

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**ĶĪMISKO ELEMENTU SATURA IZVĒRTĒJUMS
MADONAS NOVADA ĀBOLOS**

BAKALaura DARBS

Autore: **Sanita Reinerte**

Studenta apliecības Nr.: sr12027

Darba vadītājs: Dr. ķīm., doc. V. Rudoviča

RĪGA

2015

ANOTĀCIJA

Ķīmisko elementu saturs izvērtējums Madonas novada ābolos. Reinerte S., zinātniskais vadītājs Dr. ķīm., doc. Rudoviča V. Bakalaura darbs, 39 lpp., 14 attēli, 8 tabulas, 28 literatūras avoti, 9 pielikumi, latviešu valodā.

Darbā veikta ķīmisko elementu kvantitatīvā analīze Madonas novadā ievāktajos ābolos. Izvērtēts elementu (Ca, K, Cu, Fe, Mg, P, Cd, Pb) saturs ābolos, atkarībā no paraugu ņemšanas vietas urbanizācijas. Elementu kvantitatīvā saturs analīze veikta izmantojot viļņu dispersijas rentgenfluorescences spektrometriju, liesmas un elektrotermālās atomabsorbcijas spektrometriju un liesmas fotometriju metodes.

PĀRTIKAS ANALĪZE, MAKRO- UN MIKROELEMENTI,
RENTGENFLUORESCENCE, ELEKTROTERMĀLĀ ATOMABSORBCIOMETRIJA,
LIESMAS ATOMABSORBCIOMETRIJA, LIESMAS FOTOMETRIJA

ABSTRACT

Evaluation of the content of chemical elements in Madona region apples. Reinerte S. scientific supervisor Dr. chem., doc. Rudoviča V. Bachelor's thesis, 39 pages, 14 figures, 8 tables, 28 literature references, 9 appendixes. In Latvian.

The quantitative analysis of chemical elements in Madona region apples has been studied in this work. Determined the content of (Ca, K, Cu, Fe, Mg, P, Cd, Pb) in apples, depending on the urbanization of sampling places. The quantitative analysis of elements was done using wavelength dispersive X – ray fluorescence spectrometry, flame and electrothermal atomic absorption spectrometry and flame photometry.

FOOD ANALYSIS, MACRO- AND MICROELEMENTS, X-RAY FLUORESCENCE, ELECTROTHERMAL ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY, FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY, FLAME PHOTOMETRY

SATURS

IEVADS	6
1.LITERATŪRAS APSKATS	8
1.1. Elementu saturs augsnē.....	8
1.2. Ķīmisko elementu saturs ābolos	8
1.2.1. Makroelementi	8
1.2.2. Toksiskie elementi.....	9
1.3. Paraugu ievākšana un sagatavošana ķīmiskām metodēm.....	10
1.4. Darbā izmantotās analīzes metodes	12
1.4.1. Viļņu dispersā rentgenstaru fluorescences spektrometrija - WD-XRF.....	12
1.4.2. Liesmas atomabsorbcijas spektrometrija - FAAS.....	14
1.4.3. Elektrotermālā atomabsorbcijas spektrometrija	16
1.4.4. Liesmas fotometrija.....	16
1.5. Izmantoto metožu salīdzinājums	17
2.EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	19
2.1. Izmantotā aparatūra un reaģenti.....	19
2.2. Paraugu ievākšana un uzglabāšana	20
2.3. Paraugu sagatavošana analīzēm.....	22
2.4. Paraugu ķīmiskā sastāva analīze ar WD-XRF analīzes metodi	23
2.5. Paraugu sagatavošana analīzēm ar ETAAS, FAAS un FP metodēm	24
2.6. Paraugu ķīmiskā sastāva analīze ar ETAAS analīzes metodi	25
2.7. Paraugu ķīmiskā sastāva analīze ar FAAS analīzes metodi.....	27
2.8. Paraugu ķīmiskā sastāva analīze ar FP analīzes metodi	29
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	30
SECINĀJUMI	36
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	37
PIELIKUMI.....	40

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

WD-XRF – viļņu dispersā rentgenfluorescences spektrometrija (*Wavelength Dispersive X – Ray Fluorescence*)

FAAS – liesmas atomabsorbcijas spektrometrija (*Flame Atomic Absorption Spectrometry*)

ETAAS - elektrotermālā atomabsorbcijas spektrometrija (*Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*)

FP – liesmas fotometrija (*Flame Photometry*)

IEVADS

Mūsdienu pārtikas ražošana, salīdzinot ar pagājušā gadsimta beigām, ir balstīta uz jaunām zināšanām par ķīmisko savienojumu ietekmi uz cilvēka organismu un vidi. Īpaša uzmanība tiek vērsta uz smago metālu saturu pārtikā un to bioakumulēšanās spēju cilvēku organismā. Plaši izmantotais tetraetilsvins degvielas oktānskaitļa uzlabošanai mūsdienās gandrīz visās valstīs ir aizstāts ar veselībai un videi mazāk kaitīgiem savienojumiem, kad tika atklāta svina negatīvā ietekme uz cilvēka fizioloģiskajiem procesiem organismā, tomēr, neskatoties uz to, agrākajos laikos sadegšanas procesos izdalītais svins vēl tagad atrodams ceļu tuvumā augošajos augos un augsnēs. Latvijā tiek pētīts Baltijas jūrā nozvejoto zivju un nomedīto un saimniecībās audzēto dzīvnieku gaļas ķīmiskais sastāvs, t.i., pārtikas produktiem, kuru sastāvā ir zivis vai gaļa, tiek regulāri veikti ķīmiskā sastāva kontroltesti. Pārtikas un veterinārais dienests jau vairākus gadus pēta un uzrauga kadmija saturu medījamo dzīvnieku gaļā, savukārt Pārtikas drošības, dzīvnieku veselības un vides zinātniskais institūts „BIOR” regulāri pārbauda kaitīgo metālisko elementu saturu Baltijas jūrā nozveidotajās zivīs (papildus citām analīzēm).

Ideja veikt pētījumu par kaitīgo elementu saturu ceļmalas ābeļu ābolos radās divu iemeslu ietekmē. Pirmkārt, sākot no 2010. gada, zinātniskajās datubāzēs parādījās pirmās publikācijas par smago metālu izplatību urbanizētu teritoriju florā, kas vienlaicīgi tika salīdzināts ar lauku teritorijās augošās floras ķīmisko sastāvu. Pētīti āboli, zemenes, mežrozū augļi, dažādas ogas. Atklājās, ka, lai arī lielākoties nelielas intensitātes metālisko elementu piesārņojums pastāv, radās dilemma, vai pārtika, kas ievākta šādos apstākļos, ir derīga lietošanai. Otrs iemesls – gar Latvijas ceļu malām no padomju laikiem sastādītās ābeles turpina dot ābolu ražu katru gadu. Nav skaidrības, kāda iemesla pēc tās vispār tika sastādītas, tomēr liela daļa izvairās no šo ābeļu ābolu lietošanas uzturā. Tomēr rudenos atsevišķas saimniecības ievāc šo ražu un pārdod augļu pārstādes uzņēmumiem – ieguves vieta parasti nodēvēta kā “piemājas dārzs”. Tātad potenciāli piesārņotie āboli var tikt izmantoti tālāku pārtikas produktu izveidē, parfimērijā un medikamentu izgatavošanā, kas, pēc iepriekš minēto publikāciju atklājumiem, var mazās devās saturēt smagos metālus, un, ilgstoši krājoties organismā, nevēlami ietekmēt veselību. Šis pētījums veikts, lai atbildētu uz jautājumu, cik nopietna ir piesārņojuma problēma gar ceļu malām augošajos augos Latvijā. Tika izvēlētas Madonas novadā esošās ceļmalas un salīdzinājumam – Madonas novadā augošu lauku māju ābeļdārzu āboli (lauku teritoriju paraugi).

Darba *mērķis* ir izvērtēt dažu ķīmisko elementu saturu ābolos, kuri ievākti lauku un šosejas tuvumā Madonas novadā, izmantojot dažādas kvantitatīvās analīzes metodes.

Darba *uzdevumi* šajā pētījumā ir sekojoši:

- noteikt mitruma saturu ābolos;
- kvantificēt makroelementu saturu ābolu mizā un mīkstumā ar WD-XRF analīzes metodi;
- veikt paraugu mineralizāciju, pielietojot mikroviļņu enerģijas mineralizatoru;
- kvantificēt ķīmisko elementu saturu ābolu mizā un mīkstumā ar ETAAS, FAAS un FP analīzes metodēm;
- salīdzināt iegūto elementu (Cd un Pb) masas daļu ābolos ar EK regulā norādītajām maksimāli pieļaujamām koncentrācijām svaigos augļos.

1.LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Elementu saturs augsnē

Elementu masas daļa augos lielā mērā ir atkarīga gan no augu spējas uzņemt dažādus elementus, gan augsnes fizikālķīmiskām īpašībām - organiskās vielas daudzuma, pH un augsnes mineraloģijas [1].

Augi no augsnes, ūdens un gaisa var uzņemt diezgan lielu daudzumu augšanai nepieciešamo uzturvielu. Augiem nepieciešami ne tikai (H, O, C) elementi, bet arī šādi elementi kā kālijs, fosfors, slāpekļis, kalcijs, magnijs, sērs, bors, varš, dzelzs, hlors, mangāns un cinks.

Vides piesārņojumu rada arī minerālmēsli, insekticīdi un fungicīdi, principiāli jebkāda veida pesticīdi, kas var saturēt elementus dažādu savienojumu veidā. To klātesamība var palielināt augus uzņemt noteiktus elementu savienojumus, tādējādi palielinot elementu masas daļu pārtikā lietojamās augu daļās [2].

Latvijā pārsvarā kā galvenā augsne ir jaukto mežu velēnpodzolētā augsne, kas elementu ziņā ir nabadzīga, satur daudz silīcija oksīda (smilts), bet maz derīgo minerālvielu. Madonas novadā augšējā augsnes horizonta sastāvs lielākoties sastāv no morēnas un smilts – pārsvarā tā ir trūdaina zeme. No vietām, kur tika ievākti pētnieciskajā darbā izmantotie paraugi, literatūrā [1] dots, ka Na, Ca, Mg procentuālais saturs uz 1kg augsnes ir sekojošs - Na – <0,007%, Ca - <0,04-0,27%, Mg - <0,08-0,29% [1]. Par videi un veselībai toksisko elementu (As, Cd, Pb) saturu šī reģiona augsnē literatūrā informācija atrasta netika.

1.2. Ķīmisko elementu saturs ābolos

1.2.1. Makroelementi

Ķīmisko elementu saturs ābolos mainās atkarībā no ābeles šķirnes, augšanas apstākļiem (klimate, urbanizācija), elementu savienojumu piesārņojuma, mēslojuma ietekmes, tādēļ makroelementu un mikroelementu saturam ābolos nav definētu vērtību [3].

Magnijs. Cilvēka organismā magniju izmanto enerģijas ražošanā, pilnvērtīgai nervu, muskuļaudu darbībai un ķīmisko reakciju norisei. Izmanto arī visās tauku, olbaltumvielu, ogļhidrātu vielmaiņas reakcijās. Dienas norma 310-360 mg [2]. Ābolos Mg saturs vidēji ir 6 mg/100 g svaiga augļa [2].

Fosfors. Cilvēka organismā kopā ar kalciju veido kaulaudus. Pielietojums pH regulēšanā, adenozintrifosfāta, adenožīndifosfāta un monofosfāta ražošanā, katalītisku reakciju īstenošanā olbaltumvielām. Dienas norma līdz 1000 mg [2]. Ābolos vidēji ir 12 mg/100 g svaiga augļa [2].

Kalcijs. Kaulaudus un zobus galvenais veidojošais elements, tiek izmantots arī sinapšu impulsu pārejas nodrošināšanai. Dienas norma 1000-1200 mg [2]. Ābolos vidēji 7 mg/100 g svaiga augļa [2].

Kālijs. Osmotiskā līdzsvara uzturētājs, sirds muskuļu darbības regulētājs. Dienas norma 3500 mg [2]. Ābolos vidēji 144 mg/100 g svaiga augļa [2].

Nātrijs. Kopā ar kāliju notrošina osmotisko līdzsvaru. Līdzīgi kalcijam, tiek izmantots arī sinapšu impulsu pārejas nodrošināšanai. Dažu fermentu aktivizētājs. Dienas norma 2400 mg [2]. Ābolos vidēji 3 mg/100 g svaiga augļa [2].

Dzelzs. Proporcionāli lielākā daļa uzņemtā dzelzs tiek izmantota kā hemoglobīnā skābekli saistošais elements. Dienas norma vīriešiem 8 mg, sievietēm līdz menopauzei – 15–18 mg [3]. Ābolos vidēji 480 µg/100 g svaiga augļa [2].

Cinks. Viens no svarīgākajiem mikroelementiem cilvēka organisma normālas darbības nodrošināšanai. Cinks tiek izmantots organisma saistaudu veidošanā, dzimumhormonu sintezē. Dienas norma 10-15 mg [3]. Ābolos vidēji 120 µg/100 g svaiga augļa [2].

Varš. Eritrocītus veidojošais elements. Daudzu fermentu darbības nodrošinātājs. Dienas norma 2 mg [3]. Ābolos vidēji 100 µg/100 g svaiga augļa [2].

1.2.2. Toksiskie elementi

Kadmiji. Uzskatāms par vienu no videi bīstamākajiem smago metālu pārstāvjiem. Kadmiji sastopams galvenokārt poilimetāliskajās rūdās kopā ar cinka, vara un svina savienojumiem. Pazīstamākie minerāli – grinokīts CdS un otavīts CdCO₃. Kopējais kadmija ražošanas apjoms pasaulē ir 21 000 tonna gadā [5].

Pārtikā kadmiji lielākoties nonāk gaisa piesārņojuma veidā, īpašs gadījums – tabakas dūmi. Neliela daļa augu un dzīvnieku spēj akumulēt kadmiju lielās koncentrācijās. Piem., Rīgas līča planktonā Cd koncentrācija var būt 250-830 µg/kg, līdakās līdz 210 µg/kg, cūku nierēs - līdz 2 µg/kg. Pētījumos atklāts, ka izmantojot dūņas no ūdens attīrīšanas iekārtām augsnes uzlabošanai, kadmija koncentrācija augos, kas aug šādā zemē, var sasniegt 1500 mg/kg – tas parāda, ka dūņas ir ļoti labs bioakumulators ūdens attīrīšanai no kadmija, bet tās nekādā gadījumā nevajadzētu izmantot kā mēslojumu augiem [5].

