

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĢEOGRĀFIJAS UN ZEMES ZINĀTŅU FAKULTĀTE
VIDES ZINĀTNES NODAĻA



Oskars Purmalis

**KŪDRAS HUMUSVIELAS: TO SASTĀVS UN TĀ VEIDOŠANOS
IETEKMĒJOŠIE FAKTORI**

Promocijas darba kopsavilkums
Doktora grāda iegūšanai ģeogrāfijā vides zinātnes nozarē
dabas aizsardzības apakšnozarē

Rīga, 2015

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātes Vides zinātnes nodaļā. ESF projekts „Starpdisciplināra jauno zinātnieku grupa Latvijas purvu un to resursu izpētei, ilgtspējīgai izmantošanai un aizsardzībai (PuReST)” (1DP/1.1.1.2.0/13/APIA/VIAA/044)



Eiropas Sociālā fonda projekts „Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē”

Nr.2009/0138/1DP/1.1.2.1.2./09/IPIA/VIAA/004

Darba vadītājs:

prof. *Dr. habil. chem.* **Māris Kļaviņš**

Recenzenti:

prof., *Dr. ķīm.* Latvijas Lauksaimniecības Universitāte, **Viesturs Kreicbergs**

Asoc. prof., *Dr. geogr.* Latvijas Universitāte, **Laimdota Kalniņa**

Asoc. prof., PhD, Tallinas tehnoloģiju universitāte, **Viia Lepane**

Promocijas darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Vides zinātnes nozares promocijas sēdē 2015. g. 27. martā, plkst. 13.00, LU Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātē, Rīgā, Alberta ielā 10, 313. telpā.

Promocijas padomes sastāvs:

prof., *Dr. biol.* **Viesturs Melecis**, padomes priekšsēdētājs

asoc. prof., *Dr. biol.* **Gunta Sprinģe**, padomes sekretāre

prof. *Dr. habil. chem.* **Māris Kļaviņš**

prof. *Dr. geogr.* **Oļģerts Nikodemus**

prof. *Dr. habil. chem.* **Andris Zicmanis**

prof. *Dr. chem.* **Artūrs Vīksna**

pētniece, *Dr. chem.* **Linda Dobkeviča**

© Latvijas Universitāte, 2015

© Oskars Purmalis, 2015

Saturs

Anotācija	2
Ievads	5
1. Literatūras apskats	9
1.1. Humusvielas un to strukturālās koncepcijas	9
1.2. Organiskā materiāla humifikācija	9
1.3. Humusvielu prekursori	9
1.4. Pētījumi par kūdru un to humusvielu īpašībām	10
2. Materiāli un metodes	10
2.1. Paraugu ievākšana	10
2.2. Kūdras un to humusvielu raksturošana	14
3. Rezultāti un diskusija	15
3.1. Kūdras elementsastāvs	15
3.2. Kūdras humusvielu elementsastāvs	16
3.3. Kūdras humusvielu elementsastāva attiecības	16
3.4. Kūdras humusvielu UV-Vis spektrometrija	18
3.5. Kūdras humusvielu fluorescences spektroskopija	19
3.6. Kūdras humusvielu Furjē transformācijas infrasarkanā spektrometrija	21
3.7. Protonu (^1H) kodolmagnētiskās rezonanses izmantošana kūdras HS struktūras izpētei	22
3.8. ^{13}C KMR kodolmagnētiskās rezonanses izmantošana kūdras HS struktūras izpētei	22
3.9. Kūdras humusvielu pirolīze – gāzes hromatogrāfija/masspektrometrija	25
Secinājumi	26
Izmantotā literatūra	27

Anotācija

Promocijas darbā pētītas no trīs atšķirīgas ģenēzes Latvijas purvu profiļiem izdalītas kūdras humusvielas (HV) ar atšķirīgu humifikācijas pakāpi, vecumu, izcelsmi, salīdzinājumam izmantojot HV, kuras izdalītas no citām vidēm, kā arī references un rūpnieciski ražotos humusvielu paraugus. Tika veikta kompleksa HV īpašību un to makromolekulārās struktūras izmaiņu izpēte humifikācijas rezultātā. HV īpašību noteikšanai tika izmantotas tādas spektrālās analīzes metodes kā fluorescences, Furjē-transformācijas infrasarkanā, kodolmagnētiskās rezonanses un UV spektrometrija, kā arī tika analizēts elementsastāvs, funkcionālo grupu saturs, termogravimetriskie parametri u.c. humusvielu īpašības. Rezultāti liecina par strukturālajām izmaiņām HV makromolekulārajos kompleksos humifikācijas gaitā, kas ietekmē to īpašības, līdz ar to arī uzvedību vidē un kompleksveidošanās īpašības ar vidi piesārņojošām vielām. Purvos HV veidošanās procesos un to struktūras izveidē būtiska loma ir kūdras veidojošajai veģetācijai, tās sastāvam, materiāla mikrobiālajai degradācijai un to metabolītu klātbūtnei, kā arī tādiem organiskā materiāla transformācijas procesiem kā humificēšanās un pārogļošanās. Šo degradācijas, sintēzes un enzimatisko reakciju norises vienlaicīgums rada priekšnoteikumus relatīvi alifātiska izcelsmes materiāla transformācijai, tam kļūstot aromātiskākam ar oglekļa un slāpekļa daudzuma palielināšanos.

Atslēgvārdi: kūdra; humusvielas, humifikācija, oglekļa aprīte, spektrometriskās metodes, makromolekulu kompleksi

Ievads

Darba aktualitāte

Kūdra ir irdens vai vāji konsolidēts kaustobiolīts: degoši organogēni nogulumi, kas satur ne vairāk par 50% minerālvielu (no sausās vielas svara) (Kļaviņš, 2010). Tā veidojas paaugstinātā mitruma un skābekļa nepietiekamības apstākļos (purvos) uzkrājoties un nepilnīgi sadaloties (humificējoties) purvus veidojošajai veģetācijai (sūnas, spilves, grīšļi, ķērpji, krūmi, koki) (Cocozza et al., 2003). Purvu platības aizņem aptuveni 4×10^6 km², kas ir aptuveni 3 % no sauszemes platības, turklāt aptuveni 87 % novietoti boreālajā un subarktiskajā reģionā (Vitt, 2006). Purvu platības tiek izmantotas lauksaimnieciskajai ražošanai un apmežošanai (aptuveni 40 % no Eiropas purvu kopplatības), rūpnieciskajai kūdras ieguvei (aptuveni 0,1 % no purvu kopplatības) (World energy council, 2013), dabas vērtību saglabāšanai, kā arī tās var izmantot vides, paleovides un klimatisko apstākļu rekonstrukcijai (Zaccone et al., 2007; Hughes et al., 2012), un kā organiskā oglekļa rezerves. Rūpnieciskajā ieguvē lielākā daļa kūdras tiek izmantota enerģijas ieguvei un lauksaimnieciskajā ražošanā, ievērojami mazāk izmantojot medicīnā, humusvielu (HV) ražošanā, industriālajā rūpniecībā u.c. jomās. Purvos esošā organiskā materiāla izpēte sniedz ieguldījumu organiskā oglekļa transformācijas un aprites izpratnē, kā arī zināšanu papildināšanā par kūdras un to HV īpašībām, kam ir būtiska loma inovatīvu produktu un pielietojuma jomu radīšanā.

HV sastāda būtisku daļu (var pārsniegt 50 %) no kūdras, tādējādi sasniedzot ievērojamu apjomu un nozīmību organiskā materiāla biogeoķīmiskajā aprites ciklā (Jones et al., 1998; Tan, 2003). Tās veidojas humificējoties augu izcelsmes biomolekulām mikroorganismu klātbūtnē, kas nozīmē abiotisku, biotisku un pirolītisku materiāla degradāciju (Wershaw, 2004) un HV sintēzi šo degradācijas, sintēzes un enzimatisko reakciju mijiedarbībā no vidē esošajiem savienojumiem (Tan, 2003). Humifikācijas procesā mikroorganismi noārda un metabolismam patērē lielu daļu no organisko vielu sastāvā esošajiem oglekļhidrātiem, lipīdiem, nukleīnskābēm un olbaltumvielām, taču pastāvot dažādu savienojumu degradācijas ātruma, noturības un vides parametru atšķirībām var veidoties HV ar atšķirīgu sastāvu ne tikai purvos, bet arī citās vidēs (augšne, ogles, ūdenstilpņu sedimenti). Ņemot vērā to veidošanās kompleksumu, atšķirīgo izcelsmi un relatīvi līdzīgās īpašības, HV tiek definētas kā dabiskas izcelsmes organiskas vielas ar heterogēnu struktūru, augstu molekulmasu un plašu krāsu diapazonu (no dzeltenas līdz melnai), kas veidojušās sadaloties organiskajam materiālam mikrobiālā metabolisma klātbūtnē un ir viens no visizplatītākajiem organiskajiem savienojumiem uz Zemes (Sutton et al., 2005).

Kūdra humusvielu izpētes aktualitāte

Sevišķi nozīmīga ir no pilna kūdras profila izdalītu HV izpēte, jo tādā anaerobā un relatīvi stabilā vidē kā augstie purvi, organisko vielu transformācijas procesi ir atšķirīgāki kā citās vides, kas ļauj izsekot organisko vielu struktūras izmaiņām humifikācijas procesu ietekmē. Līdzšinējie pētījumi par kūdras HV apliecina to alifātisko struktūru un polisaharīdus kā nozīmīgāko uzbūves elementu, taču nepilnīgi izskaidrojot mehānismums to aromātiskuma pieaugumam humifikācijas gaitā, kā arī izcelsmes veģetācijas ietekmi. Lai gan par HV, to īpašībām un struktūru ir veikti relatīvi daudz pētījumu, taču kūdras humusvielas purvu profilos ir pētītas ievērojami mazāk (Anderson et al., 1986; Cocozza et al., 2003; Sierra et al., 2005; Zaccone et al., 2007, Šīre, 2010), un sevišķi, Latvijā, kur 10,8 % no teritorijas aizņem purvi, kopā sastādot 0,4 % no Pasaules kūdras krājumiem (Šīre, 2010). Kūdras HV struktūras un īpašību pētījumi ir būtiski ne tikai organiskā materiāla transformācijas izpratnei, bet arī kūdras un no tās izdalāmo savienojumu rūpnieciskajai ieguvei, lai iegūtu produktus ar vēlamajām īpašībām.

Šobrīd humusvielas tiek izmantotas augu augšanas stimulēšanai, terapeitiskiem mērķiem, antibakteriāliem pārsējiem, kā lopbarības piedevas, urbšanas šķīdumi, krāsvielas, piedevas asfalta un betona izgatavošanā, kompleksveidotāji vides piesārņojuma mazināšanai u.c.

Hipotēze

Kūdras humusvielu īpašības un struktūru dominējoši ietekmē to izcelsmes veģetācija, bet humifikācijas procesu kopumam ir sekundāra loma.

Promocijas darba mērķis

Promocijas darba mērķis ir izpētīt kūdras humusvielu (vispirms humīnskābju) īpašības, izmantojot daudzparametru fizikāli-ķīmiskās izpētes metodes, to veidošanās procesus un humifikācijas procesu ietekmi uz humusvielu īpašībām.

Promocijas darba galvenie uzdevumi

1. Izdalīt humīnskābes no 3 dažādiem augstajiem purviem Latvijā un veikt kompleksu to raksturojumu. Salīdzināt kūdras humīnskābju īpašības ar fulvoskābju un no citām vidēm izdalītu humīnskābju īpašībām.
2. Raksturot humifikācijas procesu ietekmi uz kūdras humīnskābju īpašībām.
3. Raksturot kūdras ģenēzes ietekmi uz kūdras humīnskābju sastāvu

Darba novitāte un praktiskā izmantošana

Promocijas darbā pētītas kūdras humīnskābju īpašības, kas izdalītas no pilna augstā purva kūdras profila. Veikts komplekss humīnskābju īpašību un strukturālo komponentu raksturojums, kā arī to izmaiņas humifikācijas procesu ietekmē. Veikta HS sastāva un īpašību izpēte, veikts to salīdzinājums ar kūdras īpašībām, to veidojošo augu sastāvu u.c. parametriem.

Kūdras humusvielu īpašību raksturojums kūdras profilā sniedz informāciju par organisko vielu strukturālām izmaiņām humifikācijas gaitā, kā arī kūdras humusvielu ieguvē ļauj precizēt iegūstamā materiāla sastāvu un turpmāko izmantošanu rūpniecībā un jaunu produktu izstrādē. Humīnskābju īpašību apzināšana ļauj pielietot inovatīvus risinājumus to izmantošanai, piemēram, aromātisko un hidrofilo struktūru saturs humīnskābēs maina to spēju veidot kompleksus ar vidi piesārņojošām vielām. Šāda informācija var palīdzēt veikt humīnskābju un kūdras sastāva modifikāciju, piešķirot vai pastiprinot vēlamās materiāla īpašības, kā arī nosakot izmantošanas jomas, kur tās spēj sasniegt augstāku efektivitāti. Humusvielu spēja veidot kompleksus ar metālu joniem, radionuklīdiem, mazšķīstošām hidrofobām organiskajām vielām, naftas produktiem un nemetāliem nosaka to nozīmīgo lomu vidē notiekošajos procesos un piesārņojošu vielu toksiskuma mazināšanā, kas ļauj tās ļoti veiksmīgi izmantot arī vides rekultivācijā.

Pētījuma rezultātu aprobācija

Promocijas darba rezultāti ir apspriesti un atspoguļoti 8 zinātniskajās publikācijās, 18 starptautiskajās zinātniskajās konferencēs, 11 Latvijas mēroga konferencēs.

Publicētie pētījuma rezultāti:

Zinātniskās publikācijas:

1. Klavins M., Purmalis O. (2013) Properties and structure of raised bog peat humic acids. *Journal of Molecular Structure*, 1050, 103–113
2. Klavins M., Purmalis O., Rodinov V. (2013) Peat humic acid properties and factors influencing their variability in a temperate bog ecosystem. *Estonian Journal of Ecology*, 62, 1, 35-52
3. Maksimova V., Klavina L., Bikovens O., Zicmanis A., Purmalis O. (2013) Structural characterization and chemical classification of some bryophytes found in Latvia. *Chemistry and Biodiversity*, 10(7), 1284-1294
4. Purmalis O., Klavins M. (2013) Comparative study of peat humic acids by using UV spectroscopy. In: 1st Annual International Interdisciplinary Conference, *AIIC 2013*, Conference Proceedings. *European scientific journal*, 3, 850-859
5. Klavins M., Purmalis O. (2013) Surface activity of humic substances depending on their origin and humification degree. *Proceedings of Latvian Academy of Sciences, Section B*, 67(6), 493-499
6. Purmalis O., Klavins M. (2012) Formation and changes of humic acid properties during peat humification process within ombrotrophic bogs. *Open Journal of Soil Science*, 2, 100-110
7. Purmalis O., Porsnovs D., Klavins M. (2011) Differential thermal analysis of peat and peat humic acids. *RTU zinātniskie raksti „Materiālzinātne un lietišķā ķīmija”*, 1 (24), 89-94
8. Klavins M., Purmalis O. (2010) Humic substances as surfactants. *Environmental Chemistry Letters*, 8(4), 349-354

Ziņojumi starptautiskajos kongresos un konferencēs, publicētās tēzes:

1. Purmalis O., Klavins M., (2009) Fluorescence quenching study of metal ion binding to peat humic acids. In: Proceedings of the 19th Annual meeting SETAC Europe “Protecting ecosystem health: facing the challenge of a globally environment” Göteborg, Sweden
2. Purmalis O., Klavins M., Anson L. (2009) Fluorescence studies on binding of adamantane group pharmaceuticals to humic substances. In: Proceedings of the 19th Annual meeting SETAC Europe “Protecting ecosystem health: facing the challenge of a globally environment” Göteborg, Sweden
3. Purmalis O., Klavins M. (2010) Peat humic acids as surfactants. In: Proceedings of the 15th Meeting of the International Humic Substances Society on „Advances in natural organic matter and humic substances research 2008 - 2010”, Tenerife, Canary Islands
4. Klavins, M., Silamiķele I., Purmalis, O. and Anson L. (2011) Organic matter humification and trace element accumulation in raised bogs depending on the peat properties. Geophysical research abstract, EGU General Assembly, Vienna
5. Purmalis O., Klavins M. (2011) Peat genesis and their effects to peat humic acids. In: Proceedings of 9th International conference “Humic Substances in Ecosystems”, Karpacz, Poland, 28
6. Dudare D., Purmalis O., Klavins M. (2011) Distribution of major and trace element in humic acids from raised bog peat profiles in Latvia. In: Proceedings of 9th International conference “Humic Substances in Ecosystems”, Karpacz, Poland, 54
7. Bikovens O., Purmalis O., Klavins M., Dizhbite T., Telysheva G. (2011) Application of Py-GC/MS for characterization of lignocellulosic waste compost and peat humic acids. In: Proceedings of International humic substances society 13th Nordic-Baltic symposium “The role of natural organic matter in the environment”, Oscarsborg, Norway, 16
8. Purmalis O., Klavins M., Sire J. (2011) Variability of humic acid properties within peat profiles. In: Proceedings of International humic substances society 13th Nordic-Baltic symposium “The role of natural organic matter in the environment”, Oscarsborg, Norway, 27
9. Klavins M., Purmalis O., Porshnov D., Anson L., Robalds A., Silamikele I. (2011) Peat and their humic matter properties and new areas of application. In: Proceedings of Workshop Peat and humic substances “Current research in chemical, physical and biological characterization of peat”, Zittau, Germany, 5-8
10. Purmalis O., Klavins M. (2012) Humic acid properties in three different peat profiles. In: Proceedings of the 14th International Peat Congress “Peatlands in balance”, Stockholm, Sweden, Extended abstract No. 15, 1-6
11. Klavins M., Purmalis O. (2012) Changes of peat humic acid properties during peat genesis process. In: Proceedings of the 14th International Peat Congress “Peatlands in balance”, Stockholm, Sweden, Extended abstract No. 14, 1-5
12. Klavins M., Purmalis O., Sire J., Dudare D. (2012) Why humification so much differs in different environment: genesis of properties of peat humic substances. In: Abstracts of International conference „Humus forms and biologically active compounds as indicators of pedodiversity”, Tartu, Estonia, 18
13. Klavins M., Purmalis O. (2012) Genesis of peat humic acid structure and properties within bog profiles. “Functions of natural organic matter in changing environment”, ed. J. Xu, J. Wu, Y. He, Springer, Zhejiang university press, 57-59
14. Purmalis O., Klavins M. (2012) Surface activity of humic substances within peat profile. “Functions of natural organic matter in changing environment”, ed. J. Xu, J. Wu, Y. He, Springer, Zhejiang university press, 190-192
15. Purmalis O., Klavins M. (2012) Humification impact on properties and structure of humic acids. In: Proceedings of the 3rd Annual East-NMR User Meeting, Laško, Slovenia, 73
16. Purmalis O., Klavins M. (2013) Comparative study of peat humic acids by using UV spectroscopy. In: 1st Annual International Interdisciplinary Conference, *AICC 2013*, Conference Proceedings. European scientific journal, Azores, Portugal, 3, 850-859
17. Purmalis O., Klavins M. (2013) Humification impact on peat humic acid properties and structure. In: International Workshop “Peat and humic substances and their application”, Riga, Latvia, 25

18. Purmalis O., Strazdina I., Silamikele I., Klavins M. (2013) Differential thermal analysis of peat and peat humic acids. In: Book of Abstracts of the Communications presented to the 26th International Meeting on Organic Geochemistry „Organic geochemistry trends for 21st century”. Vol.2, 549-550

Ziņojumi Latvijas mēroga konferencēs un publicētās tēzes:

1. Kļaviņš M., Purmalis O., Šīre J. (2006) Kūdras humusvielu ģenēze un to īpašības. LU 64. zinātniskās konferences referātu tēzes, 239 – 240
2. Purmalis O. (2007) Metālu satura noteikšana humusvielās ar pilnīgās atstarošanas rentgenfluorescences spektrometru. LU 65. zinātniskās konferences referātu tēzes, 240 – 242
3. Purmalis O., Kļaviņš M. (2008) Humusvielas kā virsmas aktīvās vielas. LU 66. zinātniskās konferences referātu tēzes „Ģeogrāfija, ģeoloģija, vides zinātne”, 275– 276
4. Purmalis O., Kļaviņš M. (2009) Kūdras humusvielu mijiedarbība ar metālu joniem. LU 67. zinātniskās konferences referātu tēzes, 275– 276
5. Purmalis O., Kļaviņš M. (2010) Kūdras humusvielu īpašību mainība kūdras profilā. Latvijas Universitātes 68. Zinātniskā konference. 425 - 426
6. Purmalis O., Kļaviņš M. (2010) Kūdras humusvielas kā virsmas aktīvās vielas. Latvijas Universitātes 68. Zinātniskā konference. 423 - 425
7. Purmalis O., Kļaviņš M. (2011) Kūdras sastāva un tās transformācijas ietekme uz kūdras humusvielu īpašībām. Latvijas Universitātes 69. zinātniskā konference „Ģeogrāfija, Ģeoloģija, Vides zinātne”, 476-478
8. Purmalis O., Kļaviņš M. (2011) Dabas organisko vielu - humusvielu transformācijas process kūdrā. Apvienotais Pasaules Latviešu Zinātnieku 3. Kongress un Letonikas 4. Kongress „Vides kvalitāte Latvijā: esošais stāvoklis, izaicinājumi, risinājumi” 76-77
9. Ramata-Stunda A., Purmalis O., Muižnieks I. (2012) Humīnskābju ekstraktu inducētās imūnās atbildes *in vitro* šūnu kultūrās. Latvijas Universitātes 70. zinātniskā konference „Bioloģija”, 24
10. Purmalis O. (2012) Kūdras un humīnskābju elementsastāva mainība kūdras profilā. Latvijas Universitātes 70. zinātniskā konference „Vides zinātne”, 73
11. Purmalis O., Kļaviņš M., Silamikele I. (2013) Kūdras uzkrāšanās intensitāte augstajos purvos. Latvijas Universitātes 70. zinātniskā konference „Vides zinātne”, 170

Autora ieguldījums

Promocijas darba autors ir ievācis un raksturojis pilnus kūdras griezumus 3 Latvijas augstajos purvos. Kūdras profils tika sadalīts slāņos ar atšķirīgu kūdras botānisko sastāvu un sadalīšanās pakāpi. No kūdras paraugiem, izmantojot IHSS standartmetodi, tika izdalītas 75 humīnskābes, kurām tika veikts komplekss raksturojums. Humīnskābju paraugu analīzes tika veiktas Latvijas Universitātē Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātē Vides kvalitātes monitoringa laboratorijā. Atsevišķu HS īpašību un strukturālo komponentu analīze tika veikta Latvijas Universitātē Ķīmijas un Bioloģijas fakultātē, Latvijas Organiskās sintēzes institūtā, Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūtā, Wolfganga Gētes Universitātē (Vācijā, Frankfurtē), Tallinas Tehniskajā Universitātē (Igaunija), kā arī ²¹⁰Pb datēšana kūdras paraugiem tika veikta Menas Universitātē (ASV).

1. Literatūras apskats

1.1. Humusvielas un to strukturālās koncepcijas

Humusvielas (HV) tiek definētas kā dabiskas izcelsmes organiskās vielas ar heterogēnu struktūru, augstu molekulmasu un plašu krāsu diapazonu (no dzeltenas līdz melnai), kas veidojušās sadaloties organiskajam materiālam mikrobiālā metabolisma klātbūtnē un ir viens no visizplatītākajiem organiskajiem savienojumiem uz Zemes (Sutton et al., 2005). Tās ir sastopamas augsnē, kūdrā, oglēs, ūdenstilpju sedimentos, ūdeņos un tām ir būtiska loma vidē, piedaloties organiskā oglekļa akumulācijā, augsnes auglības uzlabošanā, oksidēšanās un reducēšanās procesos, kā arī veidojot kompleksus ar vidi piesārņojošām vielām, tādējādi ietekmējot to tālāko likteni vidē (Terashima et al., 2003; Sutton et al., 2005). HV frakciju iedalījums izveidots pēc to šķīdības: 1) humīns, kas ir nešķīstoša HV frakcija; 2) humīnskābes (HS), kas ir šķīstošas bāziskā vidē un nešķīst skābā vidē (pH <2); 3) fulvoskābes (FS), kas ir šķīstošas pie visām pH vērtībām (Sutton et al., 2005).

Lai gan HV izvirzītas dažādas uzbūves koncepcijas, tomēr pēdējā laikā kā nozīmīgākais tiek minēts HS heterostrukturālais uzbūves modelis ar vienu vai vairāku aromātisko gredzenu savienojumiem, kas saistīti ar ēteriem, esteriem, alifātiskajiem savienojumiem un to grupām, kā arī hidroksilgrupām un karboksilgrupām (Stevenson, 1994; Zacccone et al., 2011).

1.2. Organiskā materiāla humifikācija

Procesu, kurā veidojas, transformējas organiskais materiāls, to skaitā HV frakcijas, sauc par humifikāciju. Humifikācijas norisē iekļauta virkne dažādu bioķīmisko reakciju, kas ir arī cieši saistītas ar elementu aprites cikliem vidē (Tan, 2003; Tan, 2014). Humifikācijas gaitā norisinās abiotiska, biotiska un pirolītiska organiskā materiāla degradācija (Wershaw, 2004) un šo produktu mijiedarbība mikroorganismu un to metabolītu klātbūtnē. Tas nozīmē, ka HV ir veidojušās no dažādiem savienojumiem: lignīna, tanīniem, celulozes un citiem ogļhidrātiem, proteīniem un mikroorganismu metabolītiem, aminoskābēm, vaskiem, lipīdiem (Fuchsman, 1980; Tan, 2003; Tan, 2014).

Novērots, ka humifikācijas gaitā HV samazinās metoksilgrupu, polisaharīdu daudzums (Kögel-Knabner, 1993; Allard, 2006), bet nereti palielinās aromātiskums, lipīdu daudzums, furānu daudzums kā polisaharīdu degradācijas produkts (Lu et al., 2001; Tan, 2003, Wershaw, 2004; Allard, 2006), karboksilgrupas un aldehīdi, kā arī lignīna un aromātisko savienojumu struktūrā samazinās skābekļa daudzums (Kögel-Knabner, 1993), ko ietekmē gan veģētācijas tips un tās daudzveidība, gan vides apstākļi.

1.3. Humusvielu prekursori

Augu biopolimērus un citus savienojumus, kuri ir būtiski humusvielu struktūras un sastāva veidošanā mēdz dēvēt par HV prekursoriem. Kā HV prekursori tiek minēti lignīns, ogļhidrāti, fenoli un polifenoli, hinoni, augu poliesteri, alifātiskās skābes, augu vaski, aminoskābes, proteīni, amino cukuri, tanīni, terpēni, lipīdi, steroli, nukleīnskābes, augu hormoni (auksīns u.c.), vitamīni un mūsdienās varam minēt arī cilvēka radītas organiskās un neorganiskās vielas (Tan, 2003; Wershaw, 2004, Allard, 2006; Tan, 2014).

Nozīmīga loma humifikācijā ir celulozei, hemicelulozei, jo veido lielāko daļu kūdras veidojošās veģētācijas, kā arī lignīnam un tā transformācijas produktiem, kura izcelsme saistāma ar vaskulārajiem augiem (Tan, 2003). Humifikācijas gaitā no šīm vielu grupām var veidoties fenolu un polifenolu savienojumi, nodrošinot būtisku HV struktūras daļu, turklāt tie transformējoties (dekarboksilācija un demetilācija) var veidot hinonus. Sadaloties lignīnam tas veido ne tikai fenolu savienojumus, bet arī aromātiskos amīnus un citus vienkāršākus savienojumus, kas var veidot kompleksus ar ogļhidrātiem un proteīniem, kā arī piedalīties esterifikācijas reakcijās (Tan, 2003).

Divi zināmākie un plašāk pētītie augu poliesteri kutīns un suberīns ir galvenais lipīdu avots, kuru daudzums sadalījums organiskajā materiālā ir atkarīgs no humifikācijas apstākļiem (Allard, 2006), jo daļa lipīdu salīdzinoši ātri degradējas aerobā vidē, bet tādas to frakcijas kā steroli, terpēni, vaksi un parafīni ir relatīvi noturīgi pret degradāciju (Tan, 2003). Kūdras purvos atrodamie steroli un steroīdi ir iemesls, kāpēc ļoti plaši tika un tiek lietotas kūdras vannas terapeitiskiem mērķiem (Ziechmann, 1994),

kā arī pieaugot purva profila dziļumam un humifikācijas pakāpei tādu noturīgo savienojumu, kā vaski un bitumi, daudzums palielinās (Kļaviņa et al., 2011). Būtiska loma ir sfagnu kūdras spējai inhibēt mikrobiālo aktivitāti, kā arī tādu sekundāro metabolītu kā tanīni, klātbūtnei, jo arī tiem piemīt antimikrobiāla aktivitāte (Wershaw, 2004).

1.4. Pētījumi par kūdru un to humusvielu īpašībām

Jau agrīnajā kūdras HV izpētes stadijā tika noskaidrots, kā tās veidojas no ogļhidrātiem un, ka to struktūrā ir novērojamas gan karboksilgrupas, gan fenolu hidroksilgrupas, turklāt oglekļa daudzums svārstās no 55 līdz 67 %, kamēr skābeklis no 28 līdz 36 % (Fuchsman, 1980). Kūdras HS salīdzinājumā ar lignīna un leonardīta HS ir augstāks skābekli saturošo funkcionālo grupu (-COOH, O-CH₃, -C=O un fenolu hidroksilgrupas) daudzums, kas saistāms ar to izcelsmi no ogļhidrātiem, taču lignīna un leonardīta HS ir ievērojami atšķirīgākas aromātiskās struktūras (policikliskie hinoni un karbonilgrupas amīdos) (Francioso et al., 2001). Salīdzinot ar augsnes HS, kūdras HS ir augstāks alifātiskums, augstāka karboksilgrupu koncentrācija un zemāks aromātiskums (Yamaguchi et al., 1998). Nozīmīgu ieguldījumu izpratnē par kūdras HV, to struktūru un īpašībām sniedz multiparametru pētījumi kūdras profilos, ļaujot novērtēt organiskā materiāla strukturālās izmaiņas humifikācijas gaitā, kā arī atkarībā no kūdras īpašībām un botāniskā sastāva (Anderson et al., 1986; Coccozza et al., 2003; Gondar et al., 2005; Zacccone et al., 2007; Šīre, 2010). Šie rezultāti apliecina, ka nozīmīgi kūdras HS prekursori ir celuloze, hemiceluloze, lignīns un tanīni, kā rezultātā HS struktūra sastāv no alifātiskās daļas (polisaharīdi, lipīdi u.c.) un aromātiskās daļas (fenolu savienojumi, lignīna atvasinājumi u.c.) (Wershaw, 1993). Transformācijas procesos bez izcelsmes veģetācijas un humifikācijas procesiem būtiska loma ir arī mikrobiālajai iedarbībai un to metabolītiem, kā rezultātā veidojas heterogēna, slāpekli saturoša un pret degradāciju relatīvi noturīga HV struktūra.

HV struktūras un īpašību izpētei tiek pielietotas dažādas metodes, tai skaitā spektroskopiskās. Katra no metodēm sniedz ieguldījumu HV īpašību raksturošanā, kā arī to izmaiņu noteikšanai humifikācijas gaitā. Piemēram, kūdras HS pirolīzes produktos ir augstāks alifātisko ogļūdeņražu daudzums kā no brūnoglēm, augsnes un ūdeņiem izdalītajās HS (Lu et al., 2000), jo purvos, humifikācijai notiekot anaerobos apstākļos, samazinās ogļhidrātu daudzums, bet palielinās alifātisko un aromātisko savienojumu daudzums (Zacccone et al., 2008; Schellekens et al., 2009). Kūdrā un kūdras HS ir ievērojami vairāk siringilatvasinājumu un fenolu savienojumi nekā augsnes HS, kas saistāms ar lignīna izcelsmi organiskajā materiālā, kā arī tādu savienojumu kā melanoīdu, aminoskābju un polifenolu degradāciju (Chefetz et al., 2002).

