

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĢEOGRĀFIJAS UN ZEMES ZINĀTŅU FAKULTĀTE



Oskars Purmalis

KŪDRAS HUMUSVIELAS: TO SASTĀVS UN TO VEIDOŠANOS IETEKMĒJOŠIE FAKTORI

PROMOCIJAS DARBS

Doktora grāda iegūšanai ģeogrāfijā, vides zinātnes nozarē,
dabas aizsardzības apakšnozarē

Darba zinātniskais vadītājs:
profesors, *Dr. habil. chem.* Māris Kļaviņš

Rīga, 2015

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātes Vides zinātnes nodaļā.



LATVIJAS
UNIVERSITĀTE
ANNO 1919

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Eiropas Sociālā fonda projekts “Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē”
Nr. 2009/0138/1DP/1.1.2.1.2./09/IIPIA/VIAA/004

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)

LR Valsts pētījumu programma “ResProd”

Darba vadītājs: prof. *Dr. habil. chem.* **Māris Kļaviņš**

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.* **Arturs Viksna**

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

Recenzenti:

prof. *Dr. chem.* **Viesturs Kreicbergs**, Latvijas Lauksaimniecības universitāte

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

asoc. prof. PhD **Vija Lepane (Viia Lepane)**, Tallinas Tehnoloģiju universitāte, Igaunija

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

Promocijas darbs sagatavots izdošanai ar SIA “Armgate” atbalstu



ARMGATE

Analītiskās un laboratorijas iekārtas
Piegāde, apmācība un tehniskā apkope

© Latvijas Universitāte, 2015

© Oskars Purmalis, 2015

ISBN 978-9984-45-957-8

SATURS

Ievads	6
1. Literatūras apskats	12
1.1. Humusvielas un to strukturālās koncepcijas	12
1.2. Organiskā materiāla humifikācija	14
1.3. Humusvielu prekursori	15
1.4. Pētījumi par kūdru un tās humusvielu īpašībām	17
1.5. Kūdras sastāvs	21
1.6. Kūdras elementsastāvs	23
1.7. Kūdras humusvielu elementsastāvs	24
1.8. Kūdras humusvielu UV-Vis spektrometrija	25
1.9. Kūdras humusvielu fluorescences spektroskopija	26
1.10. Kūdras humusvielu Furjē transformācijas infrasarkanā starojuma spektrometrija ...	29
1.11. Kūdras humusvielu struktūras izpēte, izmantojot kodolmagnētiskās rezonanses spektrometriju	31
1.12. Kūdras humusvielu elektronu paramagnētiskās rezonanses spektrometrija	33
1.13. Kūdras humusvielu pirolīze – gāzes hromatogrāfija/masspektrometrija	34
1.14. Kūdras humusvielu termogravimetriskā analīze	35
1.15. Kūdras humusvielu spēja ietekmēt to šķīdumu virsmas spraigumu	37
2. Materiāli un metodes	40
2.1. Paraugu ievākšana	40
2.2. Kūdras un to humusvielu raksturojums	44
3. Rezultāti un diskusija	48
3.1. Kūdras elementsastāvs	48
3.2. Kūdras humīnskābju elementsastāvs	53
3.3. Kūdras humusvielu elementsastāva attiecības	54
3.4. Kūdras humusvielu UV-Vis spektrometrija	60
3.5. Kūdras humusvielu fluorescences spektroskopija	68
3.6. Kūdras humusvielu Furjē transformācijas infrasarkanā spektrometrija	73
3.7. Protonu (¹ H) kodolmagnētiskās rezonanses izmantošana kūdras humusvielu struktūras izpētei	76
3.8. ¹³ C KMR kodolmagnētiskās rezonanses izmantošana kūdras HS struktūras izpētei	80
3.9. Kūdras humusvielu elektronu paramagnētiskās rezonanses spektrometrija	85
3.10. Kūdras humusvielu pirolīze – gāzes hromatogrāfija/masspektrometrija	88
3.11. Kūdras humusvielu termogravimetriskā analīze	90
3.12. Kūdras humusvielu virsmas aktivitātes izpēte	97
Secinājumi	106
Izmantotā literatūra	107

DARBĀ IZMANTOTO SAĪSINĀJUMU SARAKSTS

- ^1H KMR – protonu kodolmagnētiskās rezonances spektrometrija
- DTA – eksotermiskā/endotermiskā materiāla degradācija (termogravimetrija)
- DTG – masas zuduma ātrums (termogravimetrija)
- EPR – elektronu paramagnētiskā rezonanse (spektrometrija)
- FS – fulvoskābes
- FTIS – Furjē transformācijas infrasarkanās gaismas spektrometrija
- GFH – gelfiltrācijas hromatogrāfija
- HS – humīnskābes
- HV – humusvielas
- KMK – kritiskā micellu koncentrācija
- KMR – kodolmagnētiskā rezonanse (spektrometrija)
- $K_{\text{PEG/W}}$ – polietilēnglikola – ūdens sadalījuma koeficients
- TG – masas zudums karsējot (termogravimetrija)
- TGI – termogravimetriskais indekss
- UV-Vis – ultravioletā – redzamā gaisma (spektrometrija)
- Γ – virsmas pārākuma vērtība (mol/cm^2)