Pēc ASV Pārtikas un Zāļu dienesta (*U.S. Food and Drug Administration*) pētījumiem kadmija pieļaujamās devas ūdenī un pārtikā ir 0,005 mg Cd/kg/dienā un 0,01 mg Cd/kg dienā. Savukārt, pēc Eiropas Komisijas (EK) regulas Nr. 1881/2006 par konkrētu piesārņotāju maksimāli pieļaujamo koncentrāciju pārtikas produktos Cd koncentrācija augļos, piem., pētāmajos ābolos, nedrīkst pārsniegt 0,050 mg/kg uz svaigu masu. Pēc Pasaules Veselības organizācijas (*World Health Organization*) internacionālajiem pārtikas standartiem kadmija maksimāli pieļaujamā deva augļos nav definēta, bet dārzeņos – 0,05 mg/kg.

Svins. Dabā atrodams gan rūdas veidā – galenīts, svina sulfīds – gan kā piemaisījums magmatiskajos iežos. Svina savienojumiem ir pastiprināta spēja uzkrāties kaulaudos, aknās un nierēs. Šī iemesla dēļ rodas nervu un asinsrades sistēmas, kā arī gremošanas sistēmas traucējumi. Ilgstošā laika periodā svina ietekmē attīstās anēmija, aknu un smadzeņu bojājumi [5].

Pēc EK regulas Nr. 1881/2006 par konkrētu piesārņotāju maksimāli pieļaujamo koncentrāciju pārtikas produktos Pb koncentrācija augļos, piem., pētāmajos ābolos, nedrīkst pārsniegt 0,10 mg/kg uz svaigu masu. Internacionālajiem pārtikas standartiem svina maksimāli pieļaujamā deva sēkleņu augļos (t.s. ābolos) – 0,1 mg/kg.

Arsēns. Dabā sastopams piemaisījumu veidā faktiski visās sulfīdu rūdās, pazīstamākie minerāli – As_2S_3 , $FeAsS$.

Saindēšanās gadījumā raksturīgākie simptomi ir stiprs nelabums, caureja un vēdergrauzes, nervu sistēmas traucējumi. Citi simptomi ir matu izkrišana, aknu un nieru darbības traucējumi, sliktākos gadījumos – gangrēna. Arsēns ir atzīts kā kancerogēns elements [5].

EK regulā Nr. 1881/2006 par konkrētu piesārņotāju maksimāli pieļaujamo koncentrāciju pārtikas produktos As netiek atzīmēts kā kontrolējams elements. Internacionālajiem pārtikas standartiem arsēna ierobežojums dzeramajā ūdenī – 0,01 mg/L, augļiem un dārzeņiem – nav minēts.

1.3. Paraugu ievākšana un sagatavošana ķīmiskām metodēm

Paraugu ievākšana, apstrāde. Zinātniskajā rakstā [6] minēts, ka ābolu paraugu ievākšanai piemērotākais laiks parasti ir jūlijs-augusts vasaras šķirnēm un septembris-oktobris – rudens šķirnēm. Paraugu ievākšanai derīgie āboli jāplūc no koka zariem, vēlams, ne pārāk tuvu zemei – ap 1 m augstumā, vidējais paraugu kopējais svars no viena koka – 1-2 kg [6]. Paraugi nedrīkst būt netīri un pirms mitruma noteikšanas slapji, tādēļ, ja āboli ir putekļaini, jāmazgā dejonizētā ūdenī un jāžāvē gaisa plūsmā [7]. Līdz analīzēm paraugi jāuzglabā ledusskapī +4°C [7]. Ja paraugi netiek

analizēti uzreiz, bet pēc vairākiem mēnešiem, tos var sagriezt ar plastmasas nazi, ievietot polietilēna maisiņā un sasaldēt. Pirms analīžu veikšanas, paraugus atsaldē. Paraugus sadala, atdalot neēdamo daļu – serdi. Publikācijās [6; 7; 8] minēts, ka ēdamo daļu ieteicams sadalīt mīkstumā (mezokarpija) un miziņā (eksokarpija). Šādu atdalīšanu veic, jo mezokarpija elementu daudzums uz vienu vienību mēdz atšķirties no eksokarpijā esošās [6; 7; 8]. Paraugus žāvē aptuveni 60-70°C temperatūrā gaisa plūsmā vai žāvējamā skapī [5]. Augstākas temperatūras nav vēlamas, jo cukurus saturošiem produktiem temperatūrās tuvu vai lielākās par +100°C notiek minēto vielu karamelizēšanās, kas apgrūtina paraugu tālāku sagatavošanu un analīzi [4].

Paraugu sagatavošana elementu ķīmiskām analīzēm. Iedala destruktīvās – paraugu sagraujošās - un nedestruktīvās – paraugu nesagraujošās – metodēs [3; 4].

Ābolus nesagraujošo metožu gadījumā, izžāvē, homogenizē, sapresē tabletēs un elementu saturu kvantificē, izmantojot XRF analīzes metodes [3; 9; 10].

Paraugu sagraujošo metožu pamatā ir nepieciešama parauga, organisko savienojumu noārdīšana līdz elementu oksīdiem (pārpelnošana) vai elementu joniem (šķīdināšana skābēs). Zinātniskos rakstos ķīmisko elementu satura noteikšanai ābolos visvairāk aprakstīta ir mineralizācijas metode, izmantojot mikroviļņu enerģiju. Mineralizācijai nepieciešami aptuveni 0,5g sausa parauga, kuru šķīdina vai nu 65% slāpekļskābes šķīdumā, vai nu 65% slāpekļskābes un 30% ūdeņraža peroksīda maisījumā (tilpumattiecībā 3:1) [11 – 14]. Rakstā minēta arī metodika, mineralizācijai izmantojot slāpekļskābes un sālsskābes šķīdumus [15]. Paraugus skābju maisījumos laboratorijas temperatūrā iztur aptuveni 4 stundas [11], pēc tam veic mineralizāciju mikroviļņu krāsnī (atvērtā vai slēgtā sistēmā), temperatūrām variējot no +100 līdz +210°C [11 – 17]. Iegūtos šķīdumus atšķaida līdz 25 mL.

Sauso mineralizāciju šobrīd vairs tik plaši nepielieto ābolu paraugu mineralizācijā. Literatūrā ieteiktā paraugu mineralizācijas temperatūra mufelkrāsnī ir no 400 līdz 450°C, ilgums 8 stundas, parauga iesvars var būt liels, svārstīties no 5g līdz 100g. Pelnus šķīdina 6M HCl šķīdumā [11; 18].

Izvērtējot literatūru, pētnieciskajā darbā tiks izmantota gan paraugu nesagraujoša metode, gan paraugu sagraujoša metode – paraugu mineralizācija, izmantojot mikroviļņu enerģijas mineralizatoru.

Mineralizācijas pamatā mikroviļņu enerģijai ir būtiska loma. Šie viļņi ir elektromagnētiskā starojuma veids, kura viļņu garums noteikts diapazonā no 1 mm – 1 m. Mikroviļņu mineralizācijas iekārta sastāv no mikroviļņu krāsns, mikroviļņu ģeneratora, rotējoša mineralizācijas trauciņu turētāja un ventilācijas sistēmas. Trauciņi mineralizācijai parasti tiek gatavoti no teflona (vai cita

polimēra) materiāla, tiem ir jāiztur augsts spiediens (...<5000 kPa) un temperatūru (...<300 °C). Trauciņus, ievietojot turētājos rotorā, noslēdz ar vāciņiem, kam iestrādātas drošības atveres, kas nepieļauj pārmērīga spiediena rašanos trauciņā [19].

Mineralizācijas iekārtās mikroviļņu starojumu ģenerē magnetrons. Magnetrona radīto mikroviļņu starojuma frekvence ir ieregulēta uz 2,45 MHz, bet viļņu garums – 12,2 cm. Dažādi materiāli un vielas mikroviļņu starojumu absorbē dažādi - to nosaka ņemtā materiāla dielektriskās konstantes. Teflons, no kā lielākoties izgatavo mineralizācijas trauciņus, mikroviļņu starojumu praktiski neabsorbē, taču šķīdumi, kas atrodas šajos trauciņos to absorbē. Polāras vielas – ūdens, spirti u.c. - mikroviļņus absorbē un to dipoli rotācijas rezultātā mēģina pielāgoties elektriskajam laukam, kā rezultātā notiek šķīduma sasilšana [19].

Mikroviļņu mineralizācijas specifika:

- 1) Izmantotie trauki gatavoti no polimēriem, kuriem ir salīdzinoši maza iespēja saturēt kādus elementu savienojumu piemaisījumus, kas varētu difundēt, šķīst analizējamajā parauga šķīdumā.
- 2) Mikroviļņu mineralizācijas tehnikā izmanto slēgtu trauku sistēmu, līdz ar to samazinās iespēja, ka paraugu var piesārņot apkārtējā vidē esošie elementu savienojumi, piem., no gaisa.
- 3) Būtiski samazinās šķīdinātāja patēriņš, jo iztvaikošana ir apgrūtināta.
- 4) Galvenais faktors, kas mikroviļņu mineralizāciju padara par arvien plašāk izmantotu paraugu sagatavošanas metodi, ir salīdzinoši īsais paraugu sagatavošanas laiks un metodes automatizācijas iespējas [4; 19].

1.4. Darbā izmantotās analīzes metodes

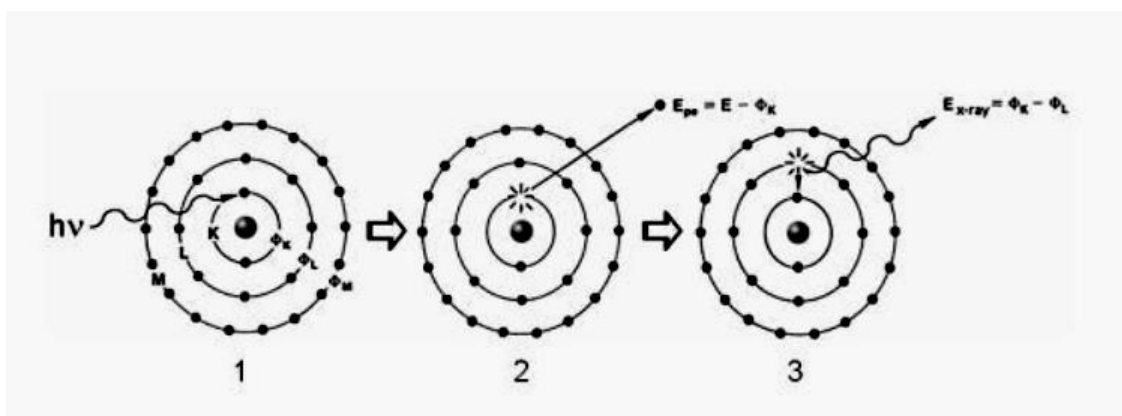
Pārtikas produktu analīzē visbiežāk izmantotās instrumentālās kvantitatīvās analīzes metodes ir sekojošas - liesmas fotometrija, atomabsorbciometriskās metodes (FAAS, ETAAS), fotometriskās metodes, hromatogrāfija un masspektrometrija [11 – 18; 20; 21]. Rentgenspektrometrijas jeb rentgenfluorescentās analīzes metodes pārtikas produktu analīzē lieto tādu produktu analīzei, kurus nav ieteicams pakļaut intensīvai ķīmiskai apstrādei [3; 9 – 10].

1.4.1. Viļņu dispersā rentgenstaru fluorescences spektrometrija - WD-XRF

Rentgenstaru fluorescentā analīze ir fizikāla ķīmiskās analīzes metode ķīmisko elementu kvalitatīvai un kvantitatīvai noteikšanai [22]. Ar šo metodi paraugu var analizēt tiešā veidā, bez

ievērojamas paraugu sagatavošanas. Rentgenstaru fluorescences spektrometrija ir daudzelementu analīzes metode [3].

Rentgenstaru fluorescences analīzes process balstās uz rentgenstaru viļņu mijiedarbību ar pētāmā elementa atomu elektroniem, konkrēti, elektronu pārejām starp dažādas enerģijas līmeņiem starojuma ietekmē. Pirmējā rentgenstarojuma ietekmē no atoma iekšējā enerģijas līmeņa tiek izsists elektrons. Izveidojas tukšums, kas tālāk tiek aizpildīts ar elektronu no augstāka enerģijas līmeņa. Šajā pārejā arī izdalās rentgenstarojums, taču jau ar mazāku enerģiju nekā pirmējais rentgenstarojums – to sauc par sekundāro starojumu. Sekundārais starojums ir tas starojums, ko izmanto nosakāmā elementa kvalitatīvai un kvantitatīvai analīzei. Katram ķīmiskajam elementam meklējamā elektronu pāreja ir citādā viļņa garumā, tāpēc noteiktais sekundārais starojums atšķiras katra ķīmiskā elementa gadījumā [22]. 1.1. attēlā shematiski attēlots sekundārā starojuma iegūšanas process.



1.1. att. Sekundārā rentgenstarojuma iegūšana parauga apstarošanas laikā [23]

Metodei diemžēl ir viens nopietns trūkums – nevar precīzi noteikt ķīmiskos elementus ar mazu atommasu. Galvenie iemesli, kāpēc nevar noteikt vieglos elementus (visus, kam kārtas skaitlis $Z < 14$, analizējot gaisa atmosfērā) ir paplašinātas līnijas, jo spektru veidošanā tiek izmantoti arī valences elektroni, un rentgenstarojuma viļņu garums, ko izstaro vieglie elementi, sasniedz tādu lielumu, ka zūd jēga vieglos elementus analizēt kvantitatīvi, jo notiek:

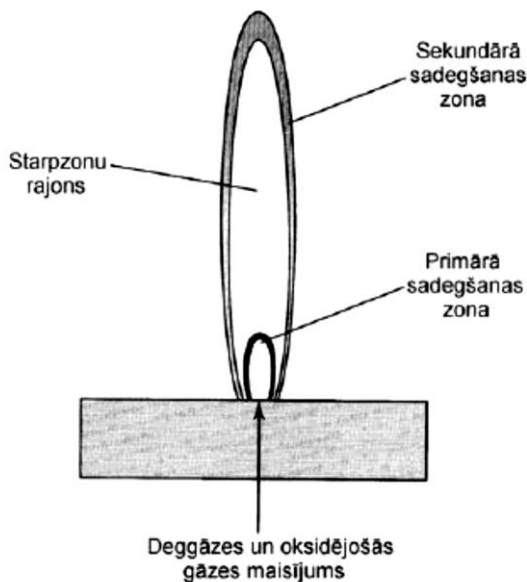
1) absorbcija gaisā - N_2 , O_2 u.c. molekulas. Šo problēmu pārsvarā atrisina, lietojot hēlija atmosfēru, lai gan labāka teorētiski būtu H_2 atmosfēra - diemžēl tas ir viegli uzliesmojošs;

2) berilija lodziņi, ko izmanto, lai atdalītu detektora kameru no parauga telpas aiztur lielāko daļu vieglo elementu starojuma [23].