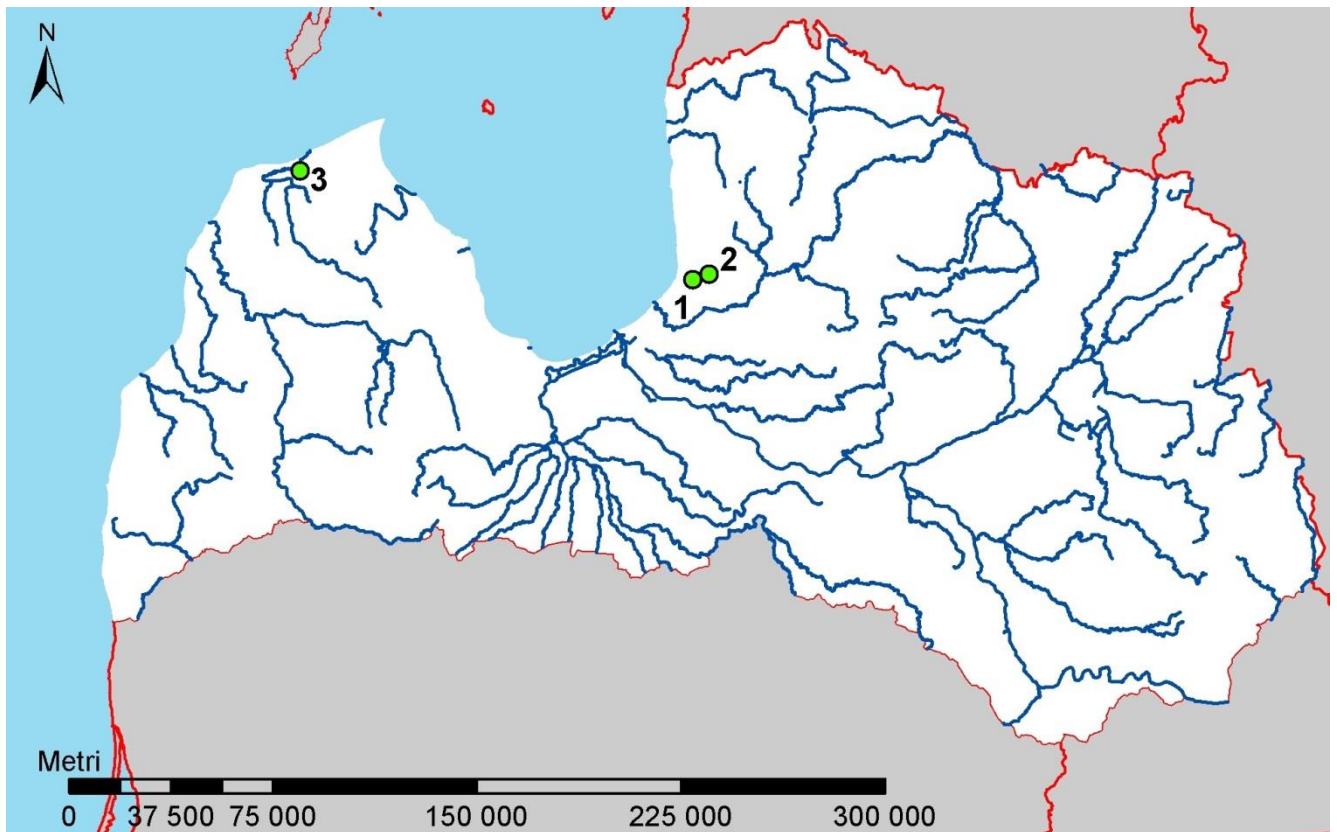
2. Materiāli un metodes

Tika izmantoti analītiski tīri reaģenti (Merck Co., Sigma – Aldrich Co., Fluka Chemie AG), kā arī šķīdumu sagatavošanai izmantots demineralizēts ūdens (10 – 15 MΩ/cm - Millipore Elix 3) (Millipore Co.).

Promocijas darbā izmantoti pilni purva griezumī no trīs atšķirīgas ģenēzes Latvijas purviem - Eipurū, Dižpurva un Dzelves purva (2.1. attēls).

2.1. Paraugu ievākšana

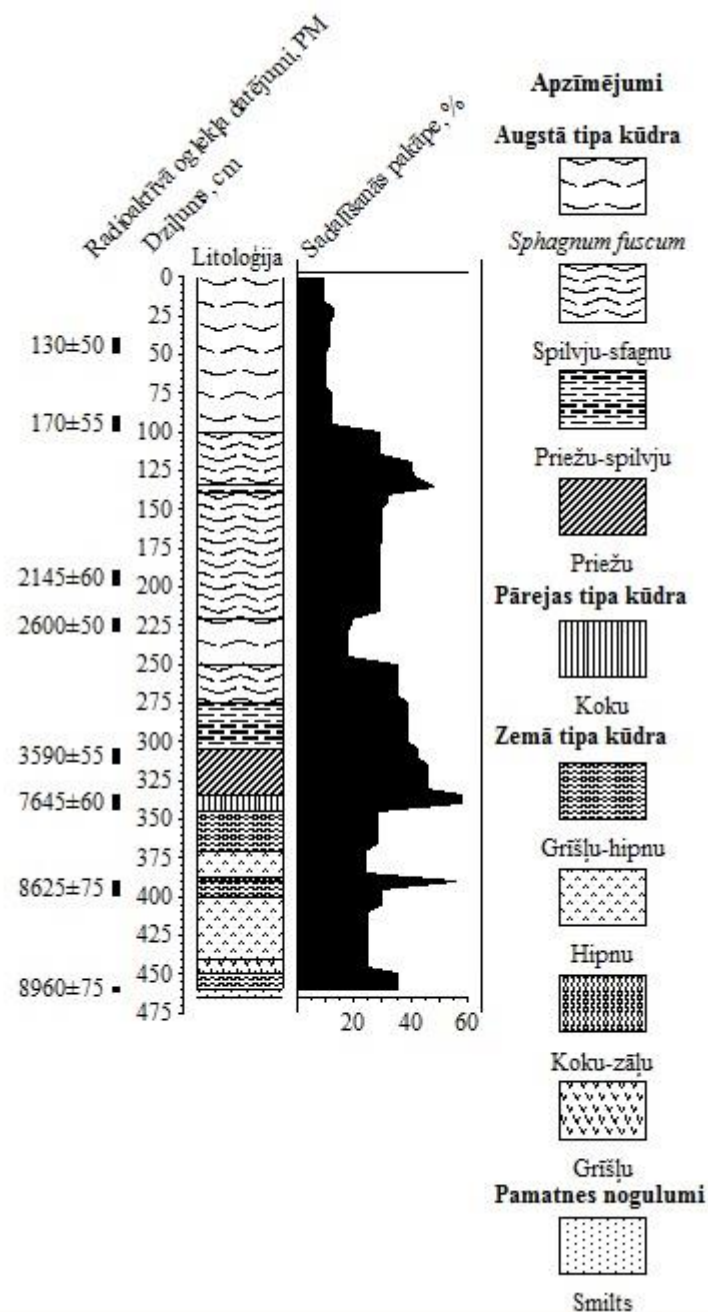
Promocijas darba ietvaros ar mīksto nogulumu urbi (*Eijkelkamp*) tika ievākti purvu griezumī, kas tika sadalīti pēc atšķirīga botāniskā sastāva un kūdras sadalīšanās pakāpes, ievietoti sterilos traukos un laboratorijā izžāvēti. No kūdras paraugiem tika izdalītas humīnskābes, izmantojot IHSS standartmetodi (Tan, 2005). Tika veikts komplekss kūdras un kūdras humīnskābju raksturojums, izmantojot dažādas izpētes metodes. Kopskaitā tika izdalīti un raksturoti 75 paraugi (kūdras humīnskābes), kā arī veikts to salīdzinājums ar no citām vidēm izdalītām humīnskābēm un fulvoskābēm.



2.1. attēls. Pētīto purvu atrašanās vietas, 1-Dzelves purvs, 2-Eipura purvs, 3-Dižpurvs.

Eipuru purvs

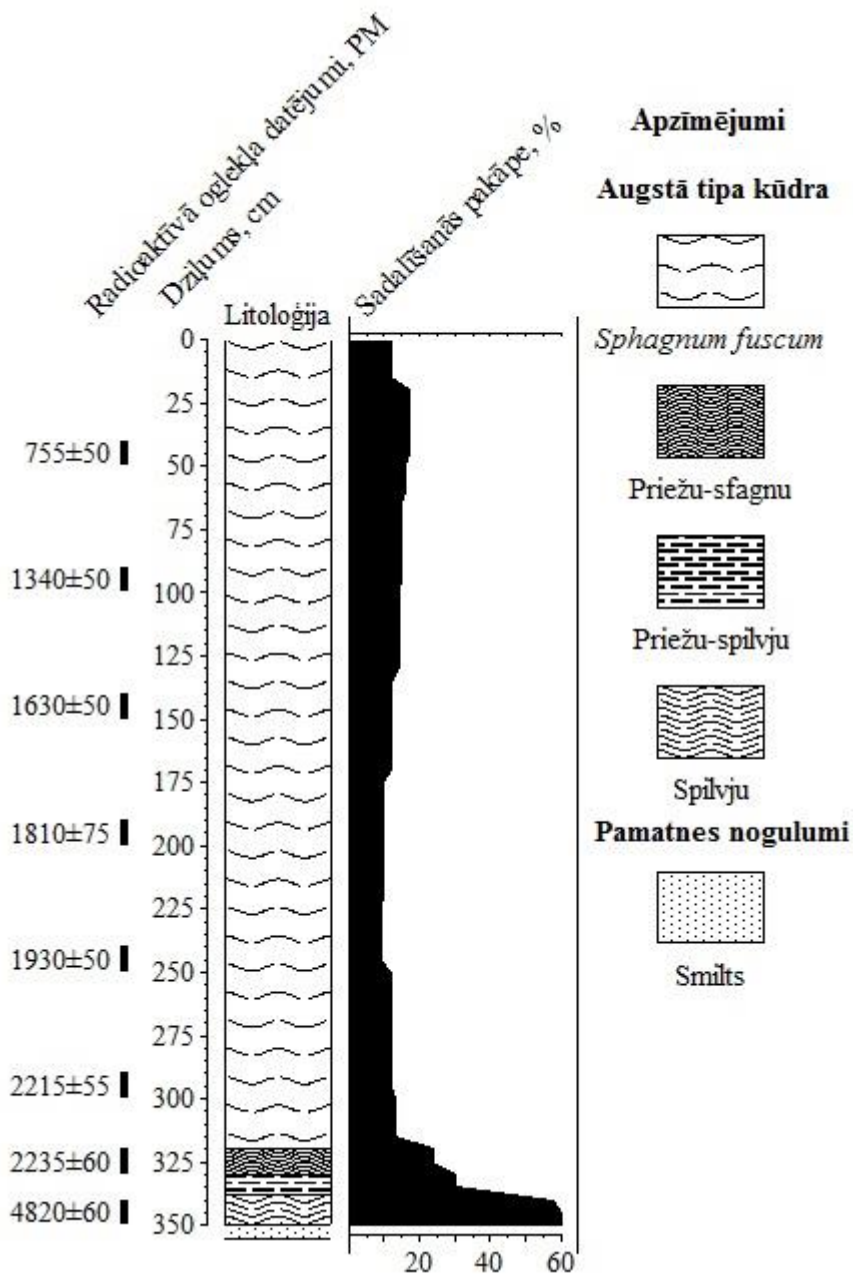
Eipuru purvs atrodas Sējas novada austrumu daļā – Viduslatvijas zemiens Ropažu līdzenumā un tā platība ir 179 ha (Silamiķele, 2010). Eipuru purva kūdras profilu ($57^{\circ}14'53,4''$ N; $24^{\circ}37'00,3''$ E) veido gan augstā, gan pārejas, gan zemā purva kūdra (2.2. attēls). Purva centrālajā daļā augstā tipa purva kūdra ir līdz 3,34 m dziļumam, pārejas tipa kūdra no 3,34 m līdz 3,45 m dziļumam, un no 3,45 m dziļuma sākas zemā tipa purva kūdra.



2.2. attēls. Eipuru purva stratigrāfija un botāniskā sastāva raksturojums.

Dzelves purvs

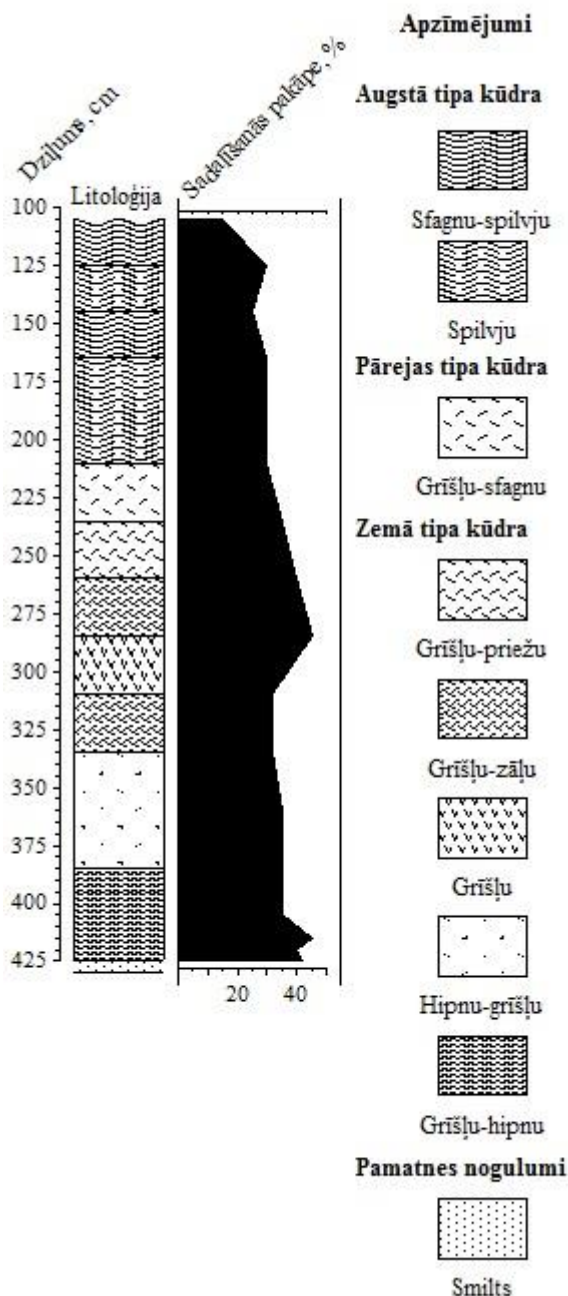
Dzelves purvs atrodas Sējas novadā Piejūras zemienu Rīgas līdzenumā. Tā platība ir 1315 ha, un purva lielāko daļu aizņem augstais purvs (1181 ha), kūdras slāņa vidējais biezums ir 1,6 m, bet maksimālais biezums vietām sasniedz 5 m (Silamiķele, 2010). Dzelve purva kūdras profilu (57°13'58,2" N; 24°30'12,2" E) veido augstā tipa kūdra, kas veidojusies no fuskuma sfagniem (2.3. attēls).



2.3. attēls. Dzelves purva stratigrāfija un botāniskā sastāva raksturojums

Dīžpurvs

Dīžpurva purvs atrodas Venstpils novadā Piejūras zemienē kāpu – vīgu kompleksā. Tā platība ir 131 ha, un purva lielāko daļu aizņem augstais purvs (121 ha), kūdras slāņa vidējais biezums ir 1,8 m, bet maksimālais biezums vietām sasniedz 5 m (Silamiķele, 2010). Paraugu ņemšanas vieta Dīžpurvā izvēlēta tipiskā augstā sūnu purva biotopu kompleksā ar kūdras veidojošām augu sabiedrībām (57°34'51.1655", 022°07'00.1193") (2.4. attēls).