ANOTĀCIJA

Promocijas darbā pētītas no triju atšķirīgas ģenēzes Latvijas purvu profiliem izdalītas kūdras humusvielas (HV) ar atšķirīgu humifikācijas pakāpi, vecumu, izcelsmi, salīdzinājumam izmantojot HV, kuras izdalītas no citām vidēm, kā arī references un rūpnieciski ražotus humusvielu paraugus. Tika veikta kompleksa HV īpašību un to makromolekulārās struktūras izpēte, lai novērtētu to izmaiņas humifikācijas gaitā. HV īpašību noteikšanai tika izmantotas tādas spektrālās analīzes metodes kā fluorescences, Furjē transformācijas infrasarkanās gaismas spektrometrija, kodolmagnētiskās rezonanses un UV spektrometrija, kā arī tika analizēti 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, tai skaitā arī ar vidi piesārņojošām vielām. Purvos HV veidošanās procesos un to struktūras izveidē būtiska loma ir kūdru veidojošajai veģetācijai, tās sastāvam, materiāla mikrobiālajai degradācijai un to metabolītu klātbūtnei, kā arī tādiem organiskā materiāla transformācijas procesiem kā humificēšanās un pārģošanās. Šo degradācijas, sintēzes un enzimatisko reakciju norises vienlaicīgums rada priekšnoteikumus relatīvi alifātiskas 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 nogulumu, kas satur ne vairāk par 50% minerālvielu (no sausās vielas svāra) (Kļaviņš, 2010). Tā veidojas, paaugstināta mitruma un skābekļa nepietiekamības apstākļos (purvos) uzkrājoties un nepilnīgi sadaloties (humificējoties) purvu veidojošajai veģetācijai (sūnas, spilves, grišļi, 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% atrodas 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 medicīnā, humusvielu (HV) ražošanā, industrijā 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 veido 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 pirolitisku 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 oglekļa savienojumiem, 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 (augsnē, oglēs, ūdenstilpju sedimentos). Ņemot vērā to veidošanās kompleksumu, atšķirīgo izcelsmi un relatīvi līdzīgās īpašības, HV tiek definētas kā dabiskas izcelsmes organiskas vielas ar heterogēnu struktūru, augstu molekulasu un plašu krāsu diapazonu (no dzeltenas līdz melnai), tās veidojušās, sadaloties organiskajam materiālam mikrobiālā metabolisma klātbūtnē un ir viens no visizplatītākajiem organiskajiem savienojumiem uz Zemes (Sutton et al., 2005).

Kūdras 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 nekā citās vidēs, tas 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 izskaidro mehānismus to aromātiskuma pieaugumam humifikācijas gaitā, kā arī izcelsmes veģetācijas ietekmi. Lai gan par HV, to īpašībām un struktūru ir veikts relatīvi daudz pētījumu, taču kūdras humusvielas purvu profilos ir pētītas ievērojami mazāk (Anderson et al., 1986; Coccoza et al., 2003; Sierra et al., 2005; Zacccone et al.; 2007, Šīre, 2010), sevišķi Latvijā, kur 10,8% no teritorijas aizņem purvi, kopā veidojot 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 kūdras veidojošā 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 trīs atšķirīgas ģenēzes 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 īpašības kūdras humīnskābēm, kuras tika izdalītas no pilna augstā purva kūdras profila. Veikts komplekss humīnskābju īpašību un strukturālo komponentu raksturojums, kā arī pētītas 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, tas 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., Ansonē 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 Ansonē 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., Porsnovs D., Ansonē L., Robalds A., Silamiķele 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., Šire 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., Silamiķe I. (2013) Kūdras uzkrāšanās intensitāte augstajos purvos. Latvijas Universitātes 70. zinātniskā konference "Vides zinātne", 170

Autora ieguldījums

Būtiska nozīme promocijas darba izstrādāšanā bija

- ESF projektam "Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē" Nr. 2009/0138/1DP/1.1.2.1.2/09/IPIA/VIAA/004;
- ERAF projektam "Inovācija kūdras izpētē un jaunu to saturošu produktu izveidē" Nr. 2010/0264/2DP/2.1.1.1.0/10/APIA/VIAA/037;
- ESF projektam "Starpdisciplināra jauno zinātnieku grupa Latvijas purvu un to resursu izpētei, ilgtspējīgai izmantošanai un aizsardzībai (PuReST)" Nr. 1DP/1.1.1.2.0/13/APIA/VIAA/044.