1.4.2. Liesmas atomabsorbcijas spektrometrija - FAAS

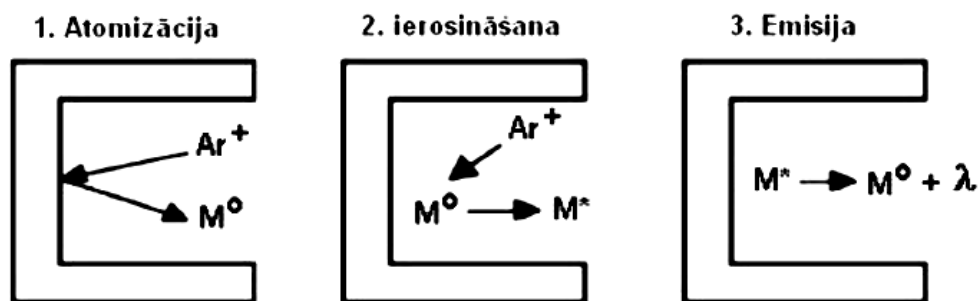
Atomabsorbcijas spektrometrija ir viena no visizplatītākajām analīzes metodēm testēšanas laboratorijās, jo tā ir relatīvi lēta un vienkārša ekspluatācijā. Atomabsorbciometrijā par analītisko signālu izmanto atomu līnījspektra rezonanses līniju, jo tās intensitāte ir proporcionāla nosakāmā elementa koncentrācijai [20].

Elementu atomtvaika iegūšanai atomizators ir liesma. Liesmu veidojošie elementi ir deggāze un oksidējošā gāze. Par deggāzi lielākoties izmanto acetilēnu C_2H_2 , savukārt kā oksidējošo gāzi – gaisu. Augstākā iespējamā liesmas temperatūra minētajam gāzu maisījumam (normālos apstākļos) - $2400\text{ }^\circ\text{C}$ [24]. Izšķīdināto paraugu ievada liesmā, lietojot izsmidzinātāju – plastmasas caurulīte parauga iesūkšanai kamerā un dozators aerosola iegūšanai. Primārajā sadegšanas zonā liesmā sākas parauga desolvatizācija jeb šķīdinātāja iztvaikošana. Pārpalikušās cietās daļiņas tālāk ievada liesmas telpas vidusdaļā. Šī ir liesmas karstākā daļā, kur atbilstoši norisinās cieto daļiņu iztvaicēšana un atomizācija. Galu galā atomi nonāk liesmas ārējā zonā, kas ir vēsākais apgabals liesmas zonā – šajā daļā parasti tad arī notiek paraugā esošā elementa koncentrācijas mērīšana. 1.2. attēlā parādīta degļa liesma un liesmas zonu novietojums tajā.



1.2. att. Liesmas zonas [24]

Atomabsorbcijas spektrometrijā atomizatora virzienā plūst dobā katoda lampas radītais starojums. Lampa sastāv no dobā katoda, kura dobums ir pārklāts ar nosakāmo elementu saturošu materiālu – lielākoties atbilstoša metāla pārklājums. Lampa ievietota stikla korpusā ar kvarca stikla lodziņu izejošajam ģenerētajam starojumam. Lampas ir pildītas ar neonu Ne vai argonu Ar [21].

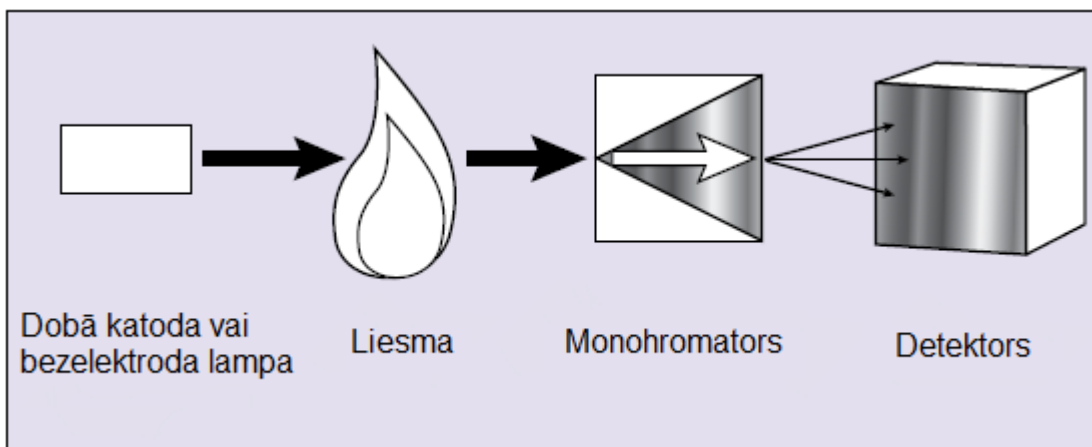


1.3. att. Starojuma veidošanās dobā katoda lampā [24]

Elementam raksturīgā starojuma veidošanās sastāv no vairākām daļām:

- 1) lampai pievadot noteiktu spriegumu un strāvas stiprumu, starp katodu un anodu sākas argona (vai neona) gāzes jonizēšanās.
- 2) nākamajā posmā argona/neona pozitīvajam jonam ar paātrinājumu triecoties pret negatīvo katoda materiālu elektriskā laukā, no materiāla atoma tiek izsists elektrons.
- 3) beidzamajā posmā ierosinātais metāla atoms atgriežas pamatstāvoklī – šīs pārejas laikā izdalās ar noteiktu viļņa garumu raksturīgais emisijas starojums katram elementam [25].

Iegūtais starojums no dobā katoda lampas plūst uz liesmu, kur daļa šī starojuma tiek absorbēta – absorbciju rada ierosinātie atomi no pētāmā parauga. Izmērītā absorbcija ir proporcionāla nosakāmā jona masas koncentrācijai analizējamajā paraugā [25]. Neabsorbētais starojums tiek novirzīts uz monohromatoru, kur tas nokļūst detektorā un tiek analizēts izmantojot speciālas datorprogrammas – katram aparātam ir sava iebūvēta datorsitēma šī uzdevuma izpildei [25]. Metodes noteikšanas robeža ir atkarīga no nosakāmā elementa.



1.4.att. Vienkāršota FAAS principiālā shēma

1.4.3. Elektrotermālā atomabsorbcijas spektrometrija

Elektrotermālajā atomabsorbcijas spektrometrijā darbības princips ir tāds pats kā aprakstīts FAAS metodē, tomēr atšķirībā no FAAS, paraugs atomizatorā tiek ievadīts tieši, kas šajā metodē ir augstvērtīga grafiņa caurulīte [25]. Pēc parauga ievadīšanas caurulītē notiek pakāpeniska tās karsēšana līdz paraugs atomizējas [26].

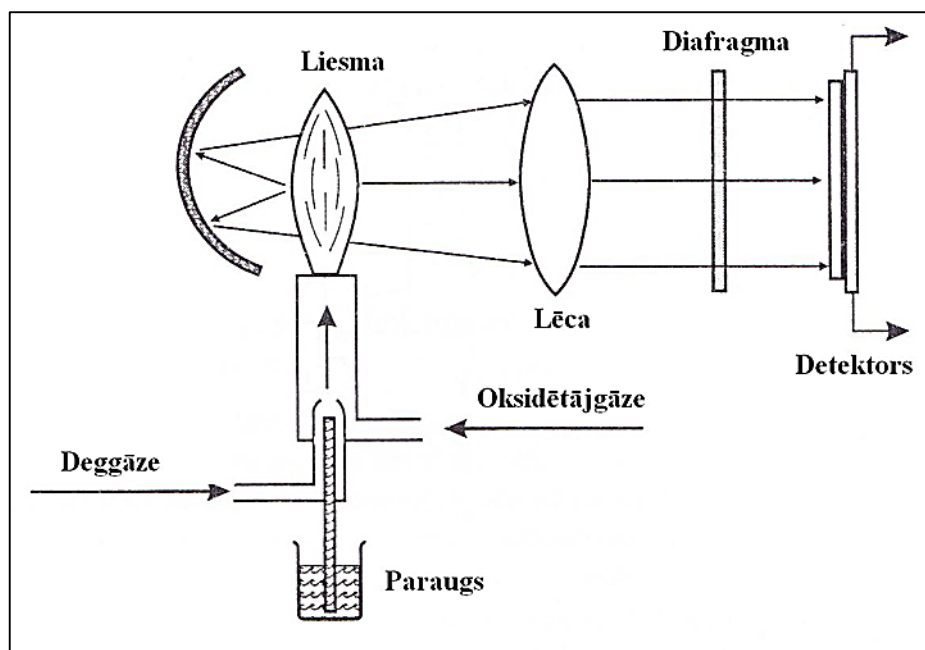
1.4. attēlā AAS principiālajā shēmā liesmas vietā ir grafiņa kivete.

1.4.4. Liesmas fotometrija

Liesmas fotometrija ir atomemisijas metode, kurā kā atomizatoru lieto liesmu. Paaugstinātā temperatūrā savienojums tiek atomizēts līdzīgi FAAS metodei, bet atšķirībā no tās atomi tiek arī ierosināti – tiem no orbītas izsit elektronu [27]. Ierosinātajiem atomiem no augstākās enerģijas atgriežoties pamatstāvoklī tiek izstarota enerģija. Izstarotās enerģijas intensitāte ir proporcionāli atkarīga no parauga koncentrācijas [27].

Analizējamo vielu aerosola veidā ievada liesmā, to izsmidzinot no šķīduma. Liesmā aerosola daļiņas tiek atomizētas un ierosinātas sinhroni. Pārmērīgi augstā temperatūrā paraugs var tikt jonizēts, radot kļūdu mērījumā. Ierosinātā stāvoklī atomi atrodas tikai ļoti īsu brīdi. Atomiem atgriežoties pamatstāvoklī, tiek izstaroti fotoni, kas ar spoguļu un lēcu sistēmu tiek koncentrēti virzītā, paralēlā staru kūlī. No iegūtās staru plūsmas ar monohromatoru – parasti filtrs vai difrakcijas režģis - nodala meklējamā elementa atpazīšanai izmantojamo spektra līniju, kas visbiežāk ir arī meklējamā elementa intensīvākā spektra līnija. Atdalītais gaismas stars nonāk detektorā, kur izmēra tā intensitāti.

Noteikto intensitāti izmanto analizējamās vielas koncentrācijas aprēķināšanā.



1.5. att. Liesmas fotometra shēma

Liesmas fotometrija visplašāk tiek lietota sārņu un sārņzemju – I un II grupas metālu - identificēšanai, kam ir nepieciešama maza ierosināšanas enerģija [26]. Metode ir salīdzinoši vienkārša un ātra, taču mazāk jutīga kā FAAS.

1.5. Izmantoto metožu salīdzinājums

Darbā tiek izmantotas 4 kvantitatīvās elementu noteikšanas metodes – viļņu dispersā rentgenstaru fluorescences spektrometrija (WD-XRF) makroelementu noteikšanai, liesmas un elektrotermālās atomabsorbcijas spektrometrija (makro- un mikroelementu noteikšanai) un liesmas fotometrija (K un Na kvantificēšanai) [28].

1.1. tabulā apkopotas WD – XRF, FAAS, ETAAS un FP metožu priekšrocības un trūkumi.

Instrumentālo analīžu metožu salīdzinājums

Parametrs	WD – XRF	FAAS	ETAAS	FP
Multielementu analīzes metode	Jā	Nē	Nē	Nē
Noteikšanas robeža	~ 1 mg/kg	~ 1 mg/kg	~ 1 µg/kg	~ 1 mg/kg
Nosakāmo elementu skaits vienā analīzes reizē	~ 30	1	1	1
Automatizēšanas iespējas paraugu ievadīšanai	Jā (autosampleris)	Nē	Jā (autosampleris)	Nē
Paraugu sagraujoša metode	Nē	Jā	Jā	Jā
Analīzes laiks	1 – 30 min/30 elem.	10 – 14 s/elem.	5 – 6 min/elem.	~ 30s/elem.
Aparatūras uzturēšanas izmaksas	Vidējas	Zemas	Vidējas	Zemas
Mazu tilpumu paraugu analīze	-	Nē	Jā	Nē
Industrijā pieejamo iekārtu tips – stacionārs vai pārnēsājams	Stacionārs (lab.); Pārnēsājams (lauka analīzes)	Stacionārs	Stacionārs	Stacionārs

2.EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Izmantotā aparatūra un reaģenti

- analītiskie svāri Precisa XB 220A (maksimālā masa = 220 g, precizitāte $\pm 0,0001$ g);
- ūdens attīrīšanas sistēma ultratīram ūdenim MILLIPORE Simplicity SIMS60000 (0,5 L/min pie 18,2 M Ω /cm pretestības (25°C), rezervuārs – 2 L);
- rentgenfluorescences spektrometrs Bruker S8 TIGER (maksimālā jauda 4 kW, rentgenlampas anoda materiāls Rh, kolimatora maska – 34 mm, 0,2 mm biezs Cu filtrs primārā rentgenstarojuma atdalīšanai);
- liesmas atomabsorbciometrs PerkinElmer AAnalyst 200 (deggāze – acetilēns (plūsmas ātrums – 2,5 L/min, tīrības pakāpe 99,6%, izplatītājs AGA), oksidētājgāze – gaiss (plūsmas ātrums – 10,0 L/min); degļa garums – 10 cm, dobā katoda lampa, parauga šķīduma plūsma – 7 mL/min);
- elektrotermālais atomabsorbciometrs PerkinElmer AAnalyst 600 (gāze – argons (plūsmas ātrums – 250 mL/min, tīrības pakāpe 99,999%, izplatītājs AGA), atomizators – grafiņa kive, dobā katoda lampa, Zēmana fona korekcija, parauga tilpums analīzei 20 μ L);
- liesmas fotometrs Jenway PFP 7 (deggāze – propāns (spiediens – 0,025-0,038 kg/cm², tīrības pakāpe 99,5%, izplatītājs AGA), oksidētājgāze – gaiss (spiediens – 1-2 kg/cm²), parauga šķīduma plūsma – 4 mL/min);
- mikroviļņu enerģijas mineralizācijas iekārta MILESTONE START E (jauda – 1200 W, temperatūras kontrole (temperatūras sensors 1 trauciņa kontrolei), rotators 10 traukiem, $t_{\max} = 260$ °C);
- 100 mL augsta spiediena izturīgi teflona traučiņi (maksimālais spiediens = 100 bar un temperatūra = 260 °C, minimālais nepieciešamais šķīduma tilpums 8 mL);
- mikropipete Eppendorf Research 5000 (500 – 5000 μ L $\pm \leq 5,0$ μ L);
- mikropipete Rainin Pipet-Lite (20 – 200 μ L $\pm \leq 0,25$ μ L);
- saldētava ZANNUSI ZFC321W
- žāvējamais skapis Memmert, $t_{\max} = 220$ °C
- sverglāzes;
- 15, 50 mL polipropilēna mēģenes;
- 100 mL mērkolbas (2.klase);
- 50 mL mērkolbas (2.klase);