2.4. attēls. Dižpurva stratigrāfija un botāniskā sastāva raksturojums.

2.2. Kūdras un to humusvielu raksturošana

Elementu sastāva (C, H, N, S) un to attiecību noteikšanai tika izmantots elementu analizators *Carlo Erba Elemental Analyser EA-1108*. Iegūtais elementu sastāvs tika normalizēts pret pelnu saturu un O tika aprēķināts kā starpība. Pelnu saturs tika noteikts 50 mg parauga karsējot 8 h pie 750 °C. Elementu sastāvs tika izmantots, lai aprēķinātu elementu attiecības H/C, O/C un N/C.

Elementu attiecības tika aprēķinātas pēc šādiem vienādojumiem (1, 2, 3):

$$O/C = \frac{(M_C \cdot O\%)}{(M_O \cdot C\%)} \quad (1) \quad H/C = \frac{(M_C \cdot H\%)}{(M_H \cdot C\%)} \quad (2) \quad N/C = \frac{(M_C \cdot N\%)}{(M_N \cdot C\%)} \quad (3),$$

kur M_X ir elementa molmasa, bet $X, \%$ ir elementa procentuālais daudzums paraugā.

Humifikācijas pakāpe – D_{540} (Blackford et al., 1993; modificēts – Borgmark, 2005b) tika noteikta 1,00 g kūdras karsējot 1,5 h kopā ar 25 ml 8 % NaOH plastmasas trauciņos, kas tika ievietoti ūdens vannā (95 °C). Pēc karsēšanas paraugs tika filtrēts un 12,5 ml filtrāta atšķaidīja līdz 100 ml ar

demineralizētu ūdeni un mērīja adsorbciju pie 540 nm. Humifikācijas pakāpe tika izteikta kā kūdras ekstrakta absorbcija pie 540 nm.

Fluorescences spektroskopija. HS (5 mg/l, pH-8) fluorescences spektri tika uzņemti ar *Perkin Elmer LS 55* fluorescences spektrometru un spektru apstrāde veikta ar programmu FL Winlab. 3D fluorescences spektri tika uzņemti ierosināšanas un emisijas reģionā 240 – 600 nm, izmantojot soli – 3 nm un skenēšanas ātrumu – 500 nm/min ar *Horiba Aqualog* fluorescences spektrometru.

UV spektrometrija. UV spektri tika uzņemti ar *Thermospectronic Helios γ UV (Thermo Electron Co)* spektrofotometru. UV spektru attiecības E_2/E_3 (Peuravuori et al., 1997) un E_4/E_6 (Chen et al., 1977) aprēķinātas, izmantojot spektra absorbcijas vērtības pie viļņu garuma 280 un 360, kā arī 465 un 665 nm.

UV spektru attiecības $E_{280/472}$, $E_{280/664}$, $E_{472/664}$ aprēķinātas, izmantojot spektra absorbcijas vērtības pie viļņu garuma 280, 472 un 664 nm (Albrecht et al., 2011), savukārt $E_{270/400}$ aprēķināšanai vērtības pie viļņu garuma 270 un 400 nm (Uyguner et al., 2005). $E_{254/436}$ tika izmantotas absorbcijas vērtības pie viļņu garuma 254 un 436 nm (Shirshova et al., 2006).

Specifiskā absorbcija A_{280} (Chin et al., 1994), A_{254} un A_{436} (Shirshova et al., 2006), kā arī A_{340} (Scott et al., 2001) tika aprēķināta, izmantojot UV-Vis absorbciju pie viļņu garuma 280, 254, 436 un 340 nm attiecīgi, kuru vērtības tika normalizētas pret oglekļa molāro koncentrāciju sagatavotajā šķīdumā (Chin et al., 1994).

Koeficienta $\Delta \log K$, vērtība tika iegūta $\Delta \log K = \log A_{400} - \log A_{600}$ (Fong et al., 2006).

Furjē transformācijas infrasarkanā starojuma spektroskopija. Furjē transformācijas infrasarkanās gaismas spektri tika uzņemti ar *PerkinElmer Spectrum BX FTIR* infrasarkanā spektroskopu. Spektri tika uzņemti diapazonā no 4000 cm^{-1} līdz 400 cm^{-1} , izmantojot KBr tabletes.

Protonu kodolmagnētiskā rezonanses (^1H KMR) spektroskopija. Humiskābju paraugu ^1H KMR spektri tika uzņemti ar 400 MHz *Varian 400 MR* spektrometru. HS paraugi (15 mg) tika izšķīdināti 9 mL $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ (5%) un ķīmiskā nobīde mērīta attiecībā pret tetrametilsilāna ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) signālu.

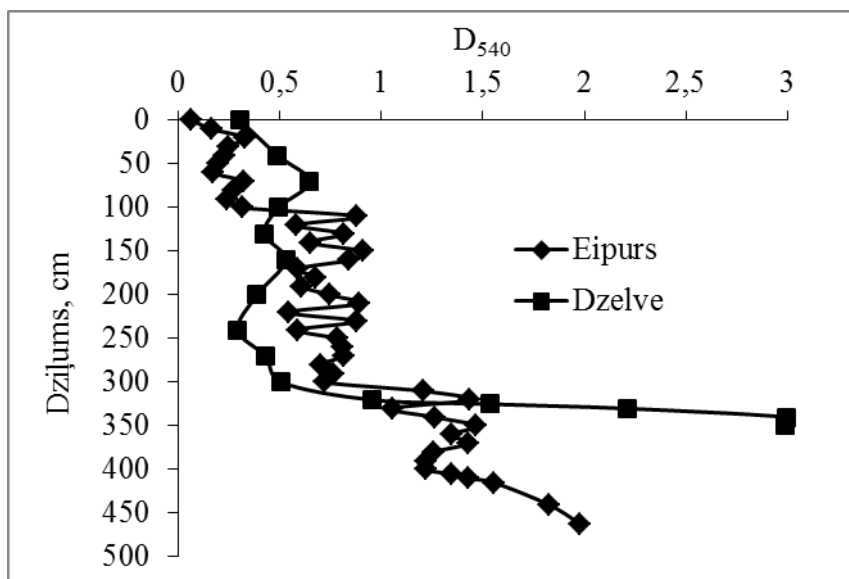
Cietās fāzes oglekļa izotopa ^{13}C KMR spektroskopija. Cietās fāzes oglekļa izotopa ^{13}C KMR spektroskopijai tika izmantota mērījuma tehnika ar šķērspolarizāciju un iespēju veikt mērījumus ar rotācijas vērsumu zem maģiskā leņķa. Tika izmantots plata kodola *Bruker Avance 600 MHz* cietfāzes kodolmagnētiskās rezonanses spektrometrs. Mērījumi tika veikti ar 2 ms kontakta laiku un 2 s atkārtojumu. Rotācijas frekvence zem maģiskā leņķa tika iestatīta uz 10 kHz, ķīmiskās nobīdes signāliem izmantojot references pīķi adamantānam (kreiso pīķi) pie 38,48 m.d.

Pirolīze – gāzes hromatogrāfija/masspektrometrija. Analītisko pirolīzi veica mikropirolizatorā *Frontier Lab Micro Double-shot Pyrolyser Py-2020iD* 500 °C temperatūrā (uzsildīšanas ātrums 600 °C/st.). Pirolīzes produkti tika analizēti ar gāzes hromatogrāfu, kurš aprīkots ar masspektrometru *Shimadzu GC/MS – QP 2010* (kolonnu *RTX-1701*). Individuālie savienojumi tika identificēti, izmantojot masspektrometru datubāzi *MS NIST 147.LII3*.

3. Rezultāti un diskusija

3.1. Kūdras elementsastāvs

Kūdras elementsastāva izpētē apliecina, ka nozīmīga loma ir izcelsmes veģetācijai un tās sastāvam (Lamlom et al., 2003; Thomas et al., 2007 Maksimova et al., 2013), sevišķi attiecībā uz oglekļa un slāpekļa koncentrācijām, ko ietekmē gan hidroskifenolu (vaskulāro augu izcelsme) spēja saistīt slāpekļa savienojums (Kalbitz et al., 1999; Burdon, 2001), gan sfagniem raksturīgā mikrobioloģiskās darbības inhibēšana un ar to saistāmā slāpekļa saistīšanu (Verhoeven et al., 1995; Silamiķele, 2010). Bez izcelsmes veģetācijas otrs būtiskākais faktors ir organiskā materiāla (kūdras) vecums, kura laikā materiāls ir ticis gan aerobi, gan anaerobi, kā arī abiotiski un biotiski degradēts (Wershaw, 2004), tādējādi zaudēdams daļu skābekļa, taču piesātinoties ar oglekli.



3.1. attēls. Humifikācijas pakāpes – D_{540} mainība Eipura un Dzelves purva profilos.

Pētīto kūdras profilu elementsastāva attiecības un to variabilitāte ir salīdzināma ar citu reģionu un purvu tipu izpētes rezultātiem (Baran, 2002; Cocozza et al., 2003; Gondar et al., 2005; Zaccone et al., 2007). H/C un O/C attiecību variabilitāte ir zemāka par izcelsmes organiskā materiāla sadalīšanās pakāpes un botāniskā sastāva daudzveidības fluktuācijām, kas uzsver, ka bez humifikācijas procesiem (3.1. attēls) un atšķirīga izcelsmes augu sastāva viens no būtiskiem virzošajiem procesiem organiskā materiāla transformācijā ir pārorgļošanās (Kalaitzidis et al., 2006) (3.3. attēls).

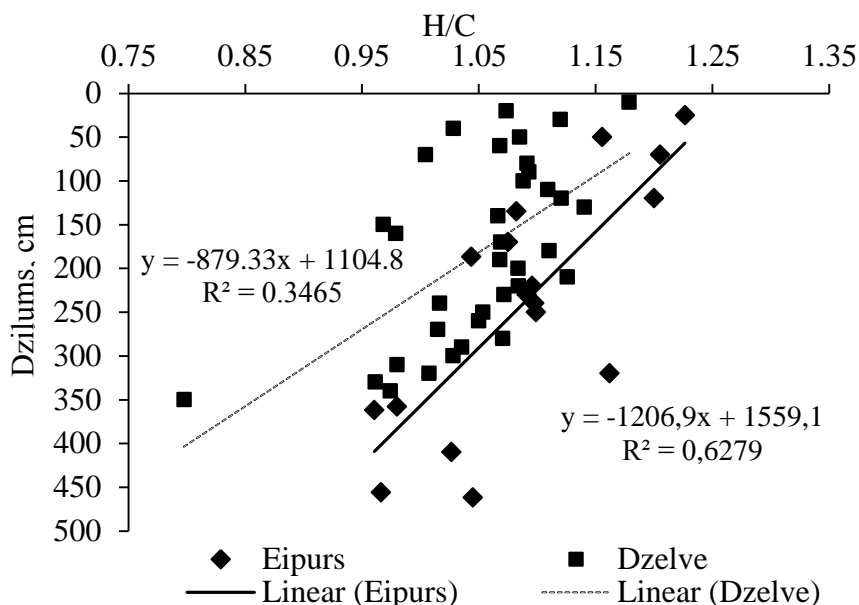
3.2. Kūdras humīnskābju elementsastāvs

Pētīto kūdras humīnskābju elementsastāvam purva profilos piemīt augsta variabilitāte. Oglekļa koncentrācija variē robežās no 43 % līdz 60 %, ūdeņraža – no 4,2 % līdz 5,7 %, slāpekļa – no 1,8 % līdz 3,2 %, sēra – no 0,2 % līdz 1,7 % un skābekļa – no 31 % līdz 44 % (3.6., 3.7., 3.8. tabula). Līdzīgi kā kūdrā, arī kūdras HS oglekļa daudzums palielinās, pieaugot pētīto purvu profila dziļumam. Oglekļa daudzuma pieaugums ir proporcionāls skābekļa daudzuma samazinājumam, kas liecina par organiskā materiāla mineralizāciju izdaloties gāzēm (CO_2 , CH_4) no purviem, kā arī organiskā materiāla transformāciju, kad skābekli saturošie ogļhidrāti veido kondensētus heterocikliskus un alifātiskas virknes savienojumus, un fenolu savienojumi degradējas.

Pētīto kūdras HS elementsastāva mainība humifikācijas gaitā ir līdzīga kūdras HS sastāva variabilitātei, kas izdalītas no dažādiem reģioniem un purvu tipiem (Zaccone et al., 2007; Anderson et al., 1986; Qiang et al., 1993; Yamaguchi et al., 1998; Garnier-Sillam et al., 1999). Līdzīgi kūdras elementsastāva variabilitātei arī kūdras HS sastāva veidošanā nozīmīga ir izcelsmes veģetācija, kā arī relatīvi vienlīdzīga nozīme jāpiešķir humifikācijas procesiem un organiskā materiāla transformācijai to gaitā. Šie rezultāti ir līdzīgi ar Argentīnas purvu izpētes secinājumiem, nosakot, ka HV struktūras izveidei būtiskākais faktors ir veģetācija, taču otrs pēc nozīmības ir aerobās un anaerobās vides īpatnības, tālāk sekojot materiāla sadalīšanās pakāpei (Schellekens et al., 2009). Elementsastāvs ir nozīmīgs organiskā materiāla raksturlielums, taču tas neatspoguļo komplicēto HS veidošanās procesu ar iesaistītajām vielām un to grupām, tāpēc HS strukturālo komponentu atšķirību kontekstā kā būtiskākais faktors minams organiskā materiāla humificēšanās, veģetācijas satāvam spēlējot sekundāru lomu.

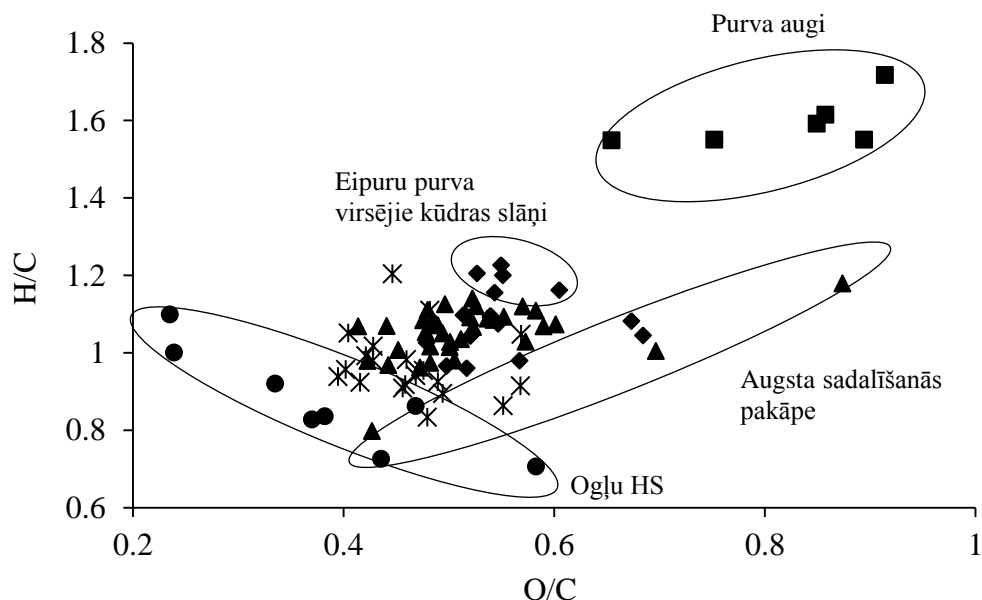
3.3. Kūdras humusvielu elementsastāva attiecības

Humusvielu struktūras mainība kūdras profilā raksturojama, izmantojot arī elementsastāva attiecības. Elementu attiecība H/C (3.2. attēls) raksturo alifātisko struktūru daudzumu, kā arī ūdeņraža proporcijas samazinājumu humīnskābju molekulās.



3.2. attēls. Humīnskābju sastāva elementu attiecības H/C mainība Eipura un Dzelves purva profilos.