Promocijas darba autors ir ievācis un raksturojis pilnus kūdras griezumus trīs 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, Volfganga Gētes Universitātē (Vācijā, Frankfurtē), Tallinas Tehniskajā universitātē (Igaunijā), kā arī ²¹⁰Pb datēšana kūdras paraugiem tika veikta Menas Universitātē (ASV).

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Humusvielas un to strukturālās koncepcijas

Izpratne par humusvielām un to raksturošanu attīstījies jau senatnē, kad sadalījies nedzīvais organiskais materiāls tika raksturots kā *sapros* (no grieķu valodas) vai *humus* (no latīņu valodas) (Tan, 2003). Tieši latīņu valodas vārds saglabājies līdz mūsdienām, raksturojot tumšas krāsas organisko materiālu, kas veidojies no augu atliekām (Tan, 2003). No 18. gs. pieejamajā literatūrā ir novērojams, ka dažādu valstu pētnieki mēģinājuši tumšo organisko materiālu ekstrahēt ar sārmu šķīdumiem un raksturot (Hänninen et al., 2010; Tan, 2011). Vācu ķīmiķis *Karl Franc Achard* (1753–1821) 1786. gadā izdalījis humīnskābes no kūdras (Hänninen et al., 2010), bet citos avotos minēts, ka humīnskābes pirmo reizi no organiskā materiāla izdalījis *Berzelius* 1830. g. (Tan, 2011). Pētnieku starpā turpinājās diskusijas par terminoloģiju no humusa ekstrahētajām vielām (Tan, 2003; Hänninen et al., 2010; Tan, 2011; Tan 2014), līdz 1882. g. *Döbereiner* pirmo reizi minēja humusa frakcijas nosaukumu – humīnskābes (Hänninen et al., 2010), bet 1922. g. dzeltenas krāsas organiskās skābes tika nodēvētas par fulvoskābēm (Hänninen et al., 2010). Humusa un tā ekstraktu pētījumos tika secināts, ka augsnes materiālu veido dažādas organiskās skābes (ulmīns, krēnskābe, apokrēnskābe) un ka humusam līdzīgu materiālu var veidot arī mākslīgi no cukura un sālskābes (Hänninen et al., 2010). Tas lika pamatus nākošā gadsimta izpētes rezultātiem, ka humusvielas veidojas no polisaharīdiem. Lai gan 1922. g. darbs *Die Huminsäuren* pētnieku vidē tika plaši atzīts, tomēr bija arī pētnieki, kas neatzina tajā iekļautās idejas un atziņas, jo uzskatīja, ka humusvielas nevar izdalīt kā atsevišķu vielu klasi, kas veidojušās no augu atliekām, bet vajadzētu tās iekļaut lignīna frakcijā (Fuchsman, 1980).

Attīstoties priekšstatiem un analīžu metodikai, tika secināts, ka humīnskābju nav dzīvus organismos, bet tās var izdalīt no veģetācijas, ka tās šķīst bāziskā vidē, bet nešķīst skābā vidē, turklāt ir veidojušās no dažādiem savienojumiem: lignīna, tanīniem, celulozes un citiem ogļhidrātiem, proteīniem un mikroorganismu metabolītiem, aminoskābēm, vaskiem, lipīdiem (Fuchsman, 1980; Tan, 2003; Tan, 2014). Rezultātā tika izveidots plaši izmantots un atzīts humusvielu raksturojums, definējot tās kā dabiskas izcelsmes organiskās vielas ar heterogēnu struktūru, augstu molekulasmasu 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, kura ir būtiska arī to ekstrakcijai ar sārmainiem šķīdumiem: 1) humīns, kas ir nešķīstoša HV

frakcija; 2) humīnskābes, kas šķīst bāziskā vidē un nešķīst skābā vidē ($\text{pH} < 2$); 3) fulvo-skābes, kas šķīst pie visām pH vērtībām (Sutton et al., 2005).