- 10 mL mērpipetes (2.klase);
 - 5 mL Mora pipete (2.klase);
 - plastmasas nazis;
 - Petri trauks;
 - ahāta piesta un miezeris;
 - konc. HNO₃, 65% (Suprapur, Merck; R: 8, 35; S: 1/2, 23, 26, 36, 45);
 - H₂O₂, 30% (Suprapur, Merck; R: 5, 8, 20/22, 35; S: 1/2, 17, 26, 28, 36/37/39, 45);
 - K standartšķīdums (KNO₃ + H₂O) $\gamma = 1000$ mg/L (Merck; 1001±2 mg/L; R: 36/38; S: 26);
 - Ca standartšķīdums (Ca(NO₃)₂ + HNO₃ 0,5 mol/L) $\gamma = 1000$ mg/L (Merck; 1000±2 mg/L; R: 36/38; S: 26);
 - Cd standartšķīdums (Cd(NO₃)₂ + HNO₃ 0,5 mol/L) $\gamma = 1000$ mg/L (Merck; 1001±2 mg/L; R: 20/21/22, 36/38, 45, 51/53; S: 26, 36/37, 45, 53, 60/61);
 - Cu standartšķīdums (Cu(NO₃)₂ + HNO₃ 0,5 mol/L) $\gamma = 1000$ mg/L (Merck; 1001±2 mg/L; R: 36/38-52/53; S: 61);
 - Fe standartšķīdums (Fe(NO₃)₃ + HNO₃ 0,5 mol/L) $\gamma = 1000$ mg/L (Merck; 999±2 mg/L; R: 36/38; S: 26-37);
 - Mg standartšķīdums (Mg(NO₃)₂ + HNO₃ 0,5 mol/L) $\gamma = 1000$ mg/L (Merck; 1000±2 mg/L; R: 36/38; S: 26);
 - Pb standartšķīdums (Pb(NO₃)₂ + HNO₃ 0,5 mol/L) $\gamma = 1000$ mg/L (Scharlau; 1000±5 mg/L; R: 61-20/22-33-51/53-62; S: 53-36/37-45-61);
 - Matricas modifikators Pb: NH₄H₂PO₄ + Mg(NO₃)₂;
 - Matricas modifikators Cd: NH₄H₂PO₄ + Mg(NO₃)₂.
- Riska un drošības frāžu atšifrējums ir dots 1. pielikumā.

2.2. Paraugu ievākšana un uzglabāšana

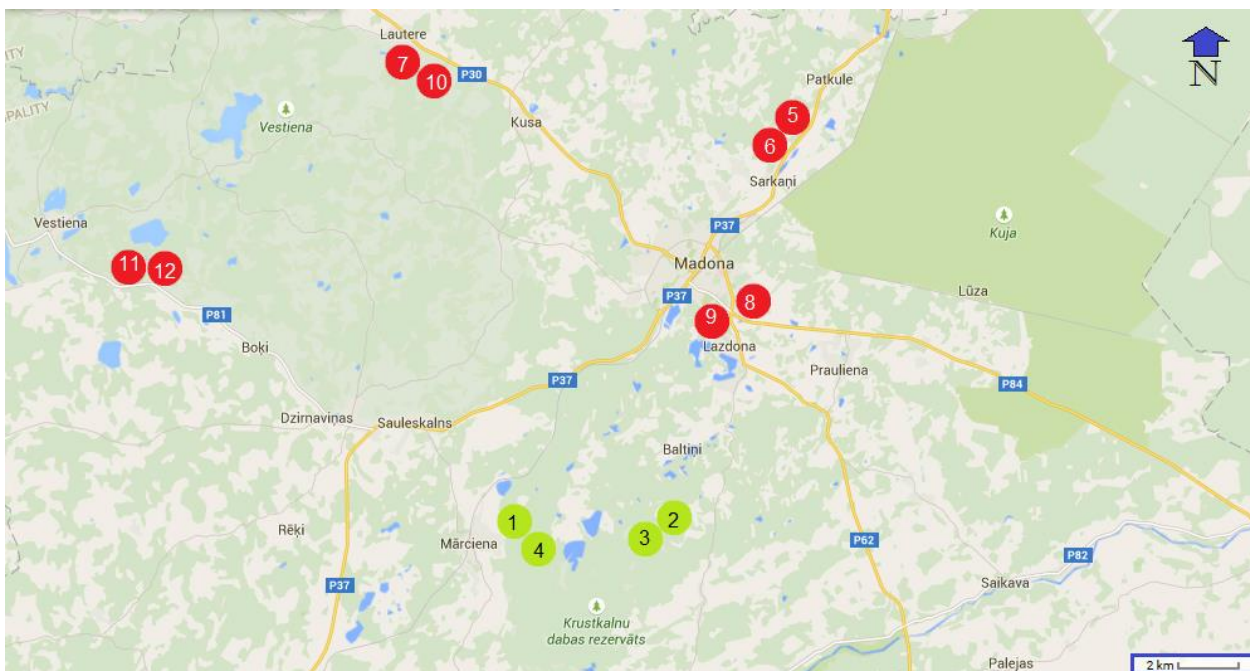
Ābolu paraugus ievāca laika posmā no 2014. gada augusta līdz oktobrim no dažādām Madonas novada vietām. Pētījumam ievāktie paraugi ir dažādi agrie rudens ābeļu āboli (ievākti 2014. gada augusta beigās), no vasaras ābelēm – neviens ābols. Āboli tika ievākti no ābelēm, kuras aug tiešā autoceļu tuvumā un no lauku māju dārziem, kuri atrodas tālu no šosejas. Katrs paraugs tika paņemts kā svaigi augļi (āboli) no koka zariem, kuri auga vidēji 1 m augstumā no zemes virsmas. Tie tika nomazgāti dejonizētā ūdenī, nosusināti, iepakoti polietilēna maisiņos pēc svara vidēji 2kg, un sasaldēti saldētavā, kur glabājās līdz ķīmiskām analīzēm mīnus 6°C temperatūrā [3].

Katrs paraugs tika apzīmēts ar savu kodu (skat. 2.1. tabula), tabulā norādīta ievākšanas vieta un ievākšanas datums. Ar „m” apzīmēti ābola mīkstuma paraugi, ar „z” – mizas paraugi.

2.1.tabula

Paraugu ievākšanas vietas un laiks

Parauga apzīmējums	Parauga ņemšanas vieta un ievākšanas datums
1m	lauku mājas “Avenes”, 24.08.2014.
1z	lauku mājas “Avenes”, 24.08.2014.
2m	lauku mājas “Siliņi”, 24.08.2014.
2z	lauku mājas “Siliņi”, 24.08.2014.
3m	lauku mājas “Siliņi”, 24.08.2014.
3z	lauku mājas “Siliņi”, 24.08.2014.
4m	lauku mājas “Avenes”, 24.08.2014.
4z	lauku mājas “Avenes”, 24.08.2014.
5m	ābele 1 m no šosejas “Madona-Cesvaine”, 24.08.2014.
5z	ābele 1 m no šosejas “Madona-Cesvaine”, 24.08.2014.
6m	ābele 1 m no šosejas “Madona-Cesvaine”, 24.08.2014.
6z	ābele 1 m no šosejas “Madona-Cesvaine”, 24.08.2014.
7m	ābele 1,5 m no šosejas “Vecpiebalga-Madona”, 24.08.2014.
7z	ābele 1,5 m no šosejas “Vecpiebalga-Madona”, 24.08.2014.
8m	ābele 1 m no šosejas “Madona-Lazdona”, 24.08.2014.
8z	ābele 1 m no šosejas “Madona-Lazdona”, 24.08.2014.
9m	ābele 2 m no šosejas “Madona-Lazdona”, 24.08.2014.
9z	ābele 2 m no šosejas “Madona-Lazdona”, 24.08.2014.
10m	ābele 1,5 m no šosejas “Vecpiebalga-Madona”, 24.08.2014.
10z	ābele 1,5 m no šosejas “Vecpiebalga-Madona”, 24.08.2014.
11m	ābele 2 m no šosejas “Ērgļi-Madona”, 24.08.2014.
11z	ābele 2 m no šosejas “Ērgļi-Madona”, 24.08.2014.
12m	ābele 1 m no šosejas “Ērgļi-Madona”, 24.08.2014.
12z	ābele 1 m no šosejas “Ērgļi-Madona”, 24.08.2014.



2.1.att. Paraugu ievākšanas vietu ģeogrāfiskais attēlojums

2.3. Paraugu sagatavošana analizēm

Pēc atsaldēšanas ābolus ar plastmasas nazi sagrieza 4 daļās, atdalīja serdi, atdalīja miziņu no mīkstuma. Miziņu un mīkstumu atsevišķi ievietoja sverglāzēs.

Paraugus ievietoja žāvēšanas skapī, kam tika ieregulēta nemainīga temperatūra $+70,0^{\circ}\text{C}$ – šajā temperatūrā paraugus žāvēja vidēji 4 – 7 diennaktis, līdz konstantam svaram [3]. Žāvēšanas periods tika paildzināts par 3 diennaktīm salīdzinot ar literatūrā žāvēšanai paredzēto ilgumu [3]. Parauga mitrumu aprēķināja pēc formulas (2.1).

(2.1)

$$\text{Mitrums}\% = \frac{|m_{\text{trauks}+\text{mitrs par.}} - m_{\text{trauks}+\text{sauss par.}}|}{(m_{\text{trauks}+\text{mitrs par.}} - m_{\text{trauks}})} \times 100$$

Iegūtie rezultāti apkopoti 2.2. tabulā.

Mitruma saturs ābolu mizā un mīkstumā (%)

P.nr.	sverglāzes masa, g	sverglāzes + mitra parauga masa, g	sverglāzes + sausa parauga masa, g	sausnes masa, g	parauga mitrums, %
1m	11,6740	39,2188	16,1719	4,4979	83,67
1z	11,6603	30,6286	15,6262	3,9659	79,09
2m	11,7086	45,1085	16,2125	4,5039	86,52
2z	11,7123	34,1964	15,4637	3,7514	83,32
3m	11,7107	48,0795	15,6682	3,9575	89,12
3z	11,6789	31,2700	14,9347	3,2558	83,38
4m	11,6357	43,5031	16,1245	4,4888	85,91
4z	11,6890	29,5845	15,0819	3,3929	81,04
5m	11,6303	45,1559	15,8486	4,2183	87,42
5z	11,7192	30,9220	15,0117	3,2925	82,85
6m	11,6738	39,8997	15,1877	3,5139	87,55
6z	11,6588	26,8883	14,5562	2,8974	80,98
7m	11,6739	38,9333	14,9047	3,2308	88,15
7z	11,6602	29,8001	15,3732	3,7130	79,53
8m	11,7085	44,4023	16,7974	5,0889	84,43
8z	11,7122	31,3427	15,8791	4,1669	78,77
9m	11,7106	45,6629	16,6176	4,9070	85,55
9z	11,6788	28,9963	15,0290	3,3502	80,65
10m	11,6356	41,2176	17,3562	5,7206	80,66
10z	11,6889	24,3817	16,4481	4,7592	62,50
11m	11,6302	53,9997	17,1694	5,5392	86,93
11z	11,7191	29,8673	15,3790	3,6599	79,83
12m	11,6737	39,9837	15,3969	3,7232	86,85
12z	11,6587	27,5228	14,7735	3,1148	80,37

Izzāvētie paraugi tika saberzti ar ahāta piestu un miezeri, sahomogenizēti un iepakoti plastikāta maisiņos. Paraugi tika uzglabāti eksikatorā līdz ķīmisko analīžu veikšanai [3; 4].

2.4. Paraugu ķīmiskā sastāva analīze ar WD-XRF analīzes metodi

Izzāvētie paraugi tika analizēti ar rentgenfluorescences spektrometru Bruker S8 TIGER. Katru izzāvēto paraugu ievietoja kapsulā ar 4 μm biezu polipropilēna filmu (TF-240 FLUXANA), izlīdzināja un ievietoja analīzes blokā. Metode – Full Analysis-He 28 mm jeb pilna analīze hēlija atmosfērā ar parauga diametru 28 mm, vienas analīzes ilgums vidēji 6-7 min.

Elementa masas daļa tika aprēķināta pēc (2.2) formulas:

(2.2)

$$w_{elem} = \frac{w_{oks} \times M_{elem} \times z}{M_{oks}}$$

kur w_{elem} – elementa masas daļa % paraugā; w_{oks} – oksīda masas daļa, %; M_{elem} – elementa molmasa, g/mol; M_{oks} – oksīda molmasa, g/mol; z – indekss pie elementa oksīda formulā.

Aprēķina piemērs: $w(Mg_{1m}) = (0,08 \% * 24,305 \text{ g/mol} * 1) / 40,3044 \text{ g/mol} = 0,05 \%$

2.pielikuma tabulā ir apkopoti nomērītie elementu oksīdu masas daļu dati.

Masas daļas aprēķins svaigos ābolos, izmantojot aprēķinātās elementu masas daļas, ir sekojošs:

(2.3)

$$w = \frac{x_{\%} \times 10000}{\left(\frac{100\%}{\%_{sauss}}\right)}$$

kur w – masas daļa svaigā ābolā, mg/kg; $x_{\%}$ - elementa masas daļa sausā paraugā, %; 100% – svaiga parauga masas daļa, %; $\%_{sauss}$ – sausa parauga masas daļa, %.

Aprēķina piemērs: $w(Mg_{1m}) = (0,05\% * 10000) / (100 / 16,33) = 79 \text{ mg/kg}$

Rezultāti ir apkopoti 3.1. tabulā.

2.5. Paraugu sagatavošana analīzēm ar ETAAS, FAAS un FP metodēm

Uz analītiskajiem svāriem nosvēra 0,5g izžāvētā parauga masas, ar precizitāti $\pm 0,0001 \text{ g}$. Katru paraugu šķīdināja 6 mL 65% HNO_3 un 2 mL 30% H_2O_2 šķīdumos slapjās mineralizācijas trauciņos. Pirms mineralizācijas pagatavotos šķīdumus izturēja 4 h laboratorijas temperatūrā un pēc tam tie tika pakļauti mikroviļņu enerģijai mineralizācijas iekārtā.

Darbā tika izvēlēts režīms, kur 40 minūšu laikā notika pakāpeniska šķīduma uzsildīšana līdz $+125^\circ\text{C}$, un pie sasniegtās temperatūras parauga mineralizāciju veica 40 minūtes. Iegūtie dzidrie, bezkrāsainie šķīdumi tika atšķaidīti polipropilēna mērcilindros līdz 25 mL atzīmei ar dejonizētu ūdeni, iepriekš veicot kvantitatīvu šķīduma pārnesei no mineralizācijas trauciņiem. Iegūtajos šķīdumos noteica Mg, Ca, Cu, Fe masas koncentrāciju, izmantojot FAAS metodi., Cd un Pb masas koncentrāciju ar ETAAS analīzes metodi, bet K masas koncentrāciju – ar FP metodi.