Līdzīgi kā kūdrā arī kūdras HS purva profilā novērojams H/C attiecības samazinājums, pieaugot dziļumam, taču pateicoties relatīvi augstākam oglekļa saturam HS šīs vērtības ir zemākās kā kūdrai. Eipuru purvā neatkarīgi no oglekļa daudzuma, taču līdzīgi udeņraža daudzumam mainās arī H/C attiecība, iezīmējot humifikācijas procesu nozīmi organisko vielu transformācijās gaitā, jo pieaugot kūdras profila dziļumam, novērojams alifātisko savienojumu samazinājums. O/C attiecība gan kūdrā, gan kūdras HS samazinās līdz ar purva profila dziļumu, kas norāda uz organiskā materiāla transformāciju, tam kļūstot aromātiskākam. Elementu sastāva attiecību mainība ir atkarīga ne tikai no humifikācijas procesiem kūdrā, bet arī no kūdras botāniskā sastāva, jo sūnu sastāvā ir vairāk ogļhidrātu, savukārt, augstākajiem augiem (koki, zālaugi u.c.) ir novērojams augstāks aromātisko savienojumu īpatsvars nekā sūnās, kas saistāms ar lignīna savienojumu klātbūtni.



3.3. attēls. Van Krevelena grafiks, kura konstruēšanai izmantotas no 3 augstajiem purviem (Eipurs (◆), Dzelves purvs (▲), Dižpurvs (×)) izdalīto humīnskābju (75 paraugi), kā arī kūdras veidojošo augu (■) un ogļu (●) HS elementsastāva attiecības H/C un O/C.

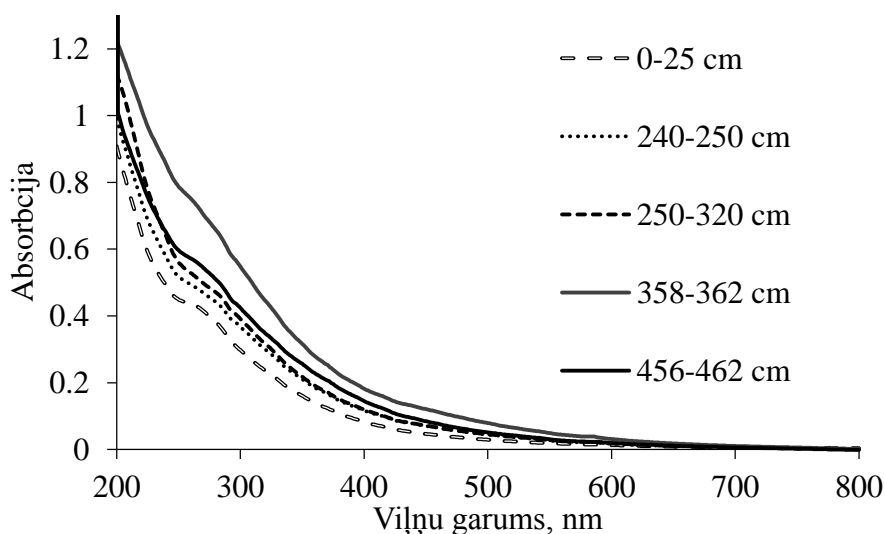
Iepriekšminētās organiskā materiāla transformācijas kopsakarības salīdzinot to ar humusvielām, kas izdalītas no citām vidēm, kā arī kūdru veidojošajiem augiem ir iespējams analizēt, izmantojot Van Krevelena grafiku, kuru relatīvi bieži izmanto HS izpētei un oglekļa biogeoķīmiskā cikla vielu pārvērtību raksturošanai (Van Krevelen, 1950). Šis grafiks (3.3. attēls), izmantojot elementsastāva attiecības H/C un O/C, parāda organiskā oglekļa, respektīvi, kūdras HS struktūras transformācijas pakāpi. Šī transformācija norisinās organiskajam materiālam humificējoties ar atšķirīgu degradācijas pakāpes intensitāti, raksturojot HS dehidrogenizāciju (ūdeņraža atomu atšķelšanos, H/C samazināšanās), dekarboksilēšanos (karboksilgrupu daudzuma un O/C samazināšanās) un demetilēšanos (metil- un metoksilgrupu atšķelšanos) HS ģenēzes laikā (Barančikova et al., 1997). Demetilēšanās ir raksturīga HS, kuras ir izdalītas no kūdras ar ļoti augstu sadalīšanās pakāpi. Kūdras diaģenēzes gaitā mainās kūdras HS elementsastāvs un tā attiecības, līdz ar to arī struktūra, liecinot, ka tiek degradētas labilas struktūras sastāvdaļas (ogļhidrāti, aminoskābes u.c.) un veidojas termodinamiski stabilāka struktūra (aromātiskie un poliaromātiskie savienojumi). Šobrīd kūdras HS ir to transformācijas procesa vidusposmā, veidojoties no augiem un to degradācijas produktiem un tuvojoties oglēm līdzīgam organiskajam materiālam. Būtiski atšķirīgs no pētītajiem purviem ir Dižpurvs ar tā atšķirīgo ģenēzi, tipu un augsto C saturu HS tā novietojums Van Krevelena grafikā ir vistuvāk ogļu HS sastāvam.

Kaut gan humifikācijas gaitā ir novērojama O/C samazināšanās, tomēr notiek arī attiecīgo kūdras HS struktūras papildināšanās ar karboksilgrupām, ko apliecina arī FTIS rezultāti, kaut gan kopējais HS skābums samazinās, izņemot Eipura un Dižpurva pamatnē novietoto kūdras slāņu HS. To var saistīt gan ar dehidrogenizāciju, gan pirolīzes-masspektrometrijā iegūtajiem rezultātiem par purva pamatnes kūdras veidojošā botāniskā sastāva ietekmi, kas pamatā veidoti no vaskulāriem augiem un to struktūrā esošo siringil-, kanēļskābes un vaniļna atvasinājumu esterificēšanos un demetoksilāciju (skatīt nodaļu 3.9. Kūdras humusvielu pirolīze – gāzes hromatogrāfija/masspektrometrija).

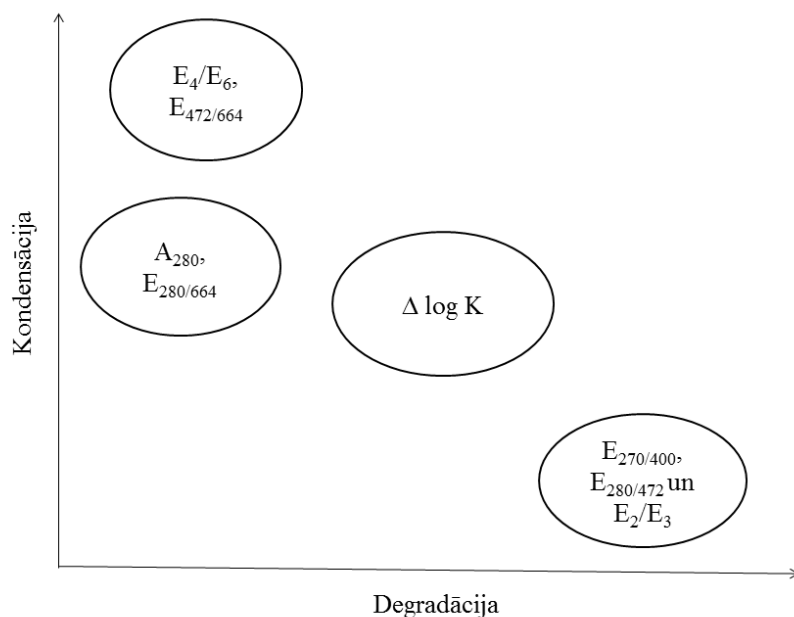
3.4. Kūdras humusvielu UV-Vis spektrometrija

Kūdras humīnskābju UV-Vis spektriem, pieaugot viļņu garumam, samazinās UV absorbcija (3.4. attēls) un to spektra plecs starp 240 un 290 nm liecina par aromātisko struktūru un aromātiskā oglekļa virknes savienojumu klātbūtni (hinonu un ketonu savienojumi) (C=C, C=O, N=N) (Chin et al., 1994), kuru daudzums palielinās, pieaugot kūdras profila dziļumam.

Kūdras HS struktūrā ir augstāks alifātisko savienojumu daudzums, savukārt no oglēm un augsnes izdalītajām HS ir augstāks aromātisko savienojumu daudzums. Šīs strukturālās atšķirības var radīt ne tikai atšķirīga materiāla bioloģiskā izcelsme, bet arī organiskā materiāla daļiņu izmērs, kas vairumā gadījumu ir atkarīgs no kūdras sadalīšanās pakāpes (Preston et al., 1989). Lielāka izmēra daļiņas satur ievērojami augstāku ogļhidrātu daudzumu (4-5 reizes), to izmērs un līdz ar to arī ogļhidrātu daudzums samazinās, kūdrai sadaloties (Preston et al., 1989).



3.4. attēls. Eipuru purva kūdras humīnskābju UV-Vis spektri atkarībā no kūdras slāņa izvietojuma dziļuma purvā.

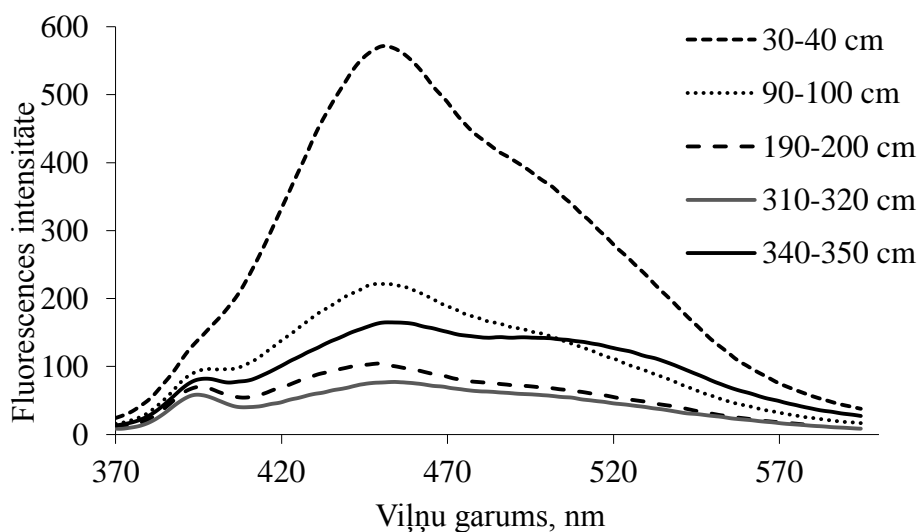


3.5. attēls. UV-Vis spektru izmantošanas iespējas humīnskābju funkcionalitātes un humifikācijas procesu raksturošanai.

Aprēķinātās absorbcijas intensitāšu attiecības UV-Vis spektros ir iespējams sagrupēt pēc to spējas attēlot humīnskābju funkcionalitāti (3.5. attēls). Visu trīs grupu UV spektru attiecības (1 - E_4/E_6 , $E_{472/664}$; 2 - $E_{270/400}$, $E_{280/472}$ un E_2/E_3 ; 3 – īpatnējā absorbcija A_{280} , $E_{280/664}$) un $\Delta \log K$ parāda, ka humīnskābju sastāvā, pieaugot kūdras profila dziļumam, pieaug aromātiskums, kopējais skābums, fenolu savienojumu degradācijas pakāpe, ko tikai daļēji ietekmē kūdras veidojošā veģetācija.

3.5. Kūdras humusvielu fluorescences spektroskopija

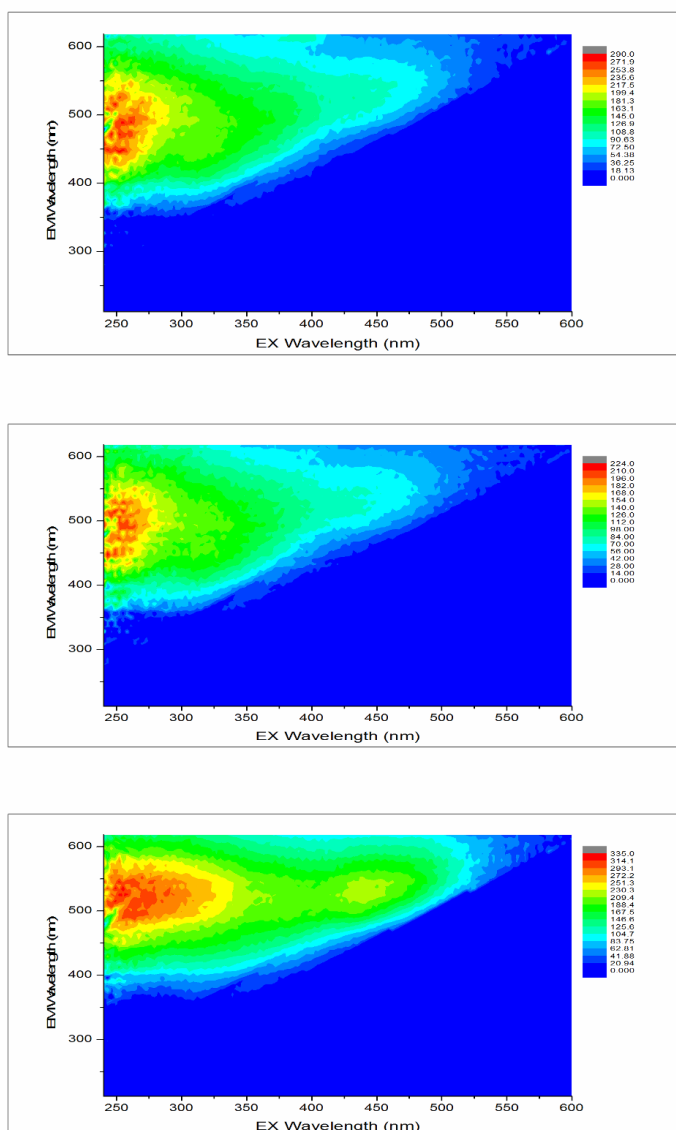
Pētīto kūdras HS emisijas spektrus raksturo emisijas signāla maksimums ap 440-460 nm ar spektra plecu pie 510-520 nm (3.6. attēls), līdzīgi kā citu pētnieku pētīto purva profila HS (Cocozza et al., 2003; Šīre, 2010). Izteiktāks spektra plecs pie 510-520 nm novērojams purva profila zemākajiem slāņiem, kas saistāms ne vien ar atšķirīgu purva tipu un organiskā materiāla sadalīšanās pakāpi, bet arī lignīna atvasinājumu (flavoni un flavonoīdi) klātbūtni un materiāla kondensācijas pakāpi (Senesi et al., 1991; Chen et al., 2003).



3.6. attēls. Fluorescences emisijas spektri Dzelves purva profila humīnskābēm (ierosināšana - 350 nm).

Grīšļos atšķirībā no sūnām ir daudz augstāks proteīnu saturs (Fuchsman, 1980), kas kopā ar atšķirīgu purva ģenēzi rada atšķirības HS struktūrā, kurai ir augstāks aromātiskums un metoksilgrupu saturs.

Dzelves purva profila HS 3D fluorescences spektru α ($\lambda_{ier}/\lambda_{em}=240-275/440-535$ nm) pīķis ir relatīvi līdzīgs (3.7. attēls), tomēr nedaudz nobīdās garāku viļņu garuma virzienā, pieaugot purva profila dziļumam, turklāt signāla intensitātei ir izteikti augsta savstarpējā korelācija ($R^2=0,9266$) ar aromātiskajiem savienojumiem ar skābekli un slāpekli to struktūrā (fenoli, aromātiskie ēteri un amīni). Līdzīgas šī signāla mainības tendences, taču mazāka savstarpējā korelācija ar fenoliem, aromātiskajiem ēteriem un amīniem ir Eipura un Dižpurva purva profilu HS, turklāt šim signālam ir novērojama augstāka saistība ar aromātiskumu nekā alifātiskumu. Savukārt β ($\lambda_{ier}/\lambda_{em}=330/440-450$ nm) pīķis ar relatīvi augstu korelāciju ($R^2=0,5427$) raksturo ogļhidrātu saturu HS un nav novērojams tikai Dzelves purva pamatnes, augsnes un leonardīta HS. Eipura un Dižpurva purvu profilu zemāk novietoto slāņu HS β pīķi pie tādas pašas ierosināšanas enerģijas ir lielāki un visa profila griezumā nav tik izteikta intensitātes samazināšanās kā Dzelves purva HS. Tas apliecina ne tikai atšķirīga botāniskā sastāva nozīmīgumu, bet arī to, ka šis pīķis daļēji atspoguļo arī ogļhidrātu klātbūtni HS struktūrā, kas saistīti ar heteroatomiem (slāpekļa un skābekļa) ciklisko polisaharīdu sastāvā (Zacccone et al., 2011).