Pēc vienotas HV koncepcijas izveides turpinājās to īpašību izpēte un mēģinājumi izveidot struktūras modeļus dažādas izcelsmes HS un FS, kā arī tika izvirzītas dažādas kritiskas atziņas no oponentu puses, ka HV reāli nepastāv, bet gan ekstrakciju procedūru laikā radītas heterogēnas vielas (Tan, 2003). HV uzbūves modeļi tika piedāvāti, jau sākot no 1930. g., tie balstījās uz tā laika priekšstatiem par humusa un HV struktūru un īpašībām (Kļaviņš, 1998; Tan, 2003; Eglite, 2007; Tan, 2014). Papildinoties zināšanām, tika pilnveidoti strukturālie modeļi līdz pat mūsdienām, kad populārāka kļuvisi datormodelēšanas pieeja struktūras izveidei un attēlošanai (Schaumann, 2006) līdz ar dažādu uzbūves koncepciju attīstīšanu (Wershaw, 1993; Yates et al., 1999; MacCarthy, 2001; Tan, 2011) un kritisku līdzšinējā veikuma aplūkošanu un analīzi (Burdon, 2001; Sutton et al., 2005; Hänninen et al., 2010). Paraleli strukturālo modeļu pilnveidošanai pastāvējis uzskats, ka tādas heterogēnas vielas kā humusvielas, kuras veidojošās dažādās vidēs, iekļaujot to struktūrā dažādus vides komponentus, kurus ne vienmēr var identificēt, nav iespējams noraksturot ar vienu unificētu struktūrformulu (Hayes et al., 1989; MacCarthy, 2001).

HV izvirzītas dažādas uzbūves koncepcijas: tās ir dabiskas izcelsmes polimēri; supramolekulāri agregāti, micellas un to agregāti (Sutton et al., 2005; Schaumann, 2006; Tan, 2011), nanodaļiņas (Tan, 2011). Vispirms radās ideja par HV kā polimēriem (Sutton et al., 2005; Tan, 2011), jo tās sastāv no alitātiskiem polimēriem, polisaharīdiem, lignīna un tā degradācijas produktiem u. c. savienojumiem (Schaumann, 2006). Kopš HV amfilifās dabas raksturošanas (Chen et al., 1978) tika attīstīta koncepcija par HV kā molekulāriem agregātiem – micellām (Wershaw, 1986; Wandruszka, 1998), kuru iekšpusē atrodas hidrofobas molekulu daļas, bet to virsmu veido hidrofilas funkcionālās grupas (Wandruszka, 2000). Micellu spēju veidot agregātus nosaka gan ūdeņraža saites, gan π - π saistīšanās (Tan, 2011), turklāt, ņemot vērā, ka šie ir vāji spēki, tika pierādīts, ka tās spēj ne tikai veidot agregātus, bet arī sadalīties mazākos agregātos (Piccolo et al., 1996). Atvasinājumi micelārājai uzbūves koncepcijai bija to membrānveida agregāti, kas spēj apklāt organiskā materiāla daļiņas, vai pat kripatu, granulu struktūra, kas veidojas augsnēs agregācijas rezultātā (Tan, 2011). HV kā polimēru koncepcijas trūkumus novērst un izskaidrot mēģināja supramolekulārās HV uzbūves koncepcija, kas attīstījies no micelārās koncepcijas (Piccolo, 2001; Sutton et al., 2005; Schaumann, 2006; Tan, 2011). Tika uzskatīts, ka HV ir mazi heterogēni savienojumi ar bioloģisku izcelsmi, kas spēj spontāni agregēties supramolekulārās agregātos (Piccolo, 2001), kā arī tie spēj disociēties, jo tos satur vājas nekovalentas hidrofobas un ūdeņraža saites (Tan, 2011). No vienas puses, tas bija neskaidri, jo dominējošāka ir agregēšanās, nevis dispersijas veidošana, bet, no otras puses, tomēr tika pierādīts, ka būtiskāka ir metālu jonu un ūdens (ūdeņraža saites) dalība saistīšanās procesos, kas nodrošina relatīvi vieglu agregātu savstarpējo pievilksanos un agregāciju (Tan, 2011). Elektronu mikroskopijas attīstība, augu stimulējošo līdzekļu izmēģinājumi un to efektivitātes salīdzināšana, kā arī HV ķīmiskais sastāvs un fizikālie parametri radījuši koncepciju, ka tās ir dabiskas izcelsmes nanodaļiņas (Tan, 2011). Mikroskopijas rezultāti apliecina, ka tās spēj veidot dažāda izmēra sfēriskas, kā arī cauruļītei un slānim līdzīgas daļiņas. HV formas, oglekļa daudzuma, uzvedības un augu augšanas stimulēšanas izpētes rezultāti apliecina to lielo līdzību ar citas izcelsmes un veida nanodaļiņām (Tan, 2011).

1.2. Organiskā materiāla humifikācija

Procesu, kurā veidojas 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). Pastāv dažādas humifikācijas teorijas, taču tās pēc būtības iedalāmas divos virzienos: biopolimēru degradācija teorijā un polimerizācijas teorijā. Tās vienojošā ideja apliecina, ka HV veidojas no augiem, un neizslēdz iespēju, ka humifikācijas gaitā var piedalīties arī dzīvnieku izcelsmes atliekas. Biopolimēru degradācijas teorijā tiek uzskatīts, ka izcelsmes organiskā materiāla biopolimēri pakāpeniski transformējas HV, bet polimerizācijas teorija atbalsta koncepciju, ka biopolimēri sadalās monomēros un maza izmēra organiskajos komponentos, kas, savstarpēji mijiedarbojoties, veido HV (Tan, 2003).

