	0,01	0,05	0,06
Pb	0,09	0,12	<0,01	0,07	0,04	0,04
Bi	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

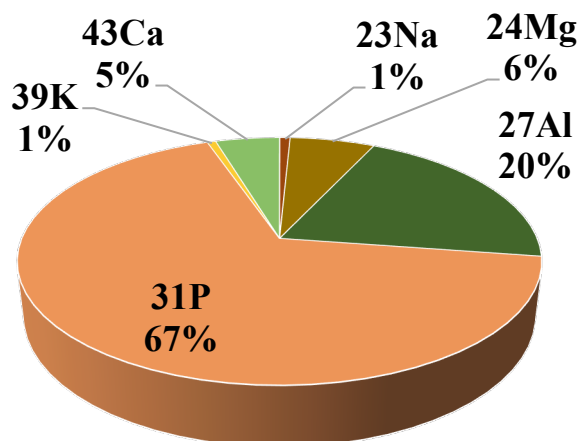
Kā redzams gan 3.9.tabulā, gan 3.10.attēlā, tad procentuālie lielākais īpatsvars ir tieši fosforam, pēc kura seko alumīnijs, magnijs, kalcijs un pārējie elementi.

3.9.tabula

Augsnes ielabošanas līdzekļa "ArGrow" testēšanas rezultāti

⁷ Li	⁹ Be	¹¹ B	²³ Na	²⁴ Mg	²⁷ Al	³¹ P	³⁹ K	⁴³ Ca	⁵² Cr
11	0,5	0,9	399	3283	10674	35403	331	2476	8
⁵⁵ Mn	⁵⁶ Fe	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶³ Cu	⁶⁶ Zn	⁷¹ Ga	⁷⁵ As	⁷⁸ Se	⁸⁸ Sr
71	1982	0,13	2	0,7	11	2	0,10	0,14	19
¹³³ Cs	¹³⁷ Ba	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	²⁰⁸ Pb	²⁰⁹ Bi	⁸⁵ Rb	⁵¹ V		
1,1	15	9	15	6	0,5	2	0,6		

* - tabulā redzamo vērtību mērvienības ir mg/kg



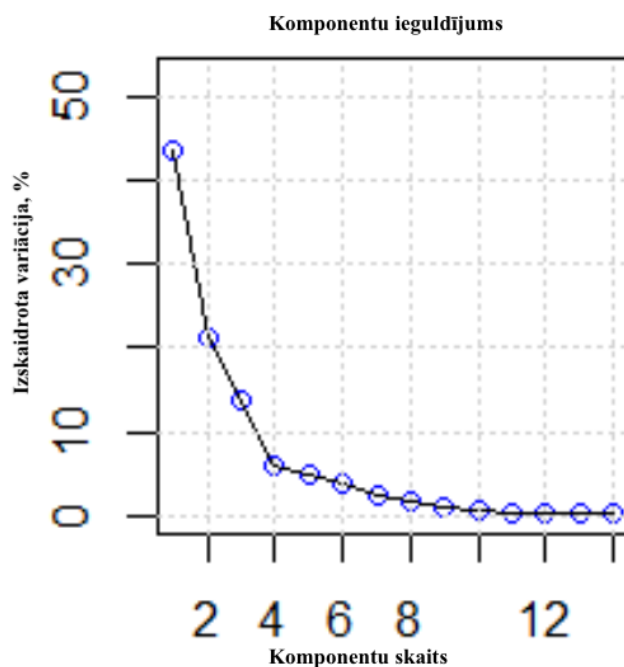
3.10.att. Augsnes ielabošanas līdzekļa "ArGrow" elementu rezultāti

3.3. Iegūto datu apkopojums izmantojot PCA analīzi

Iepriekšējā apakšnodaļā tika aplūkoti iegūtie dati ar ICP-MS metodes palīdzību. Taču, lai iegūtie rezultāti būtu labāk uzskatāmi un labāk varētu saprast kāda ir katra mainīgā ietekme un kāds komponentes ieguldījums, tika veikta PCA analīze. Izmantojot šo analīzes metodi ir iespējams saskatīt kādas konkrētas sakarības vai līdzības starp paraugiem.

Kā redzams 3.10.attēlā, tad no sākuma tika izveidots komponentu ieguldījuma grafiks (šāds grafiks ir katram parauglaukumam, taču kā piemērs tiks parādīts viens no tiem), kurā attēlots katras komponentes ieguldījums. No tā var spriest par katras komponentes informāciju un to, cik daudz tā tiek izskaidrota. Dilstošā secībā tiek izveidotas komponentes, atšķirībā pēc to noderīguma (iegūtie rezultāti attiecībā pret mainīgajiem lielumiem).