2.6. Paraugu ķīmiskā sastāva analīze ar ETAAS analīzes metodi

Vadoties pēc PerkinElmer AAnalyst 600 iekārtas rokasgrāmatā norādītiem mērīšanas datiem, Pb, Cd masas koncentrācijas noteikšanai šķīdumos sagatavoja sekojošus standartšķīdumus kalibrēšanas grafiku konstruēšanai – Pb gadījumā 25 µg/L un Cd – 5 µg/L. Piemēram, Pb noteikšanai no svina(II) standartšķīduma ar koncentrāciju $\gamma_{Pb}=1000$ mg/L ar mikropipeti iemērīja 100 µL šķīduma un atšķaidīja ar dejonizētu ūdeni līdz 10 mL atzīmei polipropilēna mēģenē. No iegūtā šķīduma ($\gamma_{Pb}=10000$ µg/L) ar mikropipeti iemērīja 25 µL un atšķaidīja ar dejonizētu ūdeni līdz 10 mL atzīmei jaunā polipropilēna mēģenē, iegūstot šķīduma masas koncentrāciju – 25 µg/L. Pēc līdzīgi principa pagatavoja arī Cd masas koncentrācijas šķīdumu (5 µg/L).

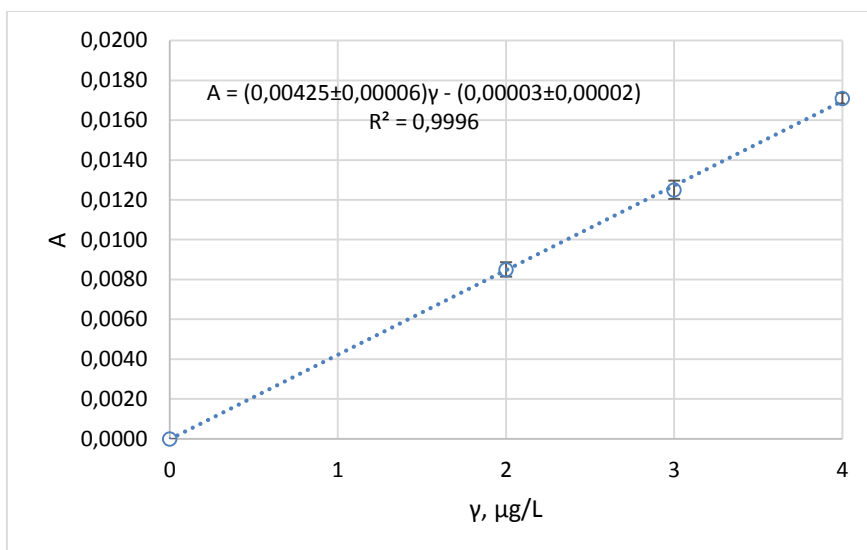
Kalibrēšanu veica ar automātisko kalibrēšanas šķīduma atšķaidīšanas sistēmu. Katram elementam iestatīja rokasgrāmatā norādīto viļņa garuma un grafiņa kivetes karsēšanas temperatūras parametrus, kuri redzami 2.3. tabulā.

2.3. tabula

Iestatītie parametri datorprogrammā nosakāmo elementu mērīšanai ar ETAAS analīzes metodi

Elem.	λ , nm	Spraugas platums, nm	T(pirolīze), °C	T(atom.), °C	Matricas modifikators
Cd	228,8	0,7	700	1400	0,05 mg $NH_4H_2PO_4$ + 0,003 mg $Mg(NO_3)_2$
Pb	283,3	0,7	850	1700	0,050 mg $NH_4H_2PO_4$ + 0,003 mg $Mg(NO_3)_2$

2.2. attēlā attēlots Cd kalibrēšanas grafiks.



2.2.att. Kalibrēšanas grafiks Cd(II) jonu noteikšanai ar ETAAS analīzes metodi.
Atkārtojumu skaits n=3.

Pb(II) jonu noteikšanai kalibrēšanas grafika korelācijas koeficients bija $R^2 = 0,9990$, taisnes vienādojums $A = (0,00266 \pm 0,00005)\gamma - (0,0008 \pm 0,0007)$. Pb(II) jonu masas koncentrāciju sērija kalibrēšanai bija – 0; 5; 10; 15; 20; 25 μg/L.

No iegūtiem kalibrēšanas grafiku vienādojumiem, ETAAS sistēmas datorprogrammā tika izskaitļotas elementu masas koncentrācijas vērtības šķīdumu paraugos.

Iegūtos rezultātus Pb un Cd masas koncentrācijām skatīt 3. un 4. pielikumā.

Masas daļas aprēķins paraugā:

(2.4)

$$w\left(\frac{\mu\text{g}}{\text{kg}}\right) = \frac{\gamma_p \times V_p}{m_p} \times \left(\frac{100\% - \text{Mitrums}}{100\%}\right) \times 1000$$

kur w – elementa masas daļa svaigā paraugā, μg/kg; γ_p – elementa masas koncentrācija mineralizētajā paraugā, μg/L; V_p – mineralizētā parauga tilpums, L; m_p – izžāvēta ābola masa mineralizētajā paraugā, g; 100% – svaiga parauga masas daļa, %; Mitrums – parauga mitrums, %; 1000 – pārejai no μg/g uz μg/kg.

$$\begin{aligned} \text{Aprēķina piemērs: } w(\text{Cd}_{1m}) &= ((0,140 \mu\text{g/L} * 0,026 \text{ L}) / 0,5400 \text{ g}) * ((100 - 83,67) / 100) * 1000 = \\ &= 1,1 \mu\text{g/kg} \end{aligned}$$

Rezultāti ir apkopoti 3.2.tabulā.

2.7. Paraugu ķīmiskā sastāva analīze ar FAAS analīzes metodi

Visi sākotnējie standartšķīdumi bija ar masas koncentrāciju 1000 mg/L, ar Mora pipeti iemērot 5 mL šķīduma 100 mL mērkolbā, ieguva starpšķīdumus ar masas koncentrāciju 50 mg/L, kurus izmantoja kalibrēšanas šķīdumu iegūšanai. Izmantotie tilpumi un iegūtās koncentrācijas dotas 2.4. tabulā.

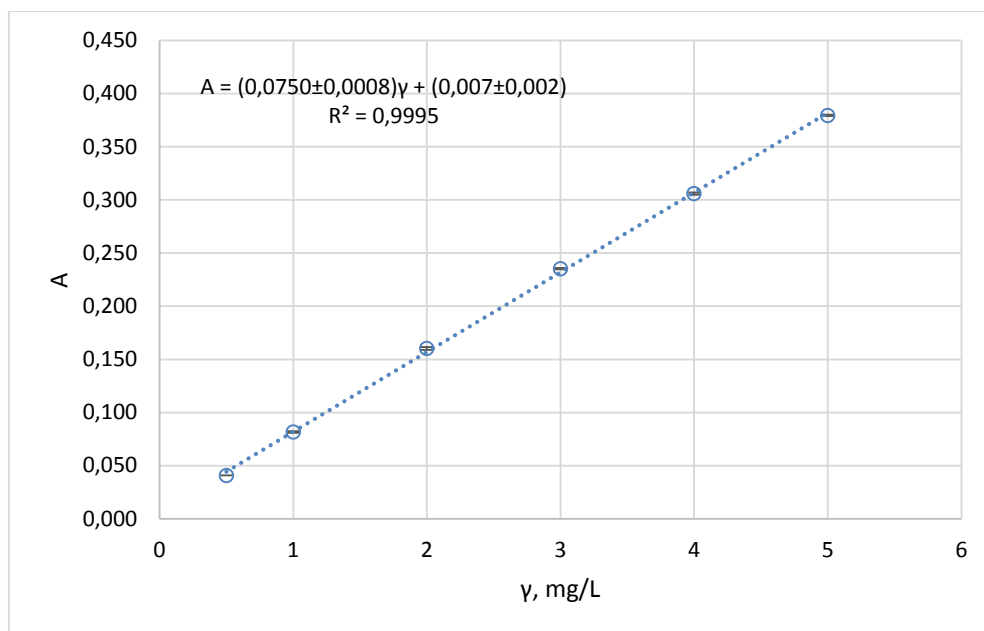
2.4. tabula

Kalibrēšanas grafiku šķīdumu pagatavošanai vajadzīgie standartšķīduma tilpumi

Elem.	γ (mg/L)	Vst., mL	Elem.	γ (mg/L)	Vst., mL
Ca	1	2	Cu	0,5	1
	5	10		1	2
	8	16		2	4
	10	20		3	6
	25	50		4	8
	30	60		5	10
Fe	0,5	1	Mg		
	1	2		0,2	0,4
	3	6		0,5	1
	4	8		1	2
	6	12		1,5	3
	8	16			

Iegūtajiem šķīdumiem ar FAAS noteica absorbciju, pie katram elementam raksturīgā viļņa garuma. Uzzīmēja kalibrēšanas grafikus un izskaitļoja R^2 koeficientu un taisnes vienādojumu. Iestatījumi un rezultāti redzami 2.5. tabulā.

Cu(II) jonu kalibrēšanas grafiks attēlots 2.3. attēlā.



2.3.att. Kalibrēšanas grafiks Cu (II) jonu noteikšanai ar FAAS analīzes metodi. Atkārtojumu skaits n=3.

2.5.tabula

Ar FAAS noteikto elementu viļņa garums un korelācijas koeficienti

Elem.	λ, nm	R ²	Taisnes vienādojums
Ca	422,7	0,990	$A = (0,041 \pm 0,002)\gamma + (0,10 \pm 0,03)$
Cu	324,8	0,9995	$A = (0,0750 \pm 0,0008)\gamma + (0,007 \pm 0,002)$
Fe	248,3	0,998	$A = (0,043 \pm 0,001)\gamma + (0,007 \pm 0,005)$
Mg	285,2	0,995	$A = (0,75 \pm 0,04)\gamma + (0,04 \pm 0,03)$

No iegūtiem kalibrēšanas grafiku vienādojumiem, FAAS sistēmas datorprogrammā tika izskaitļotas elementu masas koncentrācijas vērtības šķīdumu paraugos. Iegūtās vērtības Ca, Fe, Cu un Mg masas koncentrācijām skatīt 4., 5., 6. un 7. pielikumā.

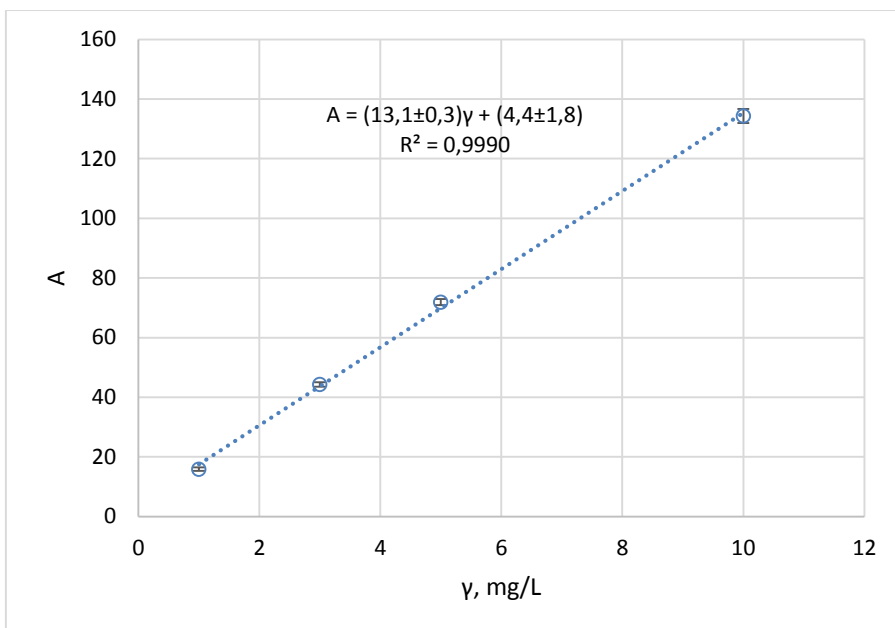
Masas daļas aprēķins kā (2.4) formulā (iegūst mg/kg).

$$\text{Aprēķina piemērs: } w(\text{Ca}_{1m}) = ((8,731 \text{ mg/L} * 0,026 \text{ L}) / 0,5400 \text{ g}) * ((100 - 83,67) / 100) * 1000 = 68 \text{ mg/kg}$$

Rezultāti apkopoti 3.2.tabulā.

2.8. Paraugu ķīmiskā sastāva analīze ar FP analīzes metodi

No standartšķīduma pagatavoja kalibrēšanas grafikam nepieciešamos šķīdumus, uzņēma kalibrēšanas līknes. K(I) jonu masas koncentrāciju sērija kalibrēšanai bija – 1; 3; 5; 10 mg/L ($\lambda = 767 \text{ nm}$).



2.4.att. Kalibrēšanas grafiks K(I) jonu noteikšanai ar FP analīzes metodi.

Masas koncentrācijas aprēķins:

(2.5)

$$\gamma \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \left(\frac{\text{intensitāte} - b}{a} \right) \times \text{atšķaidījuma pakāpe}$$

kur γ – elementa masas koncentrācija mineralizētajā paraugā, mg/L; intensitāte – no kalibrēšanas grafika y lielums; b – no kalibrēšanas grafika brīvais loceklis; a – no kalibrēšanas grafika skaitlis pie x (c);

Aprēķina piemērs: $\gamma(K_{1m}) = ((65,1 - 4,4)/13,1) * 50 = 232 \text{ mg/L}$

8. pielikumā norādītas izmērītās intensitātes vērtības, atšķaidījums, masas koncentrācijas.

Masas daļas aprēķins kā (2.4) formulā (iegūst mg/kg).

Aprēķina piemērs: $w(K_{1m}) = ((232 \text{ mg/L} * 0,026 \text{ L}) / 0,5400 \text{ g}) * ((100 - 83,67) / 100) * 1000 = 1822 \text{ mg/kg}$

Rezultāti apkopoti 3.2.tabulā.

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Ievāktie paraugi no 12 Madonas reģiona vietām analīzes procesā tika sadalīti eksokarpijā (mizā) un mezokarpijā (mīkstumā). To tika nolemts darīt tāpēc, ka šāda prakse ir arī līdzīgos pētījumos ar mērķi iegūt reālajai situācijai atbilstošākus rezultātus [6, 7, 9 – 17].

Pēc 2.2. tabulas datiem noteiktais vidējais mitruma daudzums ir $(83 \pm 5)\%$, tas ir tuvs skaitlis literatūrā dotajām vidējām vērtībām (83 - 85%) [2]. Ķīmiskām analīzēm paraugi tika žāvēti, lai iegūt pēc iespējas homogēnāku un reprezentatīvāku parauga daļu analīzēm. Lai varētu salīdzināt ar literatūras datiem, rezultātu sadaļā tie tika pārrēķināti uz svaigo masu (pēc 2.4 formulas).