Papildinoties zināšanām par humifikācijas procesu, secināts, ka humifikācijas gaitā norisinās abiotiska, biotiska un pirolītiska organiskā materiāla degradācija (Wershaw, 2004). Sākotnēji tika uzsvērta abiotiskā degradācija un HV veidošanās Mailarda reakcijās, kuru laikā, notiekot reakcijām starp aminoskābēm un monosaharīdiem, veidojas brūnas krāsas melanoīdi (satur heterocikliskus aromātiskus savienojumus: furānus, pirolus, piridīnu u. c.) (Burdon, 2001; Wershaw, 2004). Mailarda reakcijas būtība radītu priekšnoteikumus, ka bāziskās augsnes ir daudz augstāks HV saturs, kā arī relatīvi augsts aromātiskums, taču dažādas vides reakcijas substrātu salīdzinājums, kā arī Antarktīkas augšņu zemais automātiskums apliecina, ka humifikācijas procesos bez Mailarda reakcijām norisinās arī citi procesi (Burdon, 2001). Pirolītiskā degradācija saistīta ar paaugstinātu temperatūru, kas saistāms ar ugunsgrēkiem uz sauszemes, kā arī paaugstinātu temperatūru un spiedienu ūdenstilpju sedimentos (Lu, 2001; Tan, 2003; Wershaw, 2004). Papildus dažādiem abiotiskajiem faktoriem nozīmīga loma HV veidošanā un humifikācijas procesos ir biotiskajām reakcijām (enzimātiskās reakcijas), to skaitā mikrobiālajai humifikācijai (Hänninen et al., 2010), turklāt secīgi humifikācijas gaitā var piedalīties dažādas mikroorganismu populācijas, kā arī atšķirties dažādu savienojumu noturība pret mikrobiālo degradāciju (Hänninen et al., 2010). Mikrobiālās degradācijas pētījumi apliecina, ka to darbības rezultātā notiek ne tikai ūdeņraža akumulācija, bet arī lignīna degradācija, lai gan tas tika uzskatīts par relatīvi stabili savienojumu (Hänninen et al., 2010).

Aromātiskie savienojumi ir relatīvi noturīgi pret degradāciju, nav atbildīgi par augu augšanas stimulēšanu, kā arī netiek veidoti jauni lignīna savienojumi mikrobiālās humifikācijas gaitā, liekot domāt, ka viens no humifikācijas procesiem varētu būt organiskā materiāla aromātiskuma samazināšanās (Hänninen et al., 2010). Savukārt pretējs uzskats ir par aromātiskuma palielināšanos, jo tādā oglehidrātiem bagātā vidē kā kūdra bez lignīna tomēr ir novērojams aromātiskuma pieaugums (Tan, 2003; Coccozza et al., 2003; Zaccone et al., 2007). Enzimātisko reakciju un dehidratācijas gaitā (šikāmskābes sintēzes ceļš) no oglehidrātiem un to sadalīšanās produktiem veidojas tādi aromātiskie savienojumi kā pirogallols, hidrohinons, floroglucinols un to kombinācijas, kas tālāko reakciju gaitā var veidot lignīna monomērus fenilalanīnu, tirozīnu, koumarīlu (Tan, 2003). Papildinājumu humifikācijas un HV struktūras veidošanās procesu izpratnē ir sniegusi lignīna savienojumu atrašana arī sūnās un aļģēs, turklāt tie veidojušies no tādiem sekundārajiem metabolītiem kā poliketīdi (Burdon, 2001), nesekojot šikāmskābes sintēzes ceļam (Tan, 2003).

Salīdzinot dažādas vides (ūdens, augsne, kūdra), iezīmējas būtiskas atšķirības gan pēc ietekmes faktoriem, gan procesu ātruma. Piemēram, ūdeņu organiskajā materiālā ir daudz zemāks aromātiskums, jo to veido alifātiskie savienojumi (pamatā polisaharīdi). Eksperimentos un pētījumos par augsnes organiskā materiāla struktūru un īpašībām secināts, ka daudz augstāks humifikācijas ātrums ir daudzveidīgā substrātā (Lu, 2001; Hänninen et al., 2010), bet kūdra ir relatīvi homogēna vide (Šīre, 2010). Novērots, ka humifikācijas gaitā HV samazinās metoksilgrupu, polisaharīdu daudzums (Kögel-Knabner, 1993; Allard, 2006), bet nereti palielinās aromātiskums, furānu daudzums – tie ir polisaharīdu degradācijas produkts (Lu et al., 2001; Tan, 2003; Wershaw, 2004; Allard, 2006; Maksimova et al., 2013), kā arī lignīna un aromātisko savienojumu struktūrā samazinās skābekļa daudzums (Kögel-Knabner, 1993). Pieaugošs lipīdu daudzums liecina ne tikai par organiskā materiāla humifikāciju, bet arī par mikrobiālo izcelsmi un to dalību humifikācijas procesos (Kögel-Knabner, 1993), kā arī par atšķirīgu veģētācijas tipu un tās daudzveidību, no kā veidojas organiskais materiāls (Maksimova et al., 2013).