Kā redzams attēlā zemāk, tad ir iespēja izvēlēties pat divas komponentes, jo ar tām pilnīgi pietiek, lai tiktu iegūta kopaina. Jāpiebilst, ka elementi, kuriem tika iegūta masas koncentrācija zem (vai vienāda) minimālās nosakāmās koncentrācijas, netika iekļauti. Ir četrpadsmit galvenās komponentes, kas kopvērtējumā sniedz 100 % informāciju par paraugiem, taču darbā tiek ņemtas vērā pirmās divas komponentes, kas veido 65,0% (1.komponente – 43,76%, 2.komponente – 21,29%, 3.komponente – 13,69%, 4.komponente – 6,03%, 5.komponente – 4,80%, 6.komponente – 3,78%, 7.komponente – 2,50%, 8.komponente – 1,65%, 9.komponente – 0,96%, 10.komponente – 0,50%, 11.komponente – 0,39%, 12.komponente – 0,32%, 13.komponente – 0,23%, 14.komponente – 0,09%). Tā kā 3-14 komponentes ieguldījums ir pavisam niecīgs, tad tās var atstāt.



3.10.att. Damakšņa tipa meža skuju paraugu komponentu ieguldījuma grafiks

Līdzīgi kā 3.10.attēlā tika izveidotas pēc tāda paša principa arī komponentu ieguldījums citos meža tipa parauglaukumos.

Gāršas tipa mežam ir četrpadsmit galvenās komponentes, kas kopvērtējumā sniedz 100 % informāciju par paraugiem, galvenās divas komponentes veido 63%

Mētrāju tipa mežam ir četrpadsmit galvenās komponentes, kas kopvērtējumā sniedz 100 % informāciju par paraugiem, galvenās divas komponentes veido 89,5% (1.komponente – 48,67%, 2.komponente – 14,29%, 3.komponente – 12,80%, 4.komponente – 9,31%, 5.komponente – 4,29%, 6.komponente – 3,16%, 7.komponente – 2,17%, 8.komponente – 1,85%, 9.komponente – 1,48%, 10.komponente – 0,87%, 11.komponente – 0,56%, 12.komponente – 0,34%, 13.komponente – 0,13%, 14.komponente – 0,10%).

Šaurlapju tipa mežam ir četrpadsmit galvenās komponentes, kas kopvērtējumā sniedz 100 % informāciju par paraugiem, galvenās divas komponentes veido 89,5% (1.komponente – 73,14%, 2.komponente – 16,19%, 3.komponente – 4,41%, 4.komponente – 2,90%, 5.komponente – 1,01%, 6.komponente – 0,83%, 7.komponente – 0,67%, 8.komponente – 0,27%, 9.komponente – 0,21%, 10.komponente – 0,18%, 11.komponente – 0,12%, 12.komponente – 0,04%, 13.komponente – 0,02%, 14.komponente – 0,01%).

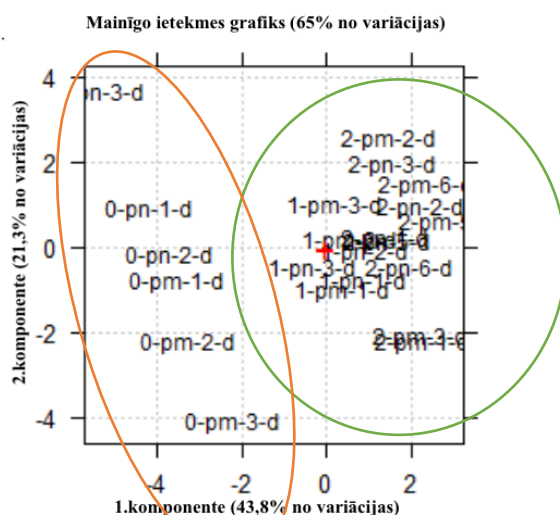
Tā kā visos meža tipa parauglaukumos tiek ņemtas vērā tikai 2 galvenās komponentes, tad attiecīgi 3-14 komponentes tiek atmestas.