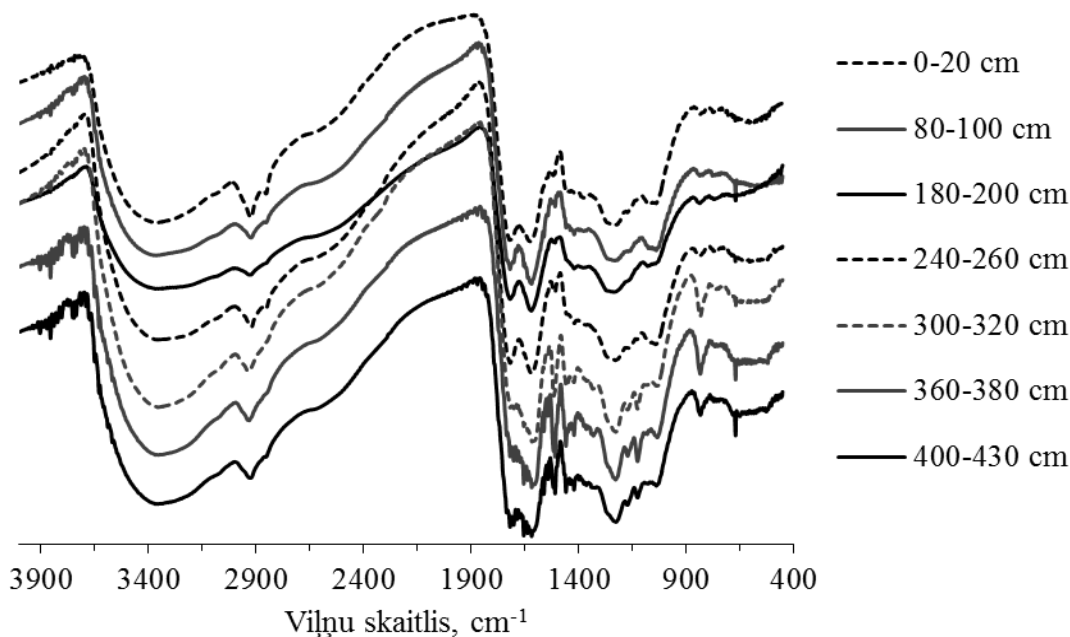
3.7. attēls. 3D fluorescences spektri Dzelves purva profila humīnskābēm (0,3-0,4 m; 3,1-3,2 m; 3,4-3,5 m).

Dzelves purva pamatnes, Eipuru purva (3,20-4,10 m) un Dižpurva (1,40-2,00 un 2,80-3,20 m) HS ir novērojams C ($\lambda_{ier}/\lambda_{em}=430-460/505-545$ nm) pīķis, kura saistība ar aromātiskumu ir neizteiksmīga, bet būtu izskaidrojams ar humifikācijas gaitā notiekošo lielmolekulāro savienojumu degradāciju mazākos fragmentos (kondensētas aromātiskās struktūras) (Valencia et al., 2013), turklāt saistāms ar augstāku kūdras sadalīšanās pakāpi un botāniskā sastāva izmaiņām.

3.6. Kūdras humusvielu Furjē transformācijas infrasarkanā spektrometrija

Pētīto HS FTIS spektri ir līdzīgi pēc to absorbcijas līniju novietojuma. Salīdzinot ar kūdras HS, augšņu HS FTIS spektros novērojams, ka metilēngrupas $-(CH_2)_n-$ atrodas salīdzinoši īsas virknes alkānu sastāvā ($n < 4$) (3.8. attēls). HS, kūdras un augu FTIS spektros novērojamie alifātiskie savienojumi un $-OH$ grupas apliecina izcelsmes organiskā materiāla nozīmību, jo kūdru veidojošo augu sastāvā esošās $-OH$, metilēn-, metil- un metoksil- grupas ir atrodamas arī kūdrā un no tās izdalītajās HS. Palielinoties purva profila dziļumam, atšķirībā no kūdras, kurā nav novērojamas izteiktas šo grupu daudzuma izmaiņas, HS un FS struktūrā samazinās to daudzums. Salīdzinot ar no citām vidēm izdalītajām HS (Abbt-Braun et al., 2004), var novērot, ka ūdeņu HS un FS ir izteikti augsts $-OH$ grupu saturs, bet ļoti maz metil-, metilēn un metoksil- grupu.

Pieaugot purva profila dziļumam, novērojama alifātisko aldehīdu, ketonu un esteru degradācija, kuru daudzums kūdrā un kūdras HS ir tieši atkarīgs no kūdras botāniskā sastāva un organiskā materiāla transformācijas pakāpes. Tādiem pētītajiem augiem kā spilves, virši, vistenes ir raksturīga alifātisko savienojumu klātbūtne, bet tādu sūnu sugu kā magelāna sfagni, parastais dzegužlins (*Polytrichum commune*) un purva krokkvācelīte (*Aulacomnium palustre*) sastāvā var identificēt arī nelielu daudzumu aromātiskos esterus, ketonus un aldehīdus. Rezultātā, visu pētīto purva profila virsējo slāņu (3.19., 3.20., 3.21. attēls), ko veido fuskuma sfagni un spilves, kūdrā un tās HS ir raksturīgs augsts karbonilgrupu daudzums, bet profilu dziļākajos slāņos to alifātiskie savienojumi ir degradējušies un ir identificējams karbonskābju, amīdu daudzuma un aromātiskuma pieaugums (ketoni, hinoni u.c.), raksturojot organiskā materiāla kondensāciju un konjugāciju (Chen et al., 2002).



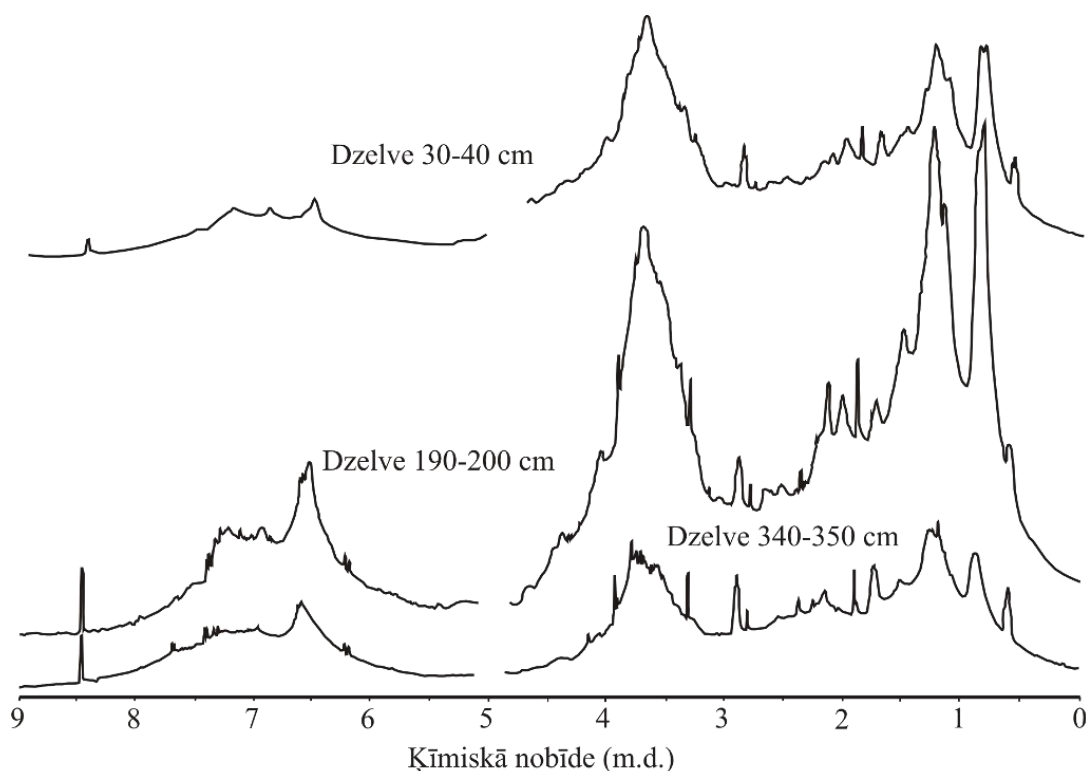
3.8. attēls. Dižpurva purva humīnskābju Furjē-transformācijas infrasarkanie spektri.

Visos pētītajos kūdras un kūdras HS profilos ir novērojams izteikts polisaharīdu un fenolu savienojumu daudzuma samazinājums. Salīdzinot ar kūdru, HS ir relatīvi niecīgs polisaharīdu daudzums, kas liecina par to degradāciju humifikācijas sākuma stadijā, kā arī HS preparatīvās izdalīšanas ietekmi, kuras laikā daļa polisaharīdi tiek hidrolizēti.

3.7. Protonu (^1H) kodolmagnētiskās rezonanses izmantošana kūdras humusvielu struktūras izpētei

Kūdras humīnskābju ^1H KMR spektros dominē alifātiskās struktūrās saistīti protonu signāli (intervāli 0-1,8 m.d.; 1,8-3,3 m.d. un 3,3-5 m.d.). Salīdzinot ar aromātisko savienojumu struktūrās saistīto protonu signāliem, to intensitāte ir zemāka.

Augstā purva kūdras HS atšķiras no citas izcelsmes HS (un tātad to uzbūve) vispirms pēc signālu intensitātes sadalījuma spektra alifātisko un aromātisko signālu daļās. Nosacīti iedalot spektru 3 daļās (alifātiskie protoni; ar elektronu akceptoriem saistītie protoni; aromātiskie protoni) un salīdzinot kūdras HS spektru signālu intensitātes maiņu Eipura purva profilā var novērot alifātisko protonu signālu intervāla samazināšanos (no 30,4 % kūdras augšējā slānī līdz 14,8 % apakšējā slānī), kā arī nedaudz samazinās protonu signāls, kas atrodas pie C, kas saistīti ar O esošām karboksilgrupās (no 21,1 % augšējā slānī līdz 13,6 % apakšējā slānī). Aromātiskās struktūrās saistīto protonu signālu intensitāte pieaug (no 11,2 % augšējā slānī līdz 31,7 % apakšējos slāņos). Pēdējie apstākļi ir jāuzsver īpaši, jo tas norāda uz to, ka notiekot kūdras sadalīšanās procesam, to humīnskābju aromātiskums palielinās.



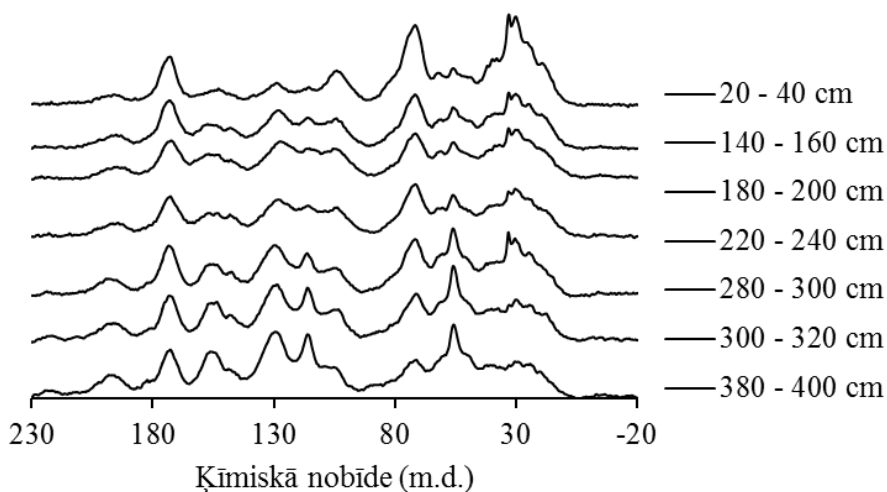
3.9. attēls. Dzelves purva kūdras humīnskābju ^1H KMR spektri.

Tā kā lignīna saturs kūdrā ir zems, tad aromātiskās struktūrās saistīto protonu daudzuma pieaugums norāda uz to veidošanos, notiekot alifātisko savienojumu kondensācijas procesiem, ko parāda kopējā alifātiskuma samazināšanās Eipura purva profilā no 88,2 % augšējā slānī līdz 68,3% purva apakšējos slāņos. Līdzīgas signālus svārstības novērojamas arī Dižpurva un Dzelves purva profilos (3.9. attēls).

3.8 ^{13}C KMR kodolmagnētiskās rezonanses izmantošana kūdras HS struktūras izpētei

Cietās fāzes oglekļa izotopa ^{13}C KMR spektroskopija ar šķērspolarizāciju un rotācijas vērsumu zem maģiskā leņķa sniedz informāciju par HS strukturālajiem komponentiem (Keeler et al., 2000; Francioso et al., 2001; Spaccini et al., 2006; Amir et al., 2010). Šo spektru signāli ir ar augstu izšķirtspēju, un tos var iedalīt astoņos spektra reģionos pēc oglekļa atomu piederības dažādām strukturālajām vienībām (3.10. attēls). Reģions 0-50 m.d. atbilst alifātiskajiem savienojumiem (CH_n), 50-60 m.d. atbilst metoksilgrupas ($-\text{OCH}_3$) rezonanses signālam, 60-90 m.d. raksturīgs ogļhidrātiem (C-O, N), bet 90-110 m.d. sastāv no oglekļa, kas saistīti ar heteroatomiem (slāpekļa un skābekļa)

ciklisko polisaharīdu sastāvā (OC-O, N). Reģions 110-140 m.d atbilst ogleklim, aromātiskajos savienojumos ar alkilgrupām, bet 140-160 m.d. atbilst ogleklim aromātiskajiem savienojumiem ar skābekli un slāpekli to struktūrā (fenolos, aromātiskajos ēteros un amīnos). Spektra reģions 160-190 m.d. attēlo karboksilgrupas, esterus un amīdus, savukārt, 190-220 m.d. atbilst ogleklim hinonos un ketonos (C=O) (Francioso et al., 2001; González Pérez et al., 2004; Spaccini et al., 2006; Amir et al., 2010).



3.10. attēls. Dižpurva purva kūdras humīnskābju ¹³C KMR spektri.

Visas pētītās kūdras humīnskābes parāda līdzīgu alifātisko (C-H, C-N, O-CH₃ un citas grupas polisaharīdu sastāvā) un aromātisko struktūru klātbūtni to struktūrā. Bez aromātiskuma un alifātiskuma nozīmīgs HS uzbūves komponents ir karboksilgrupas, kuru daudzums pētītajās HS svārstās diapazonā 9,1-13 %, tomēr galvenais HS uzbūves pamatjautājums ir savstarpējā aromātiskuma un alifātiskuma attiecība. Kaut gan aromātiskums kūdras HS variē 13-33,8 %, bet kūdras veidojošajās sūnās (pamatā *Sphagnum*) tas ir niecīgs, nepārsniedzot 5,9 %. Tas nozīmē, ka būtisku daļu no kūdras augšējiem slāņiem izdalīto HS sastāva veido alkēni. Savukārt, no zemākajiem kūdras slāņiem, izdalīto HS struktūrā, aromātiskuma prekursors ir lignīna sadalīšanās produkti, kuru izcelsme ir vaskulāro augu atliekas.