Bez dažādo humifikācijas gaitā iesaistīto reakciju daudzuma un to savstarpējās mijiedarbības ir arī pētījumi, kas uzsver klimatisko apstākļu būtisko lomu, kam pat varētu būt lielāka nozīme uz humifikācijas procesiem un HV struktūru nekā izcelsmes augu sastāvam vai mikroorganismu kultūrām un to metabolītiem (Quideau, 2001). Purvos būtiski ir tādi parametri kā īstermiņa un ilgtermiņa ūdens līmeņa svārstības, veģētācijas atšķirības, UV radiācija, oksidēšanās–reducēšanās apstākļi u. c. (Blondau, 2002). Lai gan organiskā materiāla transformāciju un HV sintēzi ietekmē dažādu faktoru kopums, tomēr līdz klimatiskajiem apstākļiem jāuzsver purvu veģētācijas būtiskā loma (Hughes et al., 2012), jo to sastāvs un īpašības atšķiras: augstākai veģētācijai raksturīgs lignīns to sastāvā, zālaugiem raksturīga ātra sadalīšanās, bet sfagnu un grīšļu kūdrai raksturīga mikroorganismu darbības inhibēšana un līdz ar to arī kūdras sadalīšanās intensitāte (Verhoeven et al., 1995). Detalizēta pētījuma par kūdras HS un to sastāvu statistiskajā analizē konstatēts, ka kūdras HV struktūras izveidei būtiskākais faktors ir veģētācija, otrs pēc nozīmības ir aerobās un anaerobās vides īpatnības, tālāk seko materiāla sadalīšanās pakāpe (Schellekens et al., 2009).

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, aminocukuri, 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 (polisaharīdiem), jo tās ne tikai veido lielāko daļu augu, nodrošina enerģiju mikroorganismu kultūrām, bet arī, sadaloties primārajiem polisaharīdiem, akumulē sekundāros polisaharīdus, kas ir relatīvi izturīgi pret enzimatisko degradāciju (Tan, 2003; Wershaw, 2004; Hänninen et al., 2010). Arī vēsturiski pirmais organiskais materiāls bija polisaharīdi, kas radās ūdenī, bet lignīna savienojumi saistāmi ar laiku, kad parādījās veģētācija uz sauszemes (Hänninen et al., 2010). Augsnēs

ir relatīvi augsts polisaharīdu daudzums, apliecinot, ka tie ir samērā izturīgi pret enzimātisko degradāciju, kā arī tie saistās ar mālu daļiņām, veido helātus ar metālu joniem, piedalās augsnes struktūras un sastāva veidošanā (Tan, 2003). Sevišķi nozīmīga loma ogļhidrātiem ir purvos, kur tie, atšķirībā no lignīna, var transformēties un akumulēties atkārtoti (Bracewell et al., 1980), turklāt nodrošinot HV struktūras alifātiskumu (Tan, 2003; Wershaw, 2004; Allard, 2006). Humifikācijas procesos anaerobā vidē novērojams, ka tādi ogļhidrātu un lignīna transformācijas produkti kā fenolu savienojumi var transformēties hinonos, kas veido būtisku HV struktūras daļu (Tan, 2003; Wershaw, 2004). Hinonu klātbūtni HV struktūrā var radīt arī humifikācijas gaitā notiekošā dekarboksilācija un demetilācija, kā arī oksidācija un citi vidē noritošie procesi (Tan, 2003).