Mainīgo ietekmes grafiki, kas aplūkojami zemāk attēlotajos attēlos sniedz ieskatu par to, kurš no mainīgajiem ievieš vislielāko ietekmi uz galvenajām komponentēm. *Biplot* sastāv no vektoriem un punktiem. Vektori tiek izmantoti, lai atspoguļotu datu kopas mainīgos, un punkti tiek izmantoti, lai parādītu novērojumus. Lielāko ietekmi rada mainīgie, kas atrodas tuvāk 1 un -1, savukārt mainīgie, kas ir tuvāk 0 rada mazāku ietekmi. Vēl viens pluss ko var iegūt no šī mainīgo ietekmes grafika ir korelācija, tas ir, to kā mainīgie viens ar otru korelē. Ja starp mainīgo vektoriem leņķis ir mazs, tas ir, tuvs 0° , tad tas nozīmē, ka korelācija ir pozitīva, bet ja leņķis starp vektoriem ir salīdzinoši liels, teju 180° , tad tas nozīmē, ka korelācija ir negatīva. Un ja leņķis ir ap vai tieši 90° , tad korelācija starp mainīgajiem nepastāv.²²

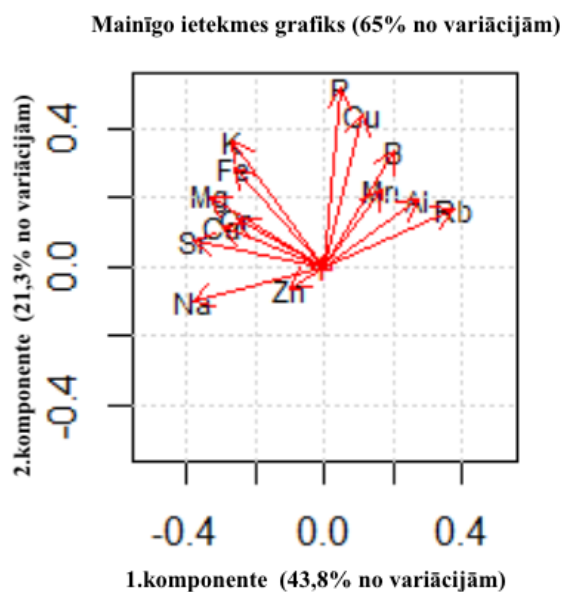
Lai vieglāk spētu izsekot līdzī un vieglāk pārredzami dati PCA datu analīzes grafikos, paraugu nosaukumi tika vienkāršoti.

Piemēram, “1-pn-3-d”, kur (1-skuju gads (viengadīgās skujas); p – skujkoks (priede/egle); n – mēslots/nemēslots paraugs; 3 – paralēlā parauga skaits pēc kārtas; d – meža tips (damaksnis/mētrājs/gārša/šaurlapju kūdrenis).

3.11.attēlā redzams, ka damakšņa meža tipa skuju paraugi ir sagrupējušies divos klasteros. Šie klasteri veidojas elementu sastāva dēļ. Konkrētāk var apskatīt 3.12.attēlā.



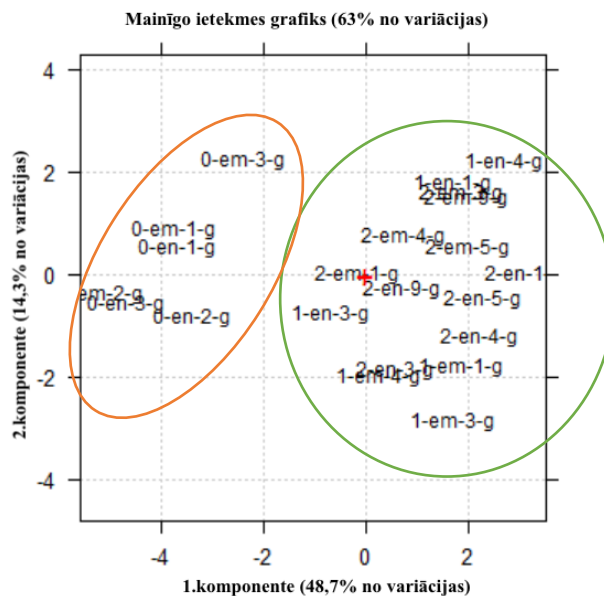
3.11.att. Pirmās un otrās komponentes mainīgo ietekmes grafiks damakšņa skuju paraugos