Iegūtās elementu masas daļas vērtības ābolu mizā un mīkstumā ar WD-XRF analīzes metodi apkopotas 3.1. tabulā, bet ar ETAAS, FAAS un FP metodēm – 3.2. tabulā.

WD-XRF metode tika izvēlēta tāpēc, ka paraugu sagatavošana ir salīdzinoši vienkārša. Dažās publikācijās tika minēts, ka XRF metodi izmanto monitoringa vajadzībām, ķīmisko elementu satura kvantificēšanai augļos [9, 10]. Mērījumu rezultāti parādīja, ka konkrētos analīzes mērīšanas apstākļos var tikt noteikti šādi elementi – K, Ca, Mg, P.

Diemžēl augsnes ķīmiskais sastāvs katrā paraugu ņemšanas vietā netika noteikts, bet ņemot vērā, ka tā ir morēna, augsnes ķīmiskajam pamatsastāvam nevajadzētu mainīties, bet skābums gan var mainīties un attiecīgi elementu biopieejamībai augā arī. Iegūtos rezultātus var izvērtēt šādi – tie ir vienas kārtas robežās, svārstās Mg no 47 līdz 129 mg/kg; K 854 – 2037 mg/kg; Ca 43 – 104 mg/kg; P 57 – 168 mg/kg. Ir vērojama tendence, ka mizā ir vairāk šo ķīmisko elementu satura nekā ābola mīkstumā, kas atbilst arī citu zinātnieku pētījumos publicētiem datiem par elementu izplatību ābola daļās [6; 9; 14; 18]. Līdzīga tendence vērojama arī ar FAAS analīzes metodi – elementu daudzums Ca, K, Cu, Mg gadījumā ābolu mizās ir lielāks nekā ābola mīkstumā.

Iegūtie rezultāti ir savstarpēji sakrītoši ar literatūrā norādītām vērtībām - Mg - 6 mg/100 g svaiga augļa, P - 12 mg/100 g svaiga augļa, Ca - 7 mg/100 g svaiga augļa, K - 144 mg/100 g svaiga augļa, Cu - 100 µg/100 g svaiga augļa [2].

Elementu masas daļa svaiga ābola daļās mg/kg, noteikts ar WD-XRF

Ievākšanas vieta	Ābola daļa	Mg mg/kg	K mg/kg	Ca mg/kg	P mg/kg
Lauki, "Siliņi"	mīkstums	65	1430	70	96
	miza	66	1494	85	109
Lauki, "Avenes"	mīkstums	63	885	74	61
	miza	65	974	95	87
Šoseja, "Madona-Cesvaine"	mīkstums	57	1133	49	57
	miza	71	2037	71	103
Šoseja, "Madona-Lazdona"	mīkstums	55	854	43	62
	miza	92	1544	87	98
Šoseja, "Ērgļi-Madona"	mīkstums	63	1475	47	77
	miza	66	1876	64	109
Šoseja, "Vecpiebalga-Madona"	mīkstums	47	1141	68	93
	miza	129	1880	104	168

Elementu masas daļa svaiga ābola daļās mg/kg ($\mu\text{g/kg}$), noteikts ar FAAS, FP, ETAAS, ar standartnovirzēm $\pm\Delta$

Ievākšanas vieta	Ābola daļa	Ca mg/kg	Cu mg/kg	Mg mg/kg	Fe mg/kg	K mg/kg	Cd $\mu\text{g/kg}$	Pb $\mu\text{g/kg}$
Lauki, "Siliņi"	mīkstums	57 \pm 16	0,8 \pm 0,1	57 \pm 8	1,7 \pm 0,6	1646 \pm 249	1,0 \pm 0,2	1,5 \pm 0,1
	miza	109 \pm 14	1,0 \pm 0,7	89 \pm 11	1,7 \pm 0,2	2056 \pm 22	1,2 \pm 0,9	1,5 \pm 0,2
Lauki, "Avenes"	mīkstums	72 \pm 2	0,8 \pm 0,2	46 \pm 16	2,4 \pm 0,2	1267 \pm 407	0,6 \pm 0	1,1 \pm 0,2
	miza	138 \pm 6	1,5 \pm 0,2	60 \pm 18	2,8 \pm 0,2	1357 \pm 332	0,7 \pm 0	0,7 \pm 0,6
Šoseja, "Madona-Cesvaine"	mīkstums	51 \pm 6	0,8 \pm 0,1	44 \pm 10	1,1 \pm 0,1	1196 \pm 372	2,6 \pm 0,2	2,5 \pm 0,6
	miza	57 \pm 5	1,4 \pm 0,2	60 \pm 14	1,1 \pm 0,7	1620 \pm 406	4,5 \pm 0,4	3,8 \pm 0,2
Šoseja, "Madona-Lazdona"	mīkstums	56 \pm 3	2,0 \pm 0,1	56 \pm 4	1,4 \pm 0,8	1159 \pm 163	2,7 \pm 0,9	2,9 \pm 0,1
	miza	76 \pm 5	1,3 \pm 0,2	60 \pm 14	2,2 \pm 0,7	1788 \pm 406	3,4 \pm 0,4	4,0 \pm 0,2
Šoseja, "Ērgļi-Madona"	mīkstums	26 \pm 1	0,3 \pm 0,2	47 \pm 1	-	1394 \pm 56	4,5 \pm 0,3	3,1 \pm 0,2
	miza	101 \pm 18	1,1 \pm 0,6	81 \pm 6	2,9 \pm 0,3	1981 \pm 201	4,7 \pm 0,1	4,3 \pm 0,3
Šoseja, "Vecpiebalga-Madona"	mīkstums	71 \pm 6	1,1 \pm 0,8	60 \pm 21	1,6 \pm 0,1	1599 \pm 93	3,2 \pm 0,7	2,9 \pm 0,7
	miza	99 \pm 12	1,8 \pm 0,4	97 \pm 4	0,8 \pm 0,7	2237 \pm 291	2,7 \pm 0,9	2,4 \pm 0,1

"-" - meklējamā elementa daudzums zemāks par salīdzināšanas šķīdumā esošo daudzumu.

3.2. tabulā redzams, ka dzelzs saturs ābolu daļās ir vienas kārtas robežās, svārstās no 0,8 līdz 2,9 mg/kg. Iegūtās vērtības ir zemākas nekā literatūrā norādītais 4,8 mg/kg lielums. To varētu skaidrot augsnes fizikālķīmisko īpašību dēļ, iespējams arī ābolu šķirnes dēļ. Vara saturs svārstās robežās no 0,3 līdz 2,0 mg/kg, literatūrā norādītā vērtība ir 1,0 mg/kg. Varam secināt, ka iegūtie rezultāti ir sakrītoši.

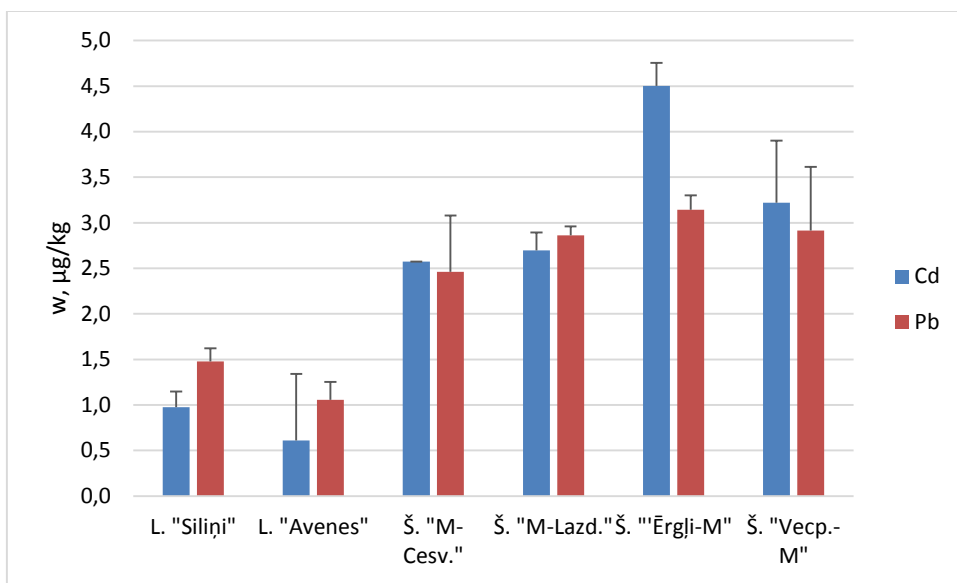
Pēc aprakstītās paraugu sagatavošanas (2.3. nodaļa), ar FAAS analīzes metodi nebija iespējams kvantificēt Zn masas koncentrāciju šķīdumos, bet ar FP - Na. Šajā gadījumā veicot turpmākos pētījumus, vajadzēs vai nu sagatavot jaunus paraugus ar lielāku iesvaru, vai jāmēra ar analīzes metodi ar daudz zemāku cinka noteikšanas robežu, piem., induktīvi saistītās plazmas masspektrometriju.

Tādi elementi kā Ca, K, Mg, Fe, P un Cu ir vitāli nepieciešami cilvēka organisma funkcionēšanai, un šie elementi pētījuma rezultātā ir atrasti pietiekmi lielā daudzumā ābolos no visām paraugu ņemšanas vietām. Visu elementu masas daļas ir normas robežās. Atšķirības starp rezultātiem atkarībā no parauga ņemšanas vietas var izskaidrot ar augsnes ģeokīmisko īpašību izmaiņām.

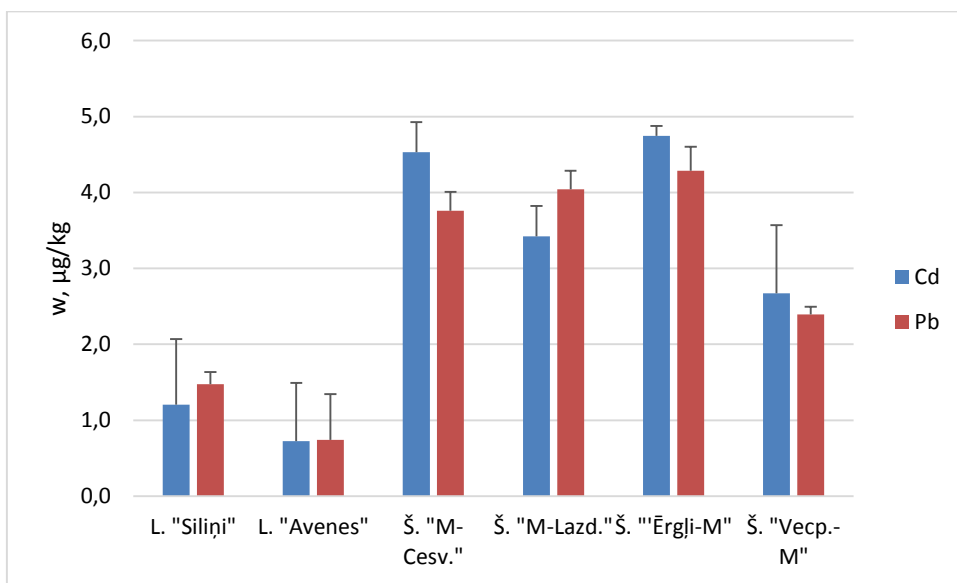
Pēc EK regulas Nr. 1881/2006 prasībām augļos par konkrētu piesārņotāju maksimāli pieļaujamo koncentrāciju pārtikas produktos ir nepieciešams noteikt tādus elementus kā Pb un Cd. 3.1. attēlā parādīts paraugu salīdzinājums starp mezokarpiju, bet 3.2. attēlā – starp eksokarpiju attiecībā uz Pb un Cd saturu.

No šoseju tuvumā ievāktajiem paraugiem ir vērojama tendence svina un kadmija masas daļas palielināšanās ceļa posmā „Ērgļi - Madona”. Šajā ceļa posmā, pa šo ceļu vidējā satiksmes intensitāte ir augstāka.

Lauku rajonos gan kadmija, gan svina koncentrācija ir salīdzinoši mazāka, vidēji 2 – 4 reizes. Iegūtie rezultāti parāda, ka gan kadmija, gan svina daudzums ābolu mizā ir lielāks nekā mīkstumā.



3.1.att. Pb un Cd satura savstarpējais salīdzinājums ābolu mīkstuma paraugos



3.2.att. Pb un Cd satura savstarpējais salīdzinājums ābolu mizu paraugos

Svina maksimāli pieļaujamā koncentrācija - 100 µg/kg, kadmija – 50 µg/kg (pēc EK regulas Nr. 1881/2006) - pārtikas produktos nav pārsniegta nevienā no paraugiem. Masas daļas attēlotas svaigiem āboliem. Pb saturs ir vidēji 2,6 µg/kg, Cd – 2,7 µg/kg.

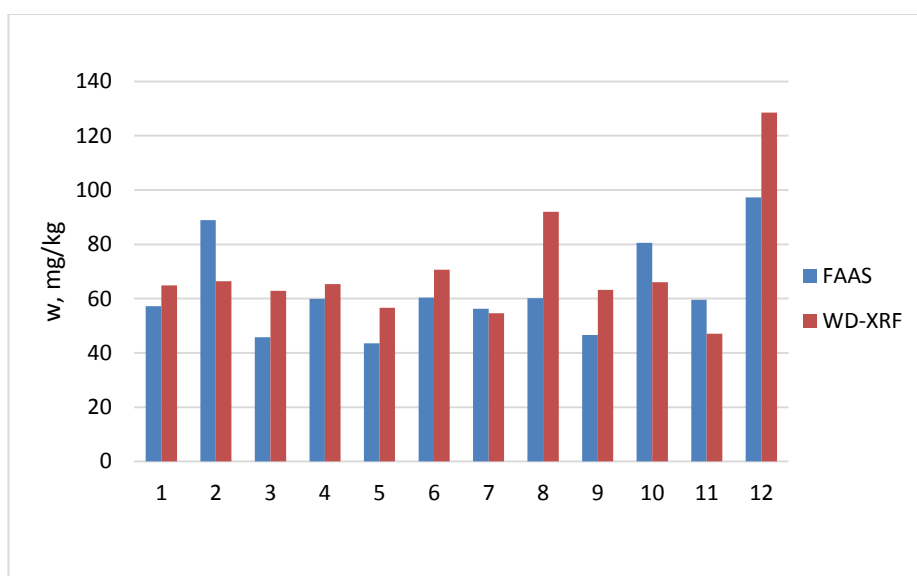
Arsēns arī ir viens no elementiem (papildus Pb, Cd, Hg un Cu), kuru nepieciešams noteikt LR MK noteikumos par pārtikas piesārņojumu – maks. 0,2 mg/kg (200 µg/kg) svaiga augļa. Tika mēģināts ar ETAAS analīzes metodi kvantificēt arī arsēna masas koncentrāciju šķīdumos.