Viens no HV uzbūves pamatelementiem bez ogļhidrātiem ir arī lignīns (aromātisks polimērs) un tā transformācijas produkti (Tan, 2003), kuru izcelsme ir vaskulārie augi (Wershaw, 2004). Lignīna polimēri sastāv no p-hidroksipropanoīdiem, gvajacilatvasinājumiem, siringilatvasinājumiem, kanēļskābes un vanilīna atvasinājumiem (Wershaw, 2004), kuru daudzums ir atkarīgs no humifikācijas apstākļiem (Schellekens et al., 2009), turklāt lignīna transformācijas produkti, piemēram, kanēļskābes atvasinājumi, var saistīties ar polisaharīdiem esterifikācijas reakcijās (Lam et al., 1992). Kaut gan lignīna degradāciju un oksidāciju ietekmē skābekļa daudzums, tomēr purvos šī degradācija notiek arī anaerobā vidē (Tan, 2003), ko apliecina arī augšņu pētījumi, jo tās ir salīdzinoši alifātiskas, neraugoties uz organiskā materiāla izcelsmi no vaskulārajiem augiem. Turklāt pierādīts, ka govju kuņģī lignīns tiek degradēts arī anaerobā vidē, vēlreiz uzsverot, ka tas nav tik noturīgs pret degradāciju, kā domāts līdz šim (Hänninen et al., 2010). Lignīnam sadaloties, tas veido aromātiskos amīnus, fenolu savienojumus un citus vienkāršākus savienojumus, kas var veidot kompleksus ar ogļhidrātiem un proteīniem (Tan, 2003). Purvos bez transformēšanās hinonos un lignīna monomēros un fragmentos tas var akumulēties, kā arī pārveidoties kerogēnā, oglēs un naftai līdzīgā sastāvā (Tan, 2003). Sēņu un mikrobiālās iedarbības rezultātā tiek degradēti lignīna transformācijas produkti – metoksilgrupas, atstājot hidroksifenolus, kā arī tie spēj saistīt NH_3 – tas, no vienas puses, izskaidro slāpekļa daudzuma paaugstināšanos purva profila apakšējos slāņos (Kalbitz et al., 1999), bet, no otras puses, liecina ne tikai par mikrobiālu izcelsmi (proteīni un aminoskābes), bet arī par lignīna un tā transformācijas produktu klātbūtni (Kononova, 1966; Tan, 2003). Bez NH_3 saistīšanās, proteīnu un mikrobiālo metabolītu klātbūtnes purvos slāpekli saturoši heterocikli veidojas arī lignīna un ogļhidrātu transformācijas produktu hinonu un amīnu savstarpējās reakcijās (Burdon, 2001).

Fenolu un polifenolu izcelsme var būt dažāda (lignīns, mikrobiālā degradācija, ogļhidrāti), un tie veido būtisku HV struktūras daļu, nodrošinot to polaritāti un arī aromātiskumu. Lignīna monomēriem (koniferilatvasinājumiem, sinapilatvasinājumiem, koumarilatvasinājumiem) oksidējoties un demetilējoties, veidojas fenolu savienojumi, savukārt mikrobiālajai degradācijai raksturīga fenolu un polifenolu sintēze no ogļhidrātiem (glikoze un citi ogļhidrāti), par ko liecina mikrobiālās sintēzes ceļā veidoto fenolu klātbūtne (pirogallols, trihidroksifenols). Fenolu savienojumi var veidoties arī aromātiskuma palielināšanās rezultātā, sekojot šikimskābes sintēzes ceļam (Tan, 2003).

Divi zināmākie un plašāk pētītie augu poliesteri ir kutīns un suberīns, kuri veido dažādu augu sastāvdaļu epidermu un HV struktūrā, lai arī nelielā daudzumā, tomēr papildina poliaromātisko un polialifātisko savienojumu frakciju (Wershaw, 2004), kā arī ir

galvenais lipīdu avots, kuru daudzums un sadalījums organiskajā materiālā ir atkarīgs no humifikācijas apstākļiem (Allard, 2006). Daļa lipīdu salīdzinoši ātri degradējas drenētās augsnēs, taču tādas to frakcijas kā steroli, terpēni, vaski un parafini ir relatīvi noturīgas 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).

Tanīni ir sekundārie metabolīti, un tiem piemīt antimikrobiāla aktivitāte, kas ir iemesls to klātbūtnei organiskajā materiālā, tie sastāv no hidrolizējamās daļas (gallskābes atvasinājumiem) un nehidrolizējamās daļas (flavoniem), to avoti var būt gan ogļhidrātu, gan lignīna transformācijas produkti, kas veidojušies esterifikācijas rezultātā (Wershaw, 2004).