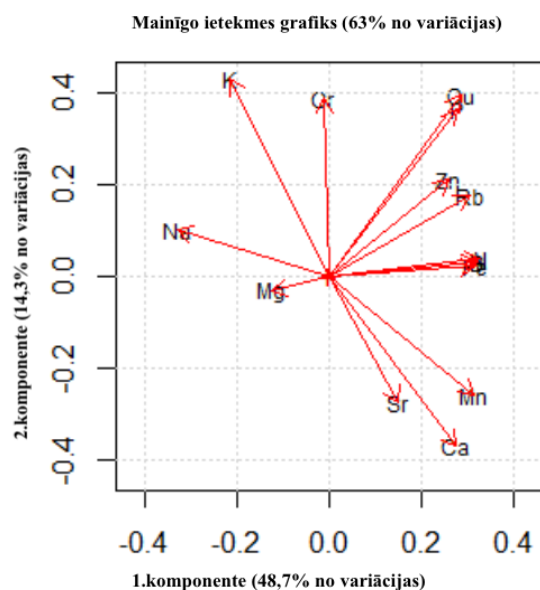
3.12.att. Damakšņa tipa meža skuju paraugu pirmās un otrās komponentes mainīgo ietekmes grafiks

Aplūkojot gan 3.11., gan 3.12.attēlu, redzams, ka elementi un klasteri sadalās divos grupējumos. Tādi elementi kā P, Cu, B, Al, Rb un Mn ietekmē vairāk pirmo komponenti (grafikā sliecas uz labo pusi), bet savukārt Na, Zn, Sr, Ca, Mg, Fe un K ietekmē vairāk otro komponenti. 3.11.attēlā tuvāk otrajai komponentei atrodas skuju paraugi, kas ir ievākti uzreiz pēc stādīšanas brīža (0 gadi). Saliekot šos abus grafikus kopā, izriet, ka gan neapstrādātajos (n), gan apstrādātajos (m) skuju paraugos, kas ir ievākti uzreiz pēc stādīšanas brīža ir paaugstināts Na, Zn, Sr, Ca, Mg, Fe un K elementu saturs. Savukārt jau viengadīgajiem un divgadīgajiem skuju paraugiem pieaug pārējo, jau augstāk minēto, elementu koncentrācijas.

Identiski kā 3.11.attēlā jeb damakšņa tipa meža skuju paraugiem, arī gāršas tipa meža skuju paraugi ir sagrupējušies divos klasteros (skatīt 3.13. un 3.14.att.). Tieši tāpat kā jau augstāk minētajos grafikos, klasteri iedalās: skuju paraugi, kas ir ievākti uzreiz pēc stādīšanas brīža un viengadīgie apvienojumā ar divgadīgo skuju paraugiem.



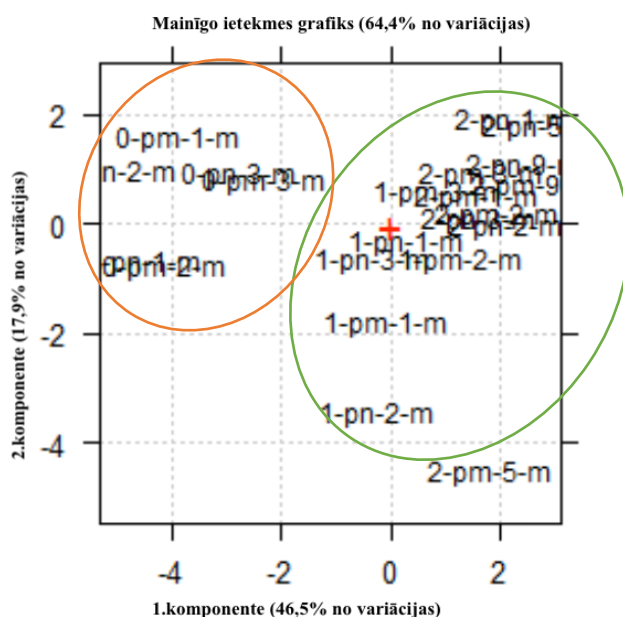
3.13.att. Pirmās un otrās komponentes mainīgo ietekmes grafiks gāršas skuju paraugos



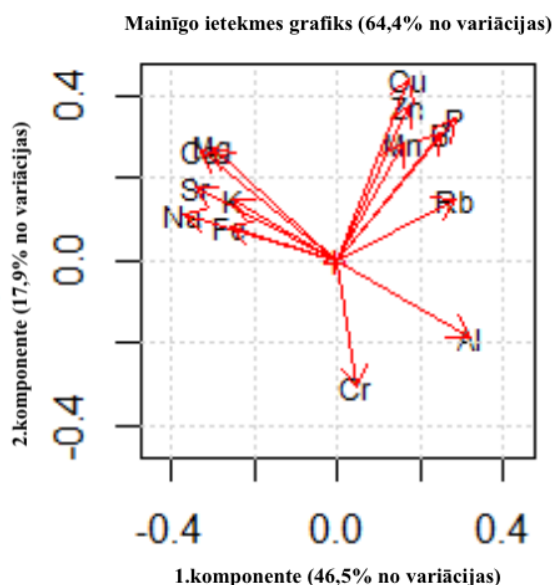
3.14.att. Gāršas tipa meža skuju paraugu pirmās un otrās komponentes mainīgo ietekmes grafiks