Diemžēl, izvēlētā paraugu sagatavošanas metode ir jāpilnveido, šajā gadījumā ņemot lielāku iesvara svaru.

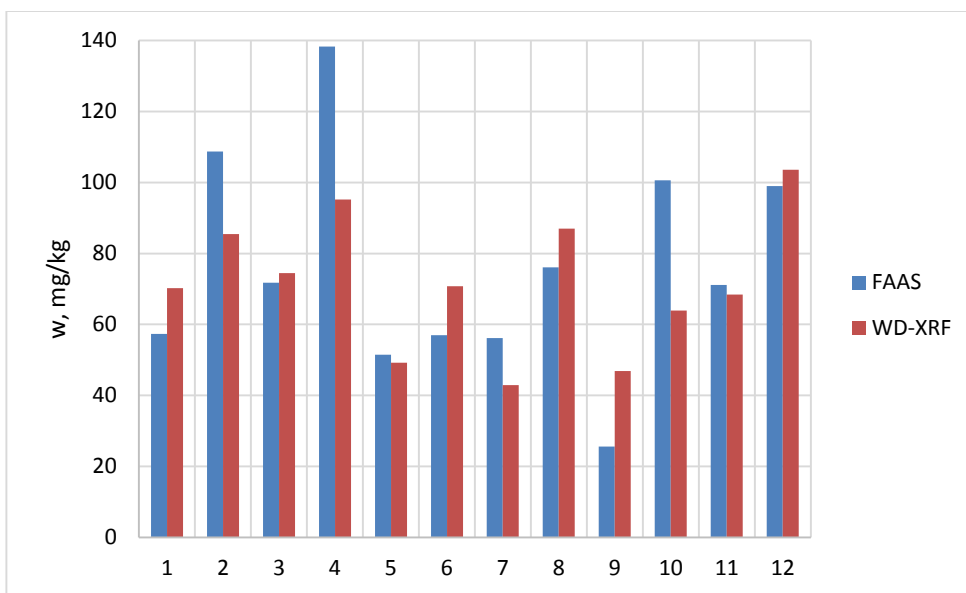
Kā viens no šī pētījuma uzdevumiem bija savstarpēji salīdzināt datus, kas iegūti ar WD-XRF, FAAS un FP analīzes metodēm.

Salīdzinot ar WD-XRF un FAAS/FP metodēm noteikto elementu (Mg, Ca, K) daudzumu redzams, ka rezultāti atšķiras. WD-XRF metodē iegūtie mērījumu dati ir tuvu noteikšanas robežai, līdz ar to rūpīgi jāpārdomā paraugu sagatavošana un jāizvērtē analīzes mērīšanas, skaitļošanas iespējas.

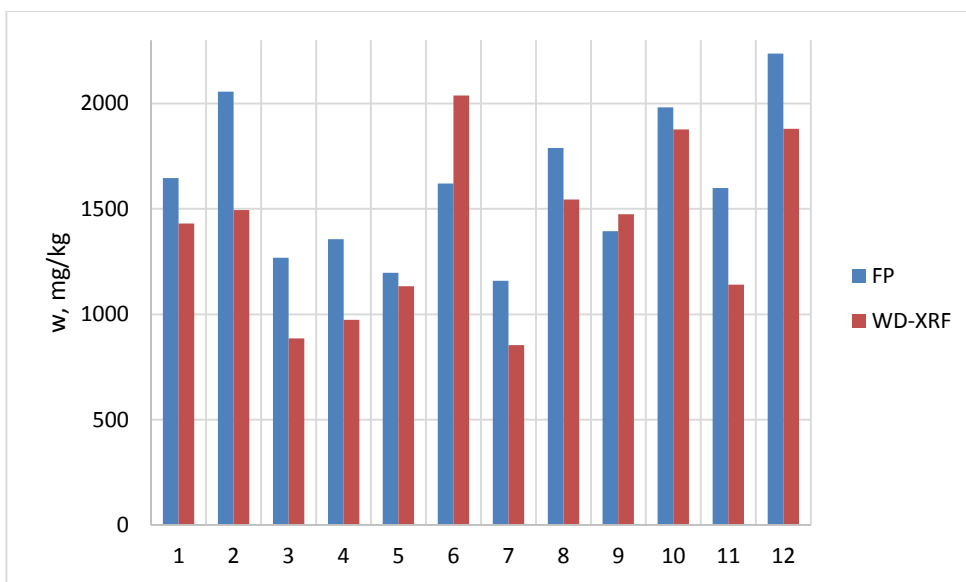
Diagrammās 3.3., 3.4., 3.5. attēlots 3.1. un 3.2. tabulu datu salīdzinājums.



3.3.att. Magnija daudzuma (mg/kg) salīdzinājums starp FAAS un WD-XRF metodēm



3.4.att. Kalcija daudzuma (mg/kg) salīdzinājums starp FAAS un WD-XRF metodēm



3.5.att. Kālija daudzuma (mg/kg) salīdzinājums starp FP un WD-XRF metodēm

Veicot turpmākos pētījumus, liela vērība ir jāpievērš paraugu ievākšanas vietu izpētei – augsnes ķīmiskajam sastāvam, lai varētu spriest par elementu savienojumu biopieejamību augsne – augs izpētē. Rūpīga vērība jāpievērš arī paraugu sagatavošanas metodoloģijai.

SECINĀJUMI

1. Vidējais summārais makroelementu (Ca, Mg, K, P, Fe, Cu) saturs ābolos ir savstarpēji sakrītošs ar literatūrā norādītām vērtībām ~ 170 mg/100g augļa masas.
2. Makroelementu (Ca, Mg, K, P, Fe, Cu) saturs ābolos nav atkarīgs vai ābeles aug urbanizētā vai lauku apvidū, bet no augsnes ģeokīmiskajām īpašībām. Vislielākais makroelementu daudzums ābolos tika noteikts ceļmalā ceļa posmā Ērgļi - Madona, viszemākais – lauku māju „Aveņu” apvidū.
3. Nevienā paraugā nav pārsniegts kaitīgo elementu (As, Cd, Pb) maksimāli pieļaujamais daudzums. Augstākie iegūtie rādījumi konstatēti Madonas – Cesvaines un Ērgļu – Madonas šoseju apgabalos.
4. No ceļu malām ievāktos ābolus ikdienā nav vēlams iekļaut uzturā, jo salīdzinot ar laukos ievāktajiem āboliem, kaitīgo elementu saturs ir vidēji 2 – 6 reizes augstāks, un ilgtermiņa patēriņš radīs veselības problēmas.
5. Ābola mizā gan kaitīgo, gan cilvēka organismam derīgo elementu saturs vidēji ir augstāks nekā ābola mīkstumā. Ja rodas nepieciešamība uzturā lietot ceļmalās augošu ābeļu ābolus, mizu vēlams atdalīt un lietot tikai šādu ābolu mīkstumu.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

Grāmata bez redaktora:

1. Riņķis, G. *Makroelementu un mikroelementu noteikšana*; Latvijas Valsts izdevniecība: Rīga, 1964; 54 lpp.
2. Baltess, V. *Pārtikas ķīmija*; LU akadēmiskais apgāds: Rīga, 1998; 478 lpp.
4. Matiseks, R.; Šnēpels, F. M.; Šteinere, G. *Pārtikas analītiskā ķīmija*, LU akadēmiskais apgāds: Rīga, 1998; 456 lpp.
5. Kļaviņš, M.; Zaļoksnis, J. *Ekotoksikoloģija*, LU akadēmiskais apgāds: Rīga, 2005; 357. lpp.
18. Nollet, L. M. L. *Handbook of Food Analysis: Residues and other food component analysis*. CRC Press, 2004; 1488 p.
20. Jansons, E. *Analītiskās ķīmijas teorētiskie pamati*, LU akadēmiskais apgāds: Rīga, 2006; 307 lpp.
21. Jansons, E.; Vīksna, A. *Optiskās un elektroķīmiskās analīzes metodes*, LU akadēmiskais apgāds: Rīga, 2002; 88 lpp.
27. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Fifth Edition. Saunders College Publishing: Fort Worth, 1997; 894 p.
28. Jansons, E.; Putniņš, I. *Analītiskās ķīmijas praktikums*, Zvaigzne: Rīga, 1968; 203 lpp.

Grāmata ar redaktoru:

8. Kebekkus, B.B. *Sample preparation techniques in analytical chemistry. Vol. 162. Preparation of Samples for Metal Analysis*. Edited by Mitra S. Wiley&Sons: Hoboken, 2003; 435 p.
22. Havrilla, G. J. *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. X – Ray Fluorescence spectrometry*. Edited by Settle F. A. Prentice Hall PTR: Upper Saddle River, 1997; 994 p.
23. Van Grieken, R. E.; Markowicz, A. A. *Handbook of X-Ray spectrometry*. Marcel Dekker: New York, 2002; 985 p.
24. Broekaert, J. A. C. *Analytical atomic spectroscopy with flames and plasmas*. Wiley – VCH: Weinheim, 2002; 375 p.

25. Sneddon, J. *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. Atomic Absorption Spectrometry*. Edited by Settle F. A. Prentice Hall PTR: Upper Saddle River, 1997; 994 p.

26. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Principles of Instrumental Analysis*. Thomson Brooks/Cole: Belmont, 2007; 1038 p.

19. Reynolds, C. M. *Engineering aspects of metal – waste management. Microwave Digestion Procedures for Characterizing Metal Contaminated Soils: Applications, Limitations and Projected Capabilities*. Edited by Iskandar I.K., Selim H. M. Lewis Publishers: Chelsea, 1992; 167 p.

Disertācijas, maģistru darbi, bakalauru darbi, kursa darbi:

3. Kipkemboi, C. B. Determination of selected essential elements in traditional vegetables, medicinal plants, fruits and conventionally grown vegetables in Koibatek, Kenya. Dissertation. School of Pure and Applied Sciences of Kenyatta University, Kakamega, 2009.

Zinātniskās publikācijas:

6. Cindric, I.J.; Krizman, I.; Zeiner, M.; Kampic, Š.; Medunic, G.; Stinger, G. ICP-AES determination of minor- and major elements in apples after microwave assisted digestion. *Food Chemistry* **2012**, *135*, 2675-2680.

7. Özcan, M.M.; Harmanyaka, M.; Gezgin, S. Mineral and heavy metal contents of the outer and inner tissues of commonly used fruits. *Environmental Monitoring and Assessment* **2012**, *184* (1), 313 – 320.

9. Ali, M.; Choudhury, T.R.; Hossain, B.; Ali M.P. Determination of traces of molybdenum and lead in foods by x-ray fluorescence spectrometry. *SpringerPlus* **2014**, *243* (3), 333-341

10. Oliveira, A. L.; Almeida, E.; Silva, F.B.R.; Filho, V.F.N. Elemental contents in exotic Brazilian tropical fruits evaluated by energy dispersive X-ray fluorescence. *Scientia Agricola* **2006**, *63* (1), 82-84.

11. Todea, D. A.; Cadar, O.; Simedru, D.; Roman, C.; Tanaselia, C.; Suatean, I.; Naghiu, A. Determination of Major-to-Trace Minerals and Polyphenols in Different Apple Cultivars. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca* **2014**, *42* (2), 523 - 529

12. Horsley, R.; Gökbel, H.; Özcan, M. M.; Harmanyaka, M.; Simsek, S. Monitoring of Element Contents of Three Different Apple (*Malus* Spp.) Varieties in an Apple Tree. *Journal of Food and Nutrition Research* **2014**, 127 – 129
13. Skordas, K.; Papastergiou, G.; Filippidis, A. Major and trace element contents in apples from a cultivated area of central Greece. *Environmental Monitoring and Assessment* **2013**, 185, 8465-8471
14. Nour, V.; Trandafir, I.; Ionica, M. E.; Compositional Characteristics of Fruits of several Apple (*Malus domestica* Borkh.) Cultivars. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca* **2010**, 38 (3), 228 – 233
15. Hamurcu, M.; Özcan, M. M.; Dursun, N.; Gezgin, S. Mineral and heavy metal levels of some fruits grown at the roadsides. *Food Chemistry* **2010**, 48 (6), 1767-1770
16. Sembratowicz, I.; Rusinek, E.; Ognik, K. Contents of Nitrates (III) and (V), Lead and Cadmium in Select Domestic Fruits. *Polish J. of Environ. Stud.* **2010**, 19 (1), 161-165
17. Jackson, B. P.; Liba, A.; Nelson, J. Advantages of reaction cell ICP-MS on doubly charged interferences for arsenic and selenium analysis in foods. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2014**, 28, 1283 – 1287

PIELIKUMI

1.pielikums

Riska un drošības frāžu atšifrējums

- R:5** – karsēšana var izraisīt sprādzienu;
- R:8** – saskaroties ar degošu materiālu, var izraisīt ugunsgrēku;
- R:20/22** – bīstams ieelpojot un norijot;
- R:33** – vairākfaktoru bīstamība;
- R:35** – rada smagus apdegumus;
- R:36/38** – kairina acis un elpošanas sistēmu;
- R:45** – kancerogēns;
- R:51/53** – toksisks un kaitīgs ūdens vides organismiem;
- R:52/53:** - kaitīgs un var radīt nopietnu kaitējumu ūdens vides organismiem;
- R:61** – var kaitēt nedzimušam auglim;
- R:62** – iespējams neauglības risks.
-
- S:1/2** – glabāt noslēgtā iepakojumā un no bērniem drošā vietā;
- S:17** – sargāt no viegli uzliesmojošiem materiāliem;
- S:23** – Izvairīties no gāzes vai dūmu, vai tvaiku, vai aerosolu ieelpošanas;
- S:26** – ja nonācis saskarē ar acīm, nekavējoties skalot ar lielu daudzumu ūdens un meklēt medicīnisko palīdzību;
- S:28** – saskarsmes gadījumā ar ādu, mazgāt lielā daudzumā ... (ražotāja norādījumi);
- S:36** – lietot piemērotu aizsargapģērbu;
- S:36/37/39** – Izmantot piemērotu aizsargapģērbu, aizsargcimdus un acu / sejas aizsargu;
- S:45** – nelaimes gadījumā vai jūtot veselības traucējumus, nekavējoties meklēt medicīnisko palīdzību;
- S:53** – izvairīties no saskarsmes – rīkoties, kā paredzēts norādījumos;
- S:60/61** – izmest bīstamo atkritumu konteinerā / neizmest neparedzētā vietā. Skatīt MSDS lapu

Makroelementu saturs ābolos (%), noteikts ar WD-XRF metodi (2.2 formula)