¹³C KMR spektru rezonanses signālu izmaiņas kūdras profilos sniedz iespēju izsekot organisko vielu transformācijai humifikācijas procesos. Nozīmīgs samazinājums novērojams alifātisko (alkil-) savienojumu daudzumā (0-50 m.d.), palielinoties kūdras profila dziļumam, tas samazinās gandrīz divas reizes (3.1. tabula). Sūnu un kūdras sastāvā ir augsts ogļhidrātu daudzums, kas tiek uzskatīti par viegli degradējamiem, taču pētīto kūdras HS un sūnu ¹³C KMR spektru rezultāti liecina, ka ogļhidrātu daudzuma izmaiņas humifikācijas procesos kūdras profilā ir nenozīmīgas. Tajā pašā laikā, salīdzinot ogļhidrātu daudzumu kūdras veidojošajā veģetācijā un kūdras HS, kas izdalītas no purva augšējiem slāņiem, var novērot būtiskas izmaiņas, kas liecina, ka tikai daļa ogļhidrātu no sūnām tiek iekļauta HS struktūrā, kas humifikācijas procesos degradējas niecīgā apjomā. Līdzīgi ogļhidrātiem arī oglekļa daudzums esteru un karboksilgrupās (160-190 m.d.) kūdras profilā humifikācijas gaitā mainās nenozīmīgā apjomā. Savukārt, salīdzinot karboksilgrupu saturu kūdras veidojošajā veģetācijā un kūdrā var novērot būtiskas atšķirības, kas nozīmē, ka karboksilgrupas veidojas organisko vielu transformācijas sākuma stadijā purva augšējos slāņos (akrotelmā).

¹³C KMR spektru izpēte parāda, ka organiskā materiāla sastāvs purvā ir atkarīgs no kūdras veidojošajiem augiem kā arī humifikācijas procesiem. Purvos satopamo sūnu sugu (*Sphagnum girgensohnii*, *Sphagnum magellanicum*, *Pleurozium schreberi*) struktūras izpēte izmantojot ¹³C KMR spektroskopiju (3.2. tabula), parāda, ka sūnu struktūru veidojošie alifātiskie savienojumi (līdz 94,9 %), tai skaitā ogļhidrāti, degradējas, veidojot karboksilgrupas, esterus, dažādus aromātiskos savienojumus, fenolus u.c. savienojumu grupas. Rezultātā kopējais alifātisko savienojumu saturs kūdrā variē no 76,8 līdz 92,7 % (3.2. tabula), savukārt kūdras HS struktūrā no 53,9 līdz 74,8 %. Turpinoties degradācijas

un transformācijas procesiem aromātiskums kūdras HS pieaug no 13 līdz pat 33,8 %. Proporcioniāli fenolu savienojumu degradācijai, palielinās ketonu daudzums kūdras HS struktūrā.

3.1. tabula

Kūdras humīnskābju integrēto signālu platības ¹³C KMR spektru reģionu signāliem (%)

Humīnskābe	220-190 m.d.	190-160 m.d.	160-140 m.d.	140-110 m.d.	110-90 m.d.	90-60 m.d.	60-50 m.d.	50-0 m.d.	Alifātiskums*	Aromātiskums**
	C=O	>CO -O, N	C _{Ar} - O, N	C _{Ar}	OC- O, N	C-O, N	- OCH ₃	CH _n		
Dzelve 30-40	2,5	12,4	6,2	13,8	7,9	19,8	6,7	30,6	65,0	20,0
Dzelve 200-210	2,5	10,2	5,7	12,6	6,5	18,8	6,1	37,6	69,0	18,3
Dzelve 310-320	2,7	10,7	4,9	13,1	5,5	18,3	6,6	38,2	68,6	18,0
Dzelve 340-350	4,7	12,4	7,5	21,3	4,0	8,4	5,1	36,4	53,9	28,8
Eipurs 0-25	2,1	10,7	4,6	9,2	6,0	17,6	6,4	43,3	73,3	13,8
Eipurs 170-187	1,8	9,0	6,5	13,1	6,6	19,2	6,0	37,7	69,5	19,6
Eipurs 230-240	1,8	8,8	5,7	12,1	5,0	16,7	6,2	43,6	71,5	17,8
Eipurs 320-358	3,1	11,4	7,6	18,5	5,1	14,9	7,6	31,9	59,5	26,1
Eipurs 362-410	2,8	10,0	8,4	19,6	5,3	15,1	9,1	29,8	59,3	28,0
Eipurs 410-456	3,7	9,6	8,8	21,1	5,3	15,0	10,6	25,9	56,8	29,9
Eipurs 456-462	4,4	13,0	8,3	19,0	4,6	15,2	7,1	28,4	55,3	27,3
Dižpurvs 20-40	1,9	10,3	4,1	8,9	8,2	23,2	6,4	37,0	74,8	13,0
Dižpurvs 140-160	3,2	12,6	7,4	16,4	6,9	16,7	7,3	29,6	60,5	23,8
Dižpurvs 180-200	3,3	12,9	8,7	18,6	8,5	15,0	6,4	26,7	56,6	27,3
Dižpurvs 220-240	3,2	11,8	8,0	18,1	7,5	17,0	7,3	27,2	59,0	26,1
Dižpurvs 280-300	3,3	10,3	7,9	19,1	5,7	17,6	9,7	26,3	59,3	27,0
Dižpurvs 300-320	3,4	9,5	9,5	22,0	6,3	15,2	10,6	23,5	55,6	31,5
Dižpurvs 380-400	3,3	9,1	9,7	24,1	6,0	14,2	10,6	23,1	53,9	33,8

* Alifātiskums – signālu platība no 0 līdz 110 m.d.

** Aromātiskums – signālu platība no 110 līdz 160 m.d.

3.2. tabula

Kūdras veidojošo sūnu un Eipuru purva kūdras integrēto signālu platības ¹³C KMR spektru reģionu signāliem (%)

Sūnas un kūdra	212-190 m.d.	190-160 m.d.	160-140 m.d.	140-110 m.d.	110-90 m.d.	90-50 m.d.	50-0 m.d.	Alifātiskums	Aromātiskums
<i>Sphagnum magellanicum</i>	0,1	4,0	0,6	0,5	15,0	70,0	9,9	94,9	1,1
<i>Sphagnum girgensohnii</i>	0,8	4,7	0,9	5,0	14,0	65,2	9,3	88,5	5,9
<i>Pleurozium schreberi</i>	0,5	5,2	0,6	3,4	13,2	65,9	11,2	90,3	4,0
Eipurs 0-25 cm	0,5	3,8	1,1	1,8	14,0	65,2	13,5	92,7	2,9
Eipurs 230-240 cm	0,6	4,0	2,4	4,5	10,6	52,2	25,7	88,5	6,9
Eipurs 456-462 cm	2,3	8,4	4,9	7,6	6,3	34,1	36,4	76,8	12,5

¹³C KMR spektru salīdzinājums augiem, kūdrai un attiecīgajām HS (3.10. attēls), kurā attēlots kūdras veidojošo augu sastāvs, kūdras un no kūdras izdalīto humīnskābju sastāvs, novērojamas atšķirības tajos pašos spektra reģionos, kuros novērojamas izmaiņas HS struktūrā (0 – 50 m.d., 60–90 m.d., un 90–110 m.d.). Sūnu un kūdras sastāvā ir izteikti augstāks ogļhidrātu daudzums, kura pārnese uz humīnskābju struktūru nenotiek tiešā veidā, bet transformējoties humifikācijas procesos. HS sākotnējo struktūru, kas veidojas no kūdras veidojošās veģetācijas (brīofītiem), veido alifātiskie savienojumi. Humifikācijas procesu sākumstadijā novērojama metoksil- (-OCH₃) savienojumu un ogļhidrātu degradācija, kas turpina degradēties humificējoties organiskajam materiālam (3.1. tabula). Transformējas arī relatīvi stabilākie savienojumi (polisaharīdi), kas novērojami spektra reģionā 90-110 m.d. Savukārt, signālu intensitātes organiskā oglekļa sākotnējā humifikācijas stadijā nemainās spektra reģionos 160-190 m.d. (karbonil-, karboksilgrupas, esteri un amīdi) un 190-220 m.d. (ketoni un hinoni), kaut gan norisinās to transformācija vēlākajās humificēšanās stadijās.

Funkcionālo grupu un uzbūves pamatvienību mainība kūdras HS ir atkarīga no kūdras veidojošās veģetācijas, mikrobioloģiskās degradācijas un ģeoķīmisko reakciju veida. Kūdras HS veidošanās norisinās sākotnējā organiskā materiāla mainības mikrobioloģiskās degradācijas rezultātā. Kūdras veidošanās no brīofītiem, nosaka to, ka kūdras HS struktūras pamatelementi ir alifātiskie savienojumi un ogļhidrāti, un atšķirībā no augsnes un ogļu HS, to sastāvā nav lignīna degradācijas produkti. Izņēmums ir kūdras HS, kuras izdalītas no zemā tipa kūdras, kas bieži veidojusies no kokiem un zālaugiem.

3.9. Kūdras humusvielu pirolīze – gāzes hromatogrāfija/masspektrometrija

Ogļhidrāti ir nozīmīgs brīofītu uzbūves elements un humifikācijas gaitā ir novērojama to degradācija, ko apliecina aromātisko un alifātisko savienojumu attiecība pirolīzes produktos, kā arī ¹³C KMR spektroskopijas rezultātos. Ogļhidrātu degradācija tiešā veidā ietekmē gvajacil- un siringil-atvasinājumu pieaugumu purva profilā līdz tā vidusdaļai, jo purva profila dziļākajos slāņos ir sastopami lignīnu saturošie vaskulārie augi, ko parāda ne tikai botāniskā sastāva analīze, bet arī gvajacil un siringil atvasinājumu attiecības pieaugums purva profila apakšējos slāņos. Purva profila virsējā slānī augstā gvajacil/siringil atvasinājumu attiecība liecina par aerobo apstākļu ietekmi, jo atšķirībā no anaerobiem apstākļiem, aerobos apstākļos norisinās aktīva siringil- atvasinājumu degradācija (piemēram, augsnēs) (Schellekens et al., 2009). Humifikācijai anaerobos apstākļos purvos ir raksturīgs arī siringil atvasinājumu, alkānu (C₁₆-C₂₆) un mikrobiālas izcelsmes produktu (toluols un piridīns) pieaugums (Schellekens et al., 2009).

Lipīdus raksturo dažāda garuma virknes alifātiskie ogļūdeņraži (C₁₆ – C₃₅) (Fabri et al., 1998; Poirier et al., 2005), kurus tādās anaerobās vidēs kā purvos pamatā veido augu izcelsmes steroli (Schellekens et al., 2009) un terpenoīdi (Venkatesan et al., 1986; Allard, 2006), kas citās vidēs visbiežāk ir vaskulāro augu fosfolipīdu degradācijas produkti (Poirier et al., 2005). Augsts lipīdu daudzums liecina par anaerobu vidi (3.3. tabula), kā arī zemu kūdras sadalīšanās pakāpi, ko apliecina Eipura kūdras profila sadalīšanās pakāpes analīze (2.2. attēls), kur laika posmā ar vāju organiskā materiāla akumulāciju un augstu sadalīšanās pakāpi, tādi vaskulāro augu terpenoīdi kā kaurāni (Venkatesan et al., 1986), tika pakļauti oksidācijai un biodegradācijai, ko apliecina ketonu daudzuma pieaugums ¹³C KMR spektros (3.1. tabula). Mērenos klimatiskajos apstākļos veidotajā organiskajā materiālā (kūdrā) vairāk ir novērojami tricikliski diterpenoīdi: hopāni un hopēni (Venkatesan et al., 1986), kas izskaidro augsto lipīdu koncentrāciju Eipura HS, kas izdalītas no 230-240 cm dziļuma.

HS izpētē nozīmīga ir lignīna satura noteikšana, kā arī tā daudzuma izmaiņas humifikācijas procesu gaitā. Ar pirolīzi-gāzu hromatogrāfiju/masspektrometriju analizē lignīna degradācijas produktu klātbūtni, taču pētīto kūdras HS struktūras aromātiskumu veido fenolu savienojumi, kuru izcelsme nav lignīna degradācija, bet varētu būt policikliskie ogļūdeņraži, proteīni, mikrobiālās un augu izcelsmes polifenoli (Fabri et al., 1998), kā arī polisaharīdu degradācijas produktu un to starpproduktu demetoksilēšanās (Schellekens et al., 2009). Izņēmums ir kūdras HS, kuras izdalītas no Eipura apakšējās daļas (410-456 cm), kuru pirolīzes produkti liecina par lignīna klātbūtni, jo kūdra veidojusies no zālaugiem. Kūdras botāniskā sastāva ietekmi parāda arī aromātiskuma un alifātiskuma attiecība, kas kūdras HS ir relatīvi zema. Kūdras HS struktūra satur ievērojamu apjomu ogļhidrātus un lipīdus, savukārt zemāku daudzumu N-saturošus savienojumus, norādot uz to strukturālajām

atšķirībām, salīdzinot ar ūdeņu, augsnes, ogļu un komposta HS. Humifikācijas procesu gaitā, sadaloties organiskajam materiālam, ir novērojams kopējā skābuma pieaugums, jo, sadaloties polisaharīdiem un mikrobiālas izcelsmes cukuriem, pirolīzes produktos ir novērojams etiķskābes un furfurola pieaugums.

3.3. tabula

Kūdras humīnskābju pirolīzes produktu relatīvais daudzums (%)

Savienojumu grupa	Eipurs 0-25	Eipurs 135-170	Eipurs 230-240	Eipurs 320-358	Eipurs 410-456
CO ₂	36,4	35,7	34,8	40,9	32,5
Ogļhidrāti	3,9	3,6	3,3	1,3	2,9
N-saturoši savienojumi	0,7	0,7	0,7	0,6	0,8
Lipīdi	2,0	2,5	4,4	0,5	0,4
Lignīns ¹	1,9	0,7	1,6	2,5	5,9
S/G attiecība ²	0,2	0,0	0,1	0,0	0,7
C ₆ C ₍₀₋₂₎ /C ₆ C ₃ attiecība ³	190	84	52	30	10
H/G attiecība ⁴	1,2	3,1	1,5	1,1	2,4
C _{arom.} /C _{alif.} ⁵	0,8	0,6	0,7	1,4	5,3

1 – gvajacil un siringil atvasinājumi; 2 – S/G: gvajacil-siringil atvasinājumu attiecība; 3 – gvajacil un siringil C₆, C₆-C₁ un C₆-C₂ savienojumu attiecība pret gvajacil un siringil C₆-C₃ savienojumiem; 4 – nemetoksilēto fenolu attiecība pret gvajacilvienībām; 5 – C-aromātisko un C-alifātisko savienojumu attiecība.

Pirolīzes hromatogrammu izpēte apliecina, ka kūdras HS makromolekulas veido alifātiskas dabas augu biopolimēri un mikrobiālie metabolīti (Chefetz et al., 2002) un to sastāvs būtiski transformējas humifikācijas gaitā (Zaccone et al., 2008). Nozīmīga ir akrotelma aerobā vide, katotelma anaerobā vide, veģetācijas prekursori un mikrobiālā iedarbība. Tieši veģetācijas sastāva atšķirības (diagēnēze) un to funkcionālo grupu noturība pret biodegradāciju, mikrobioloģisko iedarbību un oksidāciju rada HS struktūru un tās izmaiņas atkarībā no vides, vecuma un izcelsmes botāniskā sastāva. Kūdras HS struktūra humifikācijas gaitā kļūst aromātiskāka, jo, degradējoties sūnās esošajiem polisaharīdiem, veidojas dažādi fenola savienojumi, kuriem mijiedarbojoties ar mikroorganismiem, esterificējoties un demetoksilējoties notiek strukturāla transformācija. Notiek garāku virknes alifātisko savienojumu veidošanās (C₂₉ - C₃₀), kuri ir noturīgāki pret mikrobioloģisko degradāciju (aromātiskās taukskābes un dikarboksilskābes (C₁₆)) (Hajje et al., 2006) un atšķirīgas vides apstākļu ietekmē veidotās kūdras HS makromolekulas atšķiras no citām organiskas izcelsmes nogulumu izdalītajām HS.