3.14.attēlā redzams, ka lielākā daļa elementu nobīdījušies pa labi un tikai 4 elementi (K, Na, Mg un Cr) ietekmē otro komponenti. Apskatot 3.13. un 3.14.attēlu, var secināt, ka tieši šie 4 elementi ir augstās koncentrācijās tajos skuju paraugos, kas ir ievākti uzreiz pēc stādīšanas brīža. Pārējo elementu saturs pieaug viengadīgajiem un divgadīgajiem skuju paraugiem.

Līdzīgi kā abos augstāk minētajos grafikos, 3.15.attēlā ir novērojama tāda pati tendence attiecībā uz klasteru sadalījumu un novietojumu. Sīkāk var aplūkot 3.16.attēlā.



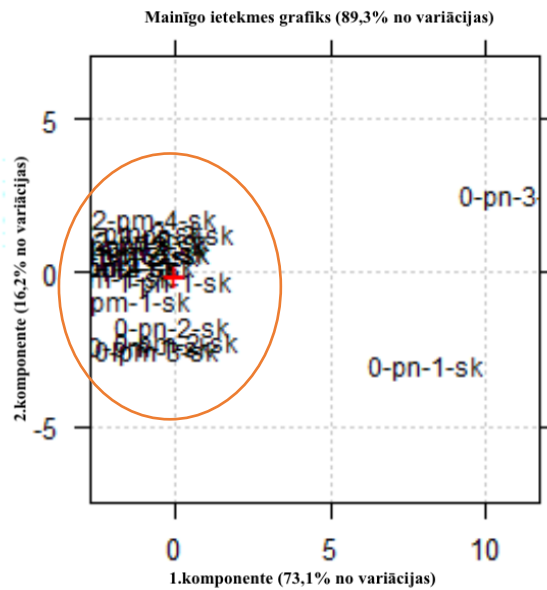
3.15.att. Pirmās un otrās komponentes mainīgo ietekmes grafiks mētrāja skuju paraugos



3.16.att. Mētrāja tipa meža skuju paraugu pirmās un otrās komponentes mainīgo ietekmes grafiks

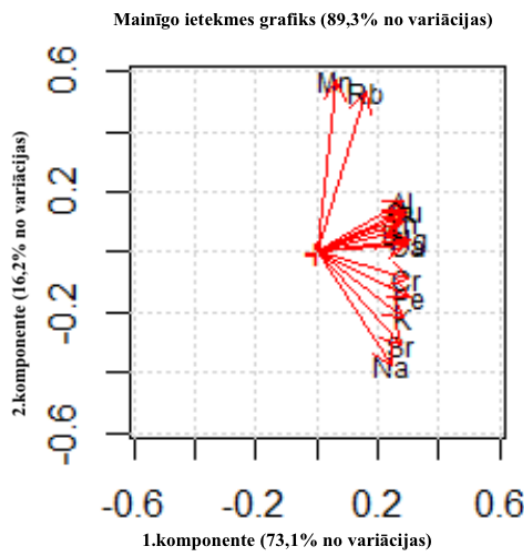
Līdzīgi kā 3.12.attēlā, arī 3.16.attēlā elementi ir sagrupējušies divos klasteros attiecīgi kā 3.15.attēlā. Līdz ar to var spriest, ka tādi elementi kā Na, Sr, Fe, K, Ca un Mg, skuju paraugos, kas ir ievākti uzreiz pēc stādīšanas brīža, ir salīdzinoši lielās koncentrācijās, attiecībā pret pārējiem elementiem. Kā redzams pēc pirmās komponentes ietekmes, tad pārējo elementu koncentrācija pieaug līdz ar skuju vecumu.

3.17. attēlā redzams, ka praktiski visi skuju paraugi ir sakoncentrējušies vienuviet – tuvāk otrajai komponentei. Nav novērojama liela izkliede.



3.17.att. Pirmās un otrās komponentes mainīgo ietekmes grafiks šaurlapju kūdrāja skuju paraugos

Apskatot 3.17. un 3.18. attēlu novērojama krasi atšķirīga tendence jo visiem pārējiem meža tipu skuju paraugu rezultātiem. Šeit teju visi metāli ir nobīdījušies uz labo pusi. Mn un Rb ir ievērojami lielākas koncentrācijas novērojamas.