P.nr.	MgO %	K ₂ O %	CaO %	P ₂ O ₅ %	Mg %	K %	Ca %	P %
1m	0,08	1,17	0,06	0,14	0,05	0,97	0,04	0,06
1z	0,06	0,86	0,06	0,12	0,04	0,71	0,04	0,05
2m	0,09	0,71	0,09	0,11	0,05	0,59	0,06	0,05
2z	0,07	0,55	0,08	0,13	0,04	0,46	0,06	0,06
3m	0,08	1,08	0,08	0,12	0,05	0,90	0,06	0,05
3z	0,06	0,86	0,08	0,11	0,04	0,71	0,06	0,05
4m	0,06	1,09	0,07	0,15	0,04	0,90	0,05	0,07
4z	0,05	0,95	0,06	0,13	0,03	0,79	0,04	0,06
5m	0,09	1,20	0,06	0,11	0,05	1,00	0,04	0,05
5z	0,07	1,32	0,06	0,12	0,04	1,10	0,04	0,05
6m	0,06	0,98	0,05	0,10	0,04	0,81	0,04	0,04
6z	0,06	1,39	0,05	0,14	0,04	1,15	0,04	0,06
7m	0,05	0,90	0,08	0,10	0,03	0,75	0,06	0,04
7z	0,08	1,15	0,05	0,12	0,05	0,95	0,04	0,05
8m	0,07	0,82	0,04	0,09	0,04	0,68	0,03	0,04
8z	0,08	0,95	0,06	0,12	0,05	0,79	0,04	0,05
9m	0,05	0,54	0,04	0,10	0,03	0,45	0,03	0,04
9z	0,07	0,88	0,06	0,10	0,04	0,73	0,04	0,04
10m	0,05	0,87	0,05	0,16	0,03	0,72	0,04	0,07
10z	0,07	0,58	0,05	0,14	0,04	0,48	0,04	0,06
11m	0,08	1,47	0,04	0,11	0,05	1,22	0,03	0,05
11z	0,06	1,19	0,04	0,13	0,04	0,99	0,03	0,06
12m	0,08	1,24	0,06	0,16	0,05	1,03	0,04	0,07
12z	0,05	1,08	0,05	0,12	0,03	0,90	0,04	0,05

Elements	M _{elem} , g/mol	M _{oks} , g/mol
Mg	24,305	40,304
K	39,098	94,196
Ca	40,078	56,077
P	30,974	141,945

Pb saturs ābolos ($\mu\text{g}/\text{kg}$, uz svaigo masu), noteikts ar ETAAS metodi (2.3 formula)

P.nr.	m(iesv), g	Vp, L	Atšķaidījums	γ , mg/L	Mitrums, %	w($\mu\text{g}/\text{kg}$)mits
1m	0,5400	0,026	1	0,175	83,67	1,4
1z	0,4741	0,029	1	0,124	79,09	1,6
2m	0,4643	0,025	1	0,126	86,52	0,9
2z	0,7999	0,028	1	0,200	83,32	1,2
3m	0,6586	0,027	1	0,268	89,12	1,2
3z	0,4887	0,027	1	0,034	83,38	0,3
4m	0,5491	0,026	1	0,237	85,91	1,6
4z	0,4896	0,027	1	0,130	81,04	1,4
5m	0,6808	0,025	1	0,285	87,42	1,3
5z	0,6506	0,025	1	0,597	82,85	3,9
6m	0,4885	0,026	1	0,544	87,55	3,6
6z	0,5362	0,025	1	0,404	80,98	3,6
7m	0,5134	0,025	1	0,419	88,15	2,4
7z	0,6638	0,025	1	0,299	79,53	2,3
8m	0,5187	0,025	1	0,371	84,43	2,8
8z	0,8235	0,023	1	0,437	78,77	2,6
9m	0,4951	0,027	1	0,373	85,55	2,9
9z	0,4712	0,024	1	0,557	80,65	5,5
10m	0,5107	0,025	1	0,360	80,66	3,4
10z	0,5713	0,026	1	0,222	62,50	2,5
11m	0,5244	0,025	1	0,522	86,93	3,3
11z	0,5108	0,025	1	0,457	79,83	4,5
12m	0,5605	0,025	1	0,517	86,85	3,0
12z	0,4636	0,026	1	0,369	80,37	4,1

Cd saturs ābolos ($\mu\text{g}/\text{kg}$, uz svaigo masu), noteikts ar ETAAS metodi

P.nr.	m(iesv), g	Vp, L	Atšķaidījums	γ , mg/L	Mitrums, %	w($\mu\text{g}/\text{kg}$)mitrs
1m	0,5400	0,026	1	0,140	83,67	1,1
1z	0,4741	0,029	1	0,142	79,09	1,8
2m	0,4643	0,025	1	0,018	86,52	0,1
2z	0,7999	0,028	1	0,203	83,32	1,2
3m	0,6586	0,027	1	0,031	89,12	0,1
3z	0,4887	0,027	1	0,131	83,38	1,2
4m	0,5491	0,026	1	0,128	85,91	0,9
4z	0,4896	0,027	1	0,057	81,04	0,6
5m	0,6808	0,025	1	0,527	87,42	2,4
5z	0,6506	0,025	1	0,730	82,85	4,8
6m	0,4885	0,026	1	0,409	87,55	2,7
6z	0,5362	0,025	1	0,479	80,98	4,2
7m	0,5134	0,025	1	0,352	88,15	2,0
7z	0,6638	0,025	1	0,176	79,53	1,4
8m	0,5187	0,025	1	0,271	84,43	2,0
8z	0,8235	0,023	1	0,360	78,77	2,1
9m	0,4951	0,027	1	0,426	85,55	3,4
9z	0,4712	0,024	1	0,478	80,65	4,7
10m	0,5107	0,025	1	0,466	80,66	4,4
10z	0,5713	0,026	1	0,233	62,50	4,0
11m	0,5244	0,025	1	0,694	86,93	4,3
11z	0,5108	0,025	1	0,471	79,83	4,7
12m	0,5605	0,025	1	0,798	86,85	4,7
12z	0,4636	0,026	1	0,439	80,37	4,8

Ca saturs ābolos (mg/kg, uz svaigo masu), noteikts ar FAAS metodi

P.nr.	m(iesv), g	Vp, L	Atšķaidījums	γ , mg/L	Mitrums, %	w(mg/kg)
1m	0,5400	0,026	1	8,73	83,67	69
1z	0,4741	0,029	1	9,29	79,09	119
2m	0,4643	0,025	1	9,73	86,52	71
2z	0,7999	0,028	1	22,93	83,32	134
3m	0,6586	0,027	1	16,34	89,12	73
3z	0,4887	0,027	1	15,54	83,38	143
4m	0,5491	0,026	1	6,88	85,91	46
4z	0,4896	0,027	1	9,44	81,04	99
5m	0,6808	0,025	1	10,20	87,42	47
5z	0,6506	0,025	1	8,07	82,85	53
6m	0,4885	0,026	1	8,41	87,55	56
6z	0,5362	0,025	1	6,85	80,98	61
7m	0,5134	0,025	1	11,61	88,15	67
7z	0,6638	0,025	1	11,79	79,53	91
8m	0,5187	0,025	1	7,82	84,43	59
8z	0,8235	0,023	1	5,42	78,77	32
9m	0,4951	0,027	1	6,82	85,55	54
9z	0,4712	0,024	1	12,18	80,65	120
10m	0,5107	0,025	1	7,94	80,66	75
10z	0,5713	0,026	1	6,28	62,50	107
11m	0,5244	0,025	1	4,20	86,93	26
11z	0,5108	0,025	1	8,88	79,83	88
12m	0,5605	0,025	1	4,26	86,85	25
12z	0,4636	0,026	1	10,32	80,37	114

Cu saturs ābolos (mg/kg, uz svaigo masu), noteikts ar FAAS metodi

P.nr.	m(iesv), g	Vp, L	Atšķaidījums	γ , mg/L	Mitrums, %	w(mg/kg)
1m	0,5400	0,026	1	0,10	83,67	0,8
1z	0,4741	0,029	1	0,04	79,09	0,5
2m	0,4643	0,025	1	0,12	86,52	0,9
2z	0,7999	0,028	1	0,24	83,32	1,4
3m	0,6586	0,027	1	0,15	89,12	0,7
3z	0,4887	0,027	1	0,18	83,38	1,7
4m	0,5491	0,026	1	0,13	85,91	0,9
4z	0,4896	0,027	1	0,15	81,04	1,5
5m	0,6808	0,025	1	0,17	87,42	0,8
5z	0,6506	0,025	1	0,19	82,85	1,3
6m	0,4885	0,026	1	0,14	87,55	0,9
6z	0,5362	0,025	1	0,17	80,98	1,5
7m	0,5134	0,025	1	0,19	88,15	1,1
7z	0,6638	0,025	1	0,28	79,53	2,1
8m	0,5187	0,025	1	0,27	84,43	2,0
8z	0,8235	0,023	1	0,27	78,77	1,6
9m	0,4951	0,027	1	0,25	85,55	1,9
9z	0,4712	0,024	1	0,10	80,65	1,0
10m	0,5107	0,025	1	-	80,66	-
10z	0,5713	0,026	1	0,09	62,50	1,5
11m	0,5244	0,025	1	0,01	86,93	0,1
11z	0,5108	0,025	1	0,07	79,83	0,7
12m	0,5605	0,025	1	0,07	86,85	0,4
12z	0,4636	0,026	1	0,14	80,37	1,6

“-” - meklējamā elementa koncentrācija zemāka par salīdzināšanas šķīdumā esošo koncentrāciju.

Fe saturs ābolos (mg/kg, uz svaigo masu), noteikts ar FAAS metodi

P.nr.	m(iesv), g	Vp, L	Atšķaidījums	γ , mg/L	Mitrums, %	w(mg/kg)
1m	0,5400	0,026	1	0,27	83,67	2,1
1z	0,4741	0,029	1	0,15	79,09	1,9
2m	0,4643	0,025	1	0,34	86,52	2,5
2z	0,7999	0,028	1	0,50	83,32	2,9
3m	0,6586	0,027	1	0,49	89,12	2,2
3z	0,4887	0,027	1	0,29	83,38	2,6
4m	0,5491	0,026	1	0,18	85,91	1,2
4z	0,4896	0,027	1	0,15	81,04	1,6
5m	0,6808	0,025	1	0,23	87,42	1,1
5z	0,6506	0,025	1	0,10	82,85	0,6
6m	0,4885	0,026	1	0,17	87,55	1,1
6z	0,5362	0,025	1	0,18	80,98	1,6
7m	0,5134	0,025	1	0,29	88,15	1,7
7z	0,6638	0,025	1	0,04	79,53	0,3
8m	0,5187	0,025	1	0,26	84,43	2,0
8z	0,8235	0,023	1	0,46	78,77	2,7
9m	0,4951	0,027	1	0,11	85,55	0,9
9z	0,4712	0,024	1	0,17	80,65	1,6
10m	0,5107	0,025	1	0,16	80,66	1,5
10z	0,5713	0,026	1	0,08	62,50	1,3
11m	0,5244	0,025	1	-	86,93	-
11z	0,5108	0,025	1	0,27	79,83	2,7
12m	0,5605	0,025	1	-	86,85	-
12z	0,4636	0,026	1	0,28	80,37	3,1

“-” - meklējamā elementa koncentrācija zemāka par salīdzināšanas šķīdumā esošo koncentrāciju.

Mg saturs ābolos (mg/kg, uz svaigo masu), noteikts ar FAAS metodi

P.nr.	m(iesv), g	Vp, L	Atšķaidījums	γ , mg/L	Mitrums, %	w(mg/kg)
1m	0,5400	0,026	10	7,95	83,67	63
1z	0,4741	0,029	10	7,58	79,09	97
2m	0,4643	0,025	10	7,87	86,52	57
2z	0,7999	0,028	10	8,02	83,32	47
3m	0,6586	0,027	10	7,73	89,12	34
3z	0,4887	0,027	10	7,94	83,38	73
4m	0,5491	0,026	10	7,76	85,91	52
4z	0,4896	0,027	10	7,74	81,04	81
5m	0,6808	0,025	10	7,97	87,42	37
5z	0,6506	0,025	10	7,67	82,85	51
6m	0,4885	0,026	10	7,59	87,55	50
6z	0,5362	0,025	10	7,92	80,98	70
7m	0,5134	0,025	10	7,69	88,15	44
7z	0,6638	0,025	10	12,25	79,53	94
8m	0,5187	0,025	10	7,13	84,43	53
8z	0,8235	0,023	10	7,93	78,77	47
9m	0,4951	0,027	10	7,50	85,55	59
9z	0,4712	0,024	10	7,43	80,65	73
10m	0,5107	0,025	10	7,88	80,66	75
10z	0,5713	0,026	10	5,87	62,50	100
11m	0,5244	0,025	10	7,61	86,93	47
11z	0,5108	0,025	10	7,73	79,83	76
12m	0,5605	0,025	10	7,79	86,85	46
12z	0,4636	0,026	10	7,71	80,37	85

K saturs ābolos (mg/kg, uz svaigo masu), noteikts ar FP metodi

P.nr.	m(iesv), g	Vp, L	Atšķaidījums	Intensitāte	γ , mg/L	Mitrums, %	w(mg/kg)
1m	0,5400	0,026	50	65,1	232	83,67	1822
1z	0,4741	0,029	50	46,2	160	79,09	2041
2m	0,4643	0,025	50	60,5	214	86,52	1555
2z	0,7999	0,028	50	54,7	192	83,32	1122
3m	0,6586	0,027	50	61,9	220	89,12	979
3z	0,4887	0,027	50	49,8	173	83,38	1592
4m	0,5491	0,026	50	62,1	220	85,91	1469
4z	0,4896	0,027	50	56,3	198	81,04	2072
5m	0,6808	0,025	50	57,3	202	87,42	933
5z	0,6506	0,025	50	57,4	202	82,85	1333
6m	0,4885	0,026	50	62,1	220	87,55	1460
6z	0,5362	0,025	50	60,7	215	80,98	1907
7m	0,5134	0,025	50	74,0	266	88,15	1533
7z	0,6638	0,025	50	73,4	263	79,53	2031
8m	0,5187	0,025	50	48,9	170	84,43	1275
8z	0,8235	0,023	50	53,2	186	78,77	1105
9m	0,4951	0,027	50	39,1	132	85,55	1044
9z	0,4712	0,024	50	70,1	251	80,65	2472
10m	0,5107	0,025	50	50,5	176	80,66	1665
10z	0,5713	0,026	50	41,9	143	62,50	2443
11m	0,5244	0,025	50	61,3	217	86,93	1354
11z	0,5108	0,025	50	53,2	186	79,83	1839
12m	0,5605	0,025	50	68,4	244	86,85	1433
12z	0,4636	0,026	50	54,9	193	80,37	2123

Bakalaura darbs „Ķīmisko elementu satura izvērtējums Madonas novada ābolos” 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.

Autore: Sanita Reinerte _____

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītāja Dr. ķīm., doc. Vita Rudoviča: _____

Recenzents doc. Jānis Ģībietis: _____

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: _____

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: _____ Vija Gutāne

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

_____ protokols Nr. _____

Komisijas sekretāre, lektore: _____