Secinājumi

Funkcionālo grupu un uzbūves pamatvienību mainība kūdras humīnskābēs ir atkarīga no kūdras veidojošās veģetācijas, mikrobioloģiskās degradācijas un humifikācijas. Kaut gan kūdras botāniskajam sastāvam ir būtiska loma humusvielu struktūras veidošanā, tomēr dominējošs virzītājspēks ir humifikācijas procesu kopums, tai skaitā mikrobiālā klātbūtne. Kūdras HS veidošanās sākumposmā norisinās sākotnējā organiskā materiāla degradācija aerobā vidē, kuras ilgums un intensitāte atšķiras dažādos purvos. Ar ūdeni piesātinātājā purva daļā aerobo degradāciju un oksidēšanos nomaina anaerobā degradācija un reducējoši apstākļi, līdz ar to arī ir atšķirīgas notiekošās reakcijas un mikrobiālā iedarbība.

Kūdras veidošanās no briofītiem, nosaka to, ka kūdras humīnskābju struktūras pamatelementi ir alifātiskie savienojumi un ogļhidrāti, un atšķirībā no augsnes un ogļu humīnskābēm, to sastāvā nav lignīna degradācijas produkti, tādējādi nosakot kūdras humusvielu uzbūves atšķirības. Pieaugot kūdras profila dziļumam un kūdras sadalīšanās pakāpei ir novērojams aromātiskas uzbūves savienojumu daudzuma pieaugums, kā arī oglekļa un slāpekļa pieaugums.

Kūdras humīnskābju un no citām vidēm izdalīto humīnskābju un fulvoskābju salīdzinājums parāda, ka tām ir ievērojamas strukturālas atšķirības, kas variē salīdzinoši plašās robežās. Vispirms jāatzīmē fulvoskābju līdzība savā starpā, bet atšķirības no humīnskābēm, uzrādot augstāku

karboksilgrupu daudzumu, ketonu daudzumu līdzīgu ar augsnes HS, aromātiskumu ar kūdras HS un zemu alifātiskuma un ogļhidrātu daudzumu. Augšņu HS salīdzinot ar kūdras HS ir raksturīgs augsts aromātiskums, karboksilgrupu saturs un zems alifātiskums, kura būtisku daļu veido metoksilgrupas, kā arī ir ļoti zems ogļhidrātu daudzums. Būtiski atšķiras ogļu un brūnogļu HS struktūra, ogļu HS struktūrai esot ļoti līdzīgai ar augšņu HS, savukārt brūnogļu struktūrai esot līdzīgākai kūdras HS. Šie rezultāti apliecina organisko vielu izcelsmes un humifikācijas procesu ātruma nozīmību organisko savienojumu struktūras transformācijā. Humifikācijas procesu ātrums augsnē un ūdeņos ir ievērojami ātrāks, kā kūdrā un oglēs, taču atšķirībā no oglēm, kūdras nogulumu Latvijā ir ar relatīvi mazāku vecumu, tātad transformācijas laiku, tāpēc kūdras humusvielas atrodas organiskā oglekļa transformācijas cikla vidū.

Izmantotā literatūra

- Abbt-Braun G., Lankes U., Frimmel F.H. (2004) Structural characterization of aquatic humic substances—the need for a multiple method approach. *Aquatic sciences*, 66, 151-170
- Albrecht R., Petit J.L., Terrom G., Périssol C. (2011) Comparison between UV spectroscopy and NIRS to assess humification process during sewage sludge and green wastes co-composting. *Bioresource Technology*, 102(6), 4495–4500
- Allard B. (2006) A comparative study on the chemical composition of humic acids from forest soil, agricultural soil and lignite deposit: Bound lipid, carbohydrate and amino acid distributions. *Geoderma*, 130, 77-96
- Amir S., Jouraiphy A., Meddich A., El Gharous M., Winterton P., Hafidid M. (2010) Structural study of humic acids during composting of activated sludge-green waste: elemental analysis, FTIR and ¹³C NMR. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 524–529
- Anderson H., Hepburn A. (1986) Variation of humic substances within peat profile. In: *Peat and water* (Ed. C.H. Fuchsman), Academic Press, New York., 177-194
- Baran A. (2002) Characterization of carex peat using extinction values of humic acids. *Bioresource Technology*, 85(1), 99–101
- Barančikova G., Senesi N., Brunetti G. (1997) Chemical and spectroscopic characterization of humic acids isolated from different Slovak soil types. *Geoderma*, 78, 251–266
- Blackford J.J., Chambers F.M. (1993) Determining the degree of peat decomposition for peat-based paleoclimatic studies. *International Peat Journal*, 5, 7-24
- Borgmark A. (2005b) The colour of climate: changes in peat decomposition as a proxy for climate change – a study of raised bogs in South-central Sweden. PhD thesis, Stockholm: Stockholm University
- Burdon J. (2001) Are the traditional concepts of the structures of humic substances realistic? *Soil Science*, 166(11), 752-769
- Chefetz B., Salloum M.J., Deshmukh A.P., Hatcher P.G. (2002) Structural components of humic acids as determined by chemical modifications and carbon-13 NMR, pyrolysis-, and thermochemolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Soil Science Society of America Journal*, 66, 1159–1171
- Chen J., Gu B., LeBoeuf J.E., Pan H., Dai S. (2002) Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere*, 48, 59–68
- Chen Y., Senesi N., Schnitzer M. (1977) Information provided on humic substances by E₄/E₆ ratios. *Soil Science Society of America Journal*, 41, 352–358
- Chin Y.P., Aiken G., O'Loughlin E. (1994) Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*, 28(11), 1853-1858

- Cocozza C., D. Orazio V., Miano T. M., Shotyk W. (2003) Characterization of solid and aqueous phases of a peat bog profile using molecular fluorescence spectroscopy, ESR and FT-IR, and comparison with physical properties. *Organic Geochemistry*, 34(1), 49-60
- Fabbri D., Mongardi M., Montanari L., Galletti G.C., Chiavari G., Scotti R. (1998) Comparison between CP/MAS ^{13}C -NMR and pyrolysis-GC/MS in the structural characterization of humins and humic acids of soil and sediments. *Fresenius Journal Of Analytical Chemistry*, 362(3), 299-306
- Fong S.S., Lau I.L., Chong W.N., Asing J., Faizal M., Nor M., Satirawaty A., Pauzan M. (2006) Characterization of the coal derived humic acids from Mukah, Sarawak as soil conditioner. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17(3), 582-587
- Francioso O., Sanchez-Corte S., Tugnoli V., Marzadoria C., Ciavatta C. (2001) Spectroscopic study (DRIFT, SERS and ^1H NMR) of peat, leonardite, and lignite humic substances. *Journal of Molecular Structure*, 565-566, 481-485
- Fuchsman C.H. (1980) *Peat industrial chemistry and technology*. N.Y., Academic press, 279
- Garnier-Sillam E., Hariyanto S., Bourezgui Y. (1999) Humic substances in peats. *Analysis*, 27(5), 405-408
- Gondar D., Lopez R., Fiol S., Antelo J.M., Arce F. (2005) Characterization and acid–base properties of fulvic and humic acids isolated from two horizons of an ombrotrophic peat bog. *Geoderma*, 126(3–4), 367–374
- González Pérez M., Martin-Neto L., Saab S.C., Novotny E.H., Milori D.M.B.P., Bagnato V.S., Colango L.A., Wanderley J.M., Knicker H. (2004) Characterization of humic acids from Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR, ^{13}C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. *Geoderma*, 118, 181-190
- Hajje N., Jaffe R. (2006) Molecular characterization of Cladium peat from the Florida Everglades: biomarker associations with humic fractions. *Hydrobiologia*, 569, 99-112
- Hughes P.D.M., Mallon G., Essex H.J., Amesbury M.J., Charman D.J., Blundell A., Chambers F.M., Daley T.J., Mauquoy D. (2012) The use of *k*-values to examine plant ‘species signals’ in a peat humification record from Newfoundland. *Quaternary International*, 268, 156–165
- Jones M.N., Bryan N.D. (1998) Colloidal properties of humic substances. *Advances in Colloid and Interface Science*, 78(1), 1-48
- Kalaitzidis S., Georgakopoulos A., Christanis K., Iordanidis A. (2006) Early coalification features as approached by solid state ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(4), 947–959
- Kalbitz K., Geyer W., Geyer S. (1999) Spectroscopic properties of dissolved humic substances - a reflection of land use history in a fen area. *Biogeochemistry*, 47(2), 219-238
- Keeler C., Maciel G.E. (2000) ^{13}C NMR spectral editing of humic material. *Journal of Molecular Structure* 550–551, 297–305
- Klavina L., Mekss P., Silamikele I. (2011) Analysis of hydrocarbons in bitumens from raised bog profiles. *Scientific Journal of Riga Technical University Material Science and Applied Chemistry*, 24, 100-105
- Kļaviņš M. (2010) Kas ir kūdra. <http://www.lu.lv/vpp/zeme/kudra/parkudru/> (20.11.2014.)
- Lamlom S.H., Savidge R.A. (2003) A reassessment of carbon content in wood: variation within and between 41 North American species. *Biomass and Bioenergy*, 25(4), 381–388
- Lu X.Q., Hanna J.V., Johnson W.D. (2001) Evidence of chemical pathways of humification: a study of aquatic humic substances heated at various temperatures. *Chemical Geology*, 177, 249-264

- Lu X.Q, Hanna J.V, Johnson W.D. (2000) Source indicators of humic substances: an elemental composition, solid state ^{13}C CP/MAS NMR and Py-GC/MS Study. *Applied Geochemistry*, 15(7), 1019–1033
- Maksimova V., Klavina L., Bikovens O., Zicmanis A., Purmalis O. (2013) Structural characterization and chemical classification of some bryophytes found in Latvia, *Chemistry & Biodiversity*, 10, 1284–1294
- Peuravuori J., Pihlaja K. (1997) Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Analytica Chimica Acta*, 337, 133–149
- Poirier N., Sohi S., Gaunt J.L., Mahieu N., Randall E.W., Powlson D.S., Evershed R.P. (2005) The chemical composition of measurable soil organic matter pools. *Organic Geochemistry*, 36, 1174–1189
- Preston C.M., Axelson D.E., Lévesque M., Mathur S.P., Diné H., Dudley R.L. (1989) Carbon-13 NMR and chemical characterization of particle-size separates of peats differing in degree of decomposition. *Organic Geochemistry*, 14(4), 393–403
- Qiang T., Xiaoquan S., Zheming N. (1993) Comparative characteristic studies on soil and commercial humic acids. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 347, 330–336
- Schellekens J., Buurman P., Pontevedra-Pombal X. (2009) Selecting parameters for the environmental interpretation of peat molecular chemistry—a pyrolysis-GC/MS study. *Organic Geochemistry*, 40, 678–691
- Scott M.J., Jones M.N., Woof C., Simon B., Tipping E. (2001) The molecular properties of humic substances isolated from a UK upland peat system. A temporal investigation. *Environment International*, 27, 449–462
- Senesi N., Miano T.M., Provenzano M.R., Brunetti G. (1991) Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy. *Soil Science*, 152 (4), 259–271
- Shirshova L.T., Ghabbour E.A., Davies G. (2005) Spectroscopic characterization of humic acid fractions isolated from soil using different extraction procedures. *Geoderma*, 133(3–4), 204–216
- Sierra M.M.D., Giovanela M., Parlanti E., Soriano-Sierra E.J. (2005) Fluorescence fingerprint of fulvic and humic acids from varied origins as viewed by single-scan and excitation/emission matrix techniques. *Chemosphere*, 58(6), 715–733
- Silamiķele I. (2010) *Humifikācijas un ķīmisko elementu akumulācijas raksturs augsto purvu kūdrā atkarībā no tās sastāva un veidošanās*. Latvijas Universitāte: LU Akadēmiskais apgāds, 172
- Spaccini R., Mbagwu J.S.C., Conte P., Piccolo A. (2006) Changes of humic substances characteristics from forested to cultivated soils in Ethiopia. *Geoderma*, 132, 9–19
- Stevenson F. J. (1994) *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. 2nd Edition. Wiley & Sons, New York
- Sutton R., Sposito G. (2005) Molecular structure in soil humic substances: The new view. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(23), 9009–9015
- Šīre J. (2010) *Composition and properties of rised bog peat humic acids*. Promocijas darbs. Latvijas Universitāte: LU Akadēmiskais apgāds, 138
- Tan K.H. (2003) *Humic Matter in Soil and the Environment: Principles and Controversies*. Marcel Dekker, Inc., New York
- Tan K.H. (2005) *Soil sampling, preparation, and analysis - second edition*. N.Y.: Taylor & Francis group, 623
- Tan K.H. (2014) *Humic matter in soil and the environment: principles and controversies* (second edition). CRC Press, Taylor&Francis Group, NW, 463

- Terashima M., Tanaka S., Fukushima M. (2003) Distribution Behavior of Pyrene to Adsorbed Humic Acids on Kaolin. *Journal of Environmental Quality*, 32(2), 591-598
- Thomas S.C., Malczewski G. (2007) Wood carbon content of tree species in Eastern China: Interspecific variability and the importance of the volatile fraction. *Journal of Environmental Management*, Volume 85, Issue 3, 659–662
- Uyguner C.S., Bekbolet M. (2005) Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV–vis and fluorescence spectroscopy. *Catalysis Today*, 101(3), 267-274
- Valencia S., Marín J.M., Restrepo G., Frimmel F.H. (2013) Application of excitation–emission fluorescence matrices and UV/Vis absorption to monitoring the photocatalytic degradation of commercial humic acid. *Science of the Total Environment*, 442 (2013) 207–214
- Van Krevelen D.W. (1950) Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. *Fuel*, 29, 269-284
- Venkatesan M.I., Ruth E., Kaplan I.R. (1986) Terpenoid hydrocarbons in Hula peat: Structure and origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(6), 1133–1139
- Verhoeven J.T.A., Toth E. (1995) Decomposition of Carex and Sphagnum litter in fens: Effect of litter quality and inhibition by living tissue homogenates. *Soil Biology and Biochemistry*, 27(3), 271–275
- Vitt D.H., Wieder R.K. (2006) Functional characteristics and indicators of boreal peatlands. In: *Boreal Peatland Ecosystems* (Eds. Vitt D.H., Wieder R.K.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- Wersahw R.L. (2004) Evaluation of conceptual models of natural organic matter (humus) from a consideration of the chemical and biochemical processes of humification. *Scientific investigation report 2004-5121*, U.S. Geological Survey, Reston, Virginia
- Wershaw R.L. (1993) Model for humus in soils and sediments. *Environmental Science & Technology*, 27, 814-816
- World energy council (2013) Survey of energy resources. Available at: https://www.google.lv/?gws_rd=ssl#q=Wourl+energy+council+2013+peat (20.10.2014.)
- Yamaguchi T., Hayashi H., Yazawa Y., Uomori M., Yazaki F., Bambalov N.N. (1998) Comparison of basic characteristics of humic acids extracted from peats and other sources. *International Peat Journal*, 8, 87-94
- Zaccone C., Cocozza C., Cheburkin A. K., Shotyk W., Miano T. M. (2007) Enrichment and Depletion of Major and Trace Elements, and Radionuclides in Ombrotrophic Raw Peat and Corresponding Humic Acids. *Geoderma*, 141(3-4), 235-246
- Zaccone C., Miano T.M., Shotyk W. (2007) Qualitative comparison between raw peat and related humic acids in an ombrotrophic bog profile. *Organic Geochemistry*, 38, 151-160
- Zaccone C., Said-Pullicino D., Gigliotti G., Miano T.M. (2008) Diagenetic trends in the phenolic constituents of *Sphagnum*-dominated peat and its corresponding humic acid fraction. *Organic Geochemistry*, 39, 830-838
- Zaccone C., Sanei H., Outridge P.M., Miano T.M. (2011) Studying the humification degree and evolution of peat down a Holocene bog profile (Inuvik, NW Canada): A petrological and chemical perspective. *Organic Geochemistry*, 42, 399–408
- Ziechmann W. (1994) *Humic Substances*. George August Universität Göttingen, Bibliographischer Institut. Wissenschaftsverlag, Mannheim