3.18.att. Šaurlapju kūdrāja tipa meža skuju paraugu pirmās un otrās komponentes mainīgo ietekmes grafiks

SECINĀJUMI

1. Novērtējot iegūtos datus, redzams, ka mēslojumu aktīvi uzņēmušas tikai egles (gāršas tipa mežs) (W_N pieaug no 0,7% līdz 2,3% un $\delta^{15}N$ samazinās no 1,2‰ līdz -1,1‰). Priežu gadījumā nav novērots izteikts slāpekļa satura pieaugums un $\delta^{15}N$ vērtības pieaug līdztekus ar kontrolparaugiem, kas norāda uz to, ka augsnes ielabošanas līdzeklis (arginīna fosfāts) nav galvenais slāpekļa avots.
2. Mētrāja, šaurlapju kūdrāja un damakšņa meža tipa (priedes) parauglaukumos pirmajā skuju gadā pēc mēslošanas novērojams $\delta^{15}N$ vērtību pieaugums (no 0,9‰ līdz 3,9‰), kas varētu būt skaidrojams ar straujas vides un barības vielu pieejamības izmaiņām.
3. Šaurlapju kūdreņa tipa mežā novērots, ka neapstrādātā augsnē slāpekļa izotopu vērtības tiecas uz augsnes ielabošanas līdzekļa (arginīna fosfāta) vērtībām, kas norāda uz to, ka neapstrādā augsne jau ir bagāta ar slāpekli.
4. Nav novērojamas būtiskas elementu koncentrāciju izmaiņas visos parauglaukumos, neatkarīgi no tā vai augsne ir ielabota.
5. Darbā novērota likumsakarība, ka slāpekļa izotopu attiecību vērtības samazinās (kļuva tuvākas kā pielietotā arginīna fosfāta vērtībām), kas norāda uz to, ka skujkoki intensīvi izmanto šo mēslojumu kā slāpekļa avotu.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Y. Xu, H. Xiao, “Free amino acid concentration and nitrogen isotope signatures in *Pinus massoniana* (Lamb.) needles of different ages for indicating atmospheric nitrogen deposition”, *Environmental Pollution*, **2016**, 1 – 11.
doi: [10.1016/j.envpol.2016.11.062](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.11.062)
2. [Organismi un to dzīves vide. \[tiešsaite\] https://www.uzdevumi.lv/p/biologija/10-klase/organismi-un-to-dzives-vide-11313/re-42ff7d44-26d3-4f04-a9f8-3979173cfc53](https://www.uzdevumi.lv/p/biologija/10-klase/organismi-un-to-dzives-vide-11313/re-42ff7d44-26d3-4f04-a9f8-3979173cfc53) (skatīts 02.04.2021)
3. Gada koks – parastā priede. [tiešsaite] <https://www.lvm.lv/jaunumi/3217-gada-koks-parasta-priede> (skatīts 18.06.21)
4. Egle. [tiešsaite] <https://www.lvm.lv/jaunumi/4814-uzmanibas-centra-egle> (skatīts 18.06.21)
5. [Caudullo, G.; Tinner, W.; de Rigo, D.](#) Picea abies in Europe: distribution, habitat, usage and threats. European Atlas of Forest Tree Species, **2016**.
doi:[10.7892/boris.80794](https://doi.org/10.7892/boris.80794)
6. Johansson, K.; Hajek, J.; Sjölin, O.; Normark, E. Early performance of *Pinus sylvestris* and *Picea abies* – a comparison between seedling size, species and geographic location of the planting site. *Scandinavian Journal of Forest Research*, **2014**, 1–39.
<https://doi.org/10.1080/02827581.2014.987808>
7. Moreau, D.; Bardgett, R. D.; Finlay, R. D.; Jones, D. L.; Philippot, L. A plant perspective on nitrogen cycling in the rhizosphere. *Functional Ecology*, **2019**.
<https://doi.org/10.1111/1365-2435.13303>
8. National Geographic Society. The Carbon Cycle. *National Geographic*, **2019**.
<https://www.nationalgeographic.org/encyclopedia/carbon-cycle/>
9. Laitinen, K.; Luomala, E.-M.; Kellomaki, S.; Vapaavuori, E. Carbon assimilation and nitrogen in needles of fertilized and unfertilized field-grown Scots pine at natural and elevated concentrations of CO₂. *Tree Physiology*, **2000**, 20(13), 881–892
doi:[10.1093/treephys/20.13.881](https://doi.org/10.1093/treephys/20.13.881)
10. Ma, S.; He, F.; Tian, D.; Zou, D.; Yan, Z.; Yang, Y.; ... Fang, J. Variations and determinants of carbon content in plants: a global synthesis. *Biogeosciences*, **2018**, 15(3), 693–702
doi:[10.5194/bg-15-693-2018](https://doi.org/10.5194/bg-15-693-2018)
11. Carter, J. F.; Barwick, V. J. (Eds) Good Practice Guide for Isotope Ratio Mass Spectrometry First Edition. FIRMS: **2011**, lpp 1-6
12. Berto, D.; Rampazzo, F.; Gion, C.; Noventa, S.; Formalewicz, M.; Ronchi, F.; Traldi, U.; Giorgi, G. Elemental Analyzer/Isotope Ratio Mass Spectrometry (EA/IRMS) as a Tool to Characterize Plastic Polymers in a Marine Environment. *Plastics in the Environment*, **2019**

- doi: [10.5772/intechopen.81485](https://doi.org/10.5772/intechopen.81485)
13. Muccio, Z.; Jackson, G. P. Isotope ratio mass spectrometry. *The Analyst*, **2009**, 134(2), 213–222
doi: [10.1039/b808232](https://doi.org/10.1039/b808232)
 14. Zhu, J.; Jasper, S.; Zhang, X. Chemical characterization of electrospun nanofibers. *Electrospun Nanofibers*, **2017**, 181–206.
doi: [10.1016/b978-0-08-100907-9.00008-8](https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100907-9.00008-8)
 15. AMC technical briefs https://www.rsc.org/images/CHNS-elemental-analysers-technical-brief-29_tcm18-214833.pdf (skatīts 19.06.21)
 16. Kaklamanos, G.; Aprea, E.; Theodoridis, G. Mass spectrometry: principles and instrumentation. *Chemical Analysis of Food*, **2020**, 525–552
doi: [10.1016/b978-0-12-813266-1.00011-5](https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813266-1.00011-5)
 17. Rodrigues, C.; Maia, R.; Lauteri, M.; Brugnoli, E.; Mágus, C. Stable Isotope Analysis. *Comprehensive Analytical Chemistry*, **2013**, 77–99
doi: [10.1016/b978-0-444-59562-1.00004-9](https://doi.org/10.1016/b978-0-444-59562-1.00004-9)
 18. Mrówczyńska, M.; Sztubecki, J.; Greinert, A. Compression of results of geodetic displacement measurements using the PCA method and neural networks. Elsevier, 2020, 158
doi: [10.1016/j.measurement.2020.107693](https://doi.org/10.1016/j.measurement.2020.107693)
 19. Wen, L.; Zhou, K.; Yang, S.; Li, L. Compression of smart meter big data: A survey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2018**, 91, 59–69
doi: [10.1016/j.rser.2018.03.088](https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.088)
 20. Bro, R.; Smilde, A. K. Principal component analysis. *Anal. Methods*, **2014**, 6(9), 2812–2831
doi: [10.1039/c3ay41907j](https://doi.org/10.1039/c3ay41907j)
 21. <https://originanalytical.com/process/stable-isotope-analysis/> (skatīts 27.06.21)
 22. Kohler U.; Luniak M. Data inspection using biplots. *The Stata Journal*, **2005**, 2, 208–223
 23. S. Zake, M. Bertins, D. Lazdina, K. Dumins, A. Viksna. Skuju koku stādīšanas laikā papildus ienestā slāpekļa aprite (N izotopi ielabošanas līdzeklī un stādā 2019., 2020.gada pieaugumos. Pētījums, **2021**
 24. Rodionova O., Kucheryavskiy S., Pomerantsev A., Efficient tools for principal component analysis of complex data, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **2021**, 213, 104304
doi: [10.1016/j.chemolab.2021.104304](https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2021.104304)
 25. Wilschefski Scott C., Baxter Matthew R., Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects, *The Clinical Biochemist Reviews*, **2019**, 40(3).
doi: [10.33176/AACB-19-00024](https://doi.org/10.33176/AACB-19-00024)

26. Matusiewicz, Henryk. (2003). Wet digestion methods. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 41, 193-233.
doi: [10.1016/S0166-526X\(03\)41006-4](https://doi.org/10.1016/S0166-526X(03)41006-4)
27. Pappas R. S., Sample Preparation Problem Solving for Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Liquid Introduction Systems I. Solubility, Chelation, and Memory Effects, **2012**.
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4550584/>
28. Matejovic I., Durackova A., Comparison of microwave digestion, wet and dry mineralization, and solubilization of plant sample for determination of calcium, magnesium, potassium, phosphorus, sodium, iron, zinc, copper and manganese. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2008, 25(9-10), 1277-1288.
doi: <https://doi.org/10.1080/00103629409369114>
29. Prichard E., MacKay G.M., Points J., Trace Analysis: A structured approach to obtaining reliable results, **1996**, 68-74.
30. Muller E.I., Souza J.P., Muller C.C., Muller A.L.H., Mello P.A., Bizzi C.A., Microwave-assisted wet digestion with H₂O₂ at high temperature and pressure using single reaction chamber for elemental determination in milk powder by ICP-OES and ICP-MS, *Talanta*, **2016**, 156-157, 232-238.
doi: [10.1016/j.talanta.2016.05.019](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.05.019)
31. Kohler U.; Luniak M. Data inspection using biplots. *The Stata Journal*, **2005**, 2, 208-223
32. Algorithms to calculate PCA models <https://learnche.org/pid/latent-variable-modelling/principal-component-analysis/algorithms-to-calculate-build-pca-models> (skatīts 19.10.2021)
33. Šilinskas B., Varnagirytė-Kabašinskienė I., Aleinikovas M., Beniušienė L., Aleinikovienė J., & Škėma M. Scots Pine and Norway Spruce Wood Properties at Sites with Different Stand Densities. *Forests*, **2020**, 11(5), 587 doi: <https://doi.org/10.3390/f11050587>
34. Udvardi M, Below F. E., Castellano M. J., and others. A Research Road Map for Responsible Use of Agricultural Nitrogen. *Front. Sustain. Food Syst.*, **2021**.
doi: <https://doi.org/10.3389/fsufs.2021.660155>
35. Zhang Z., Castelló A. Principal components analysis in clinical studies. *Annals of Translational Medicine*, **2017**, 5(17), 351–351
doi: [10.21037/atm.2017.07.12](https://doi.org/10.21037/atm.2017.07.12)






Pateicības







Pateicība Latvijas Valsts mežzinātnes institūtam „Silava” par iespēju piedalīties īstermiņa zinātniskajā misijā. Autori izsaka pateicību Kārlim Dūmiņam par pētījuma un paraugu ņemšanas procesa koordināciju, Dagnijai Lazdiņai par sadarbību zinātniskās misijas laikā.

PIELIKUMI

1. Pielikums. Reaģentu drošības datu lapa

1. tabula

Reaģents	Piktogrammas	Bīstamības apzīmējums	Izmantošana
Slāpekļskābe (konc.) 70%	 EUH071	H272- H290- H314- H315- H318- H319- H330- H331	Paraugu mineralizācija
Ūdenraža peroksīds 30%		H302- H318- H412 P264- P270- P273- P280 P305 + P351 + P338 + P310 P501	Paraugu mineralizācija
Sālsskābe (konc.)		H290- H314- H335 P280 P301 + P330 + P331 P303 + P361 + P353 P305 + P351 + P338 + P310	Paraugu mineralizācija
Ar 4.8			Plazmas gāze
Kobalta oksīds (CoO)	 GHS06 , GHS08 , GHS09	H301-H317-H330-H334- H410 P260-P273-P280-P301 + P310 + P330-P304 + P340 + P310-P342 + P311-P391-P403 + P233	Reakcijas šūna
Magnija perhlorāts (MgClO ₄)	 GHS03, GHS07	H271, H272, H315, H319 P210 - P302 + P352 - P305 + P351 + P338	Mitruma uztvērējs

NaOH	 <u>GHS05</u>	H290-H314 <u>P260-P280-P303 + P361</u> <u>+ P353-P304 + P340 +</u> <u>P310-P305 + P351 +</u> <u>P338</u>	Mitruma uztvērējs
He (gāze, 5.0)	 <u>GHS04</u>	H280 <u>P410 + P403</u>	Nesējgāze
N ₂ (gāze, 5.0)	 <u>GHS04</u>	H280 <u>P410 + P403</u>	References gāze
CO ₂ (gāze)	 <u>GHS04</u>	H280 P410 + P403	References gāze
O ₂	  <u>GHS03, GHS04</u>	<u>H270-H280</u> P220-P410 + P403	Oksidētājs

2. Pielikums. Dokumentārā lapa

Maģistra darbs „Arginīna fosfāta pielietošanas ietekme uz slāpekļa un oglekļa izotopu attiecību un elementu saturu skujkoku stādos” 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: _____ S.Zaķe
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs, profesors, *Dr. chem.* Arturs Vīksna: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Recenzents pētnieks, *Dr. chem.* Jānis Ģībietis: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: _____ (datums)

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: _____ Ilze Gaile
(personiskais paraksts)

Darbs aizstāvēts maģistra gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

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

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