1.4. Pētījumi par kūdru un tās humusvielu īpašībām

Kaut gan kūdras resursi bija plaši zināmi un tika intensīvi izmantoti dažādiem mērķiem, tomēr par to sastāvu un sevišķi par individuālām vielām vai to grupām, kas atrodas kūdrā, bija nepilnīgas zināšanas (Fuchsman, 1980). Latvijā kā viens no nozīmīgākajiem pētījumiem minams 1936. gadā publicētais P. Nomala darbs "Latvijas purvi". Savukārt viens no nozīmīgākajiem multiparametru pētījumiem ir 1955. g. publicētais darbs par kūdras un sfagnu ķīmiskā sastāva raksturojumu, nosakot ogļhidrātu daudzumu un to sadalījumu monosaharīdos, kā arī lipīdu, vasku, aminoskābju, sterolu un lignīna saturu (Black et al., 1955). Kūdras sastāvā tika novērota tieša izcelsmes veģētācijas sastāva ietekme (sfagnu sūnas), jo, sadaloties sūnām ar augstu celulozes, aminoskābju un proteīnu saturu, kūdrā ir novērojama virkne monosaharīdu, proteīnu, kā arī taukskābes un steroli (Black et al., 1955). Tas bija būtisks papildinājums iepriekš veiktajiem pētījumiem par kūdras sastāvu un tās izmantošanas iespējām (Fuchsman, 1980). Turpmāk kūdras izpēte attīstījās relatīvi straujāk, taču galvenais uzsvars tika likts uz kūdras sastāva izpēti, jo īpaši vasku, bitumu, ūdenī šķīstošu savienojumu un HV izdalīšanu un izpēti (Fuchsman, 1980). Tika pētīta kūdra ar dažādu izcelsmi un sadalīšanās pakāpi, tās sastāvu un ekstrahējamo HV daudzumu, secinot, ka celuloze un polisaharīdi sadalās ātrāk nekā lignīns un bitumi, savukārt HV sāk veidoties jau sākotnējā kūdras sadalīšanās stadijā (Fuchsman, 1980). Tas bija iemesls arī kūdras pētījumiem, lai raksturotu sākotnējās un vidēja termiņa organiskā materiāla izmaiņas humifikācijas gaitā (Hayes et al., 1989). Humifikācijas procesu raksturošana (Schnitzer et al., 1979; Preston et al., 1989; Baran, 2002; Cavani et al., 2003; Tareq et al., 2004; Kalaitzidis et al., 2006) bija nozīmīga, ne tikai lai raksturotu organiskā materiāla īpašības, bet arī lai sniegtu priekšstatu par organiskā (galvenokārt ogleklis) materiāla biogeoķīmisko ciklu (Tan, 2003; Tan, 2014). Bez kūdras ķīmiskā sastāva un humifikācijas procesu raksturošanas turpinājās arī vairāku abiotisko faktoru ietekmes novērtēšana uz organisko materiālu – tie ir izšķīdušā organiskā materiāla plūsmas un to sastāvs (Kalbitz et al., 2001), ūdens līmeņa svārstību ietekme uz organiskā materiāla sadalīšanos purvos (Glatzel et al., 2006), kūdras masu pārvietošanās (Warbuton et al., 2004) u. c.

Ņemot vērā purvu plašo izplatību (Nomals, 1936; Fuchsman, 1980), tika pētītas kūdras sastāva atšķirības arī atkarībā no to izcelsmes reģiona (Ortiz et al., 2004; Haije et al., 2006), kā arī HV īpašību izpēte atkarībā no organiskā materiāla izcelsmes un atrašanās

vietas (Yamaguchi et al., 1998; Schott et al., 2001; Chimitdorzhieva et al., 2002; Huang et al., 2003; Fong et al., 2007; Gierlach-Hładoń et al., 2010).

Kūdras humifikācijas procesu ietekmes pētījumi uz kūdras HV sastāvu liecina par HV struktūras veidošanos no vidē esošajiem organiskā materiāla transformācijas produktiem, turklāt nereti ir iespējams identificēt mikrobiālo izcelsmi un pat veģetācijas biomarķierus (Ortiz et al., 2004; Haije et al., 2006). Kūdras purvos veidojas HV ar aromātiskāku struktūru nekā fulvoskābes, kas ir vieglāk degradējamas, un, pastāvot ūdens infiltrācijai, tās var ne tikai oksidēties ātrāk kā lignīna atvasinājumi, bet arī, izskalojoties daļai organiskā materiāla, palikušajā materiālā (humīnā) var tikt sasniegta relatīvi augsta parafīnu koncentrācija (Hatcher et al., 1986). Purvos notiek organiskā materiāla (HV) pārorganošanās, t. i., relatīvs oglekļa daudzuma pieaugums un skābekļa, ūdeņraža samazinājums, kā arī mainās relatīvā C/N attiecība, liecinot par intensīvu humifikāciju un mikrobiālo degradāciju, ja ir zema šī attiecība (Kalaitzidis et al., 2006), kā arī sadalās alkilsavienojumi, bet palielinās lipīdu daudzums, jo tie ir noturīgāki pret degradāciju (Gierlach-Hładoń et al., 2010). Būtiska ietekme uz humifikāciju un kūdras HV struktūru un īpašībām ir akrotelmam, kurā notiek aeroba degradācija (Schellekens et al., 2009), tā ir atbildīga par metoksilgupu degradāciju, kā arī intensīvas humifikācijas rezultātā novērojams augstāks aldehīdu un ketonu daudzums HV struktūrā (Kalaitzidis et al., 2006). Humificēts materiāls ir ne tikai vairāk transformēts, bet ir novērojama tā aromātiskuma un elementu attiecības H/C samazināšanās (McDonnell et al., 2001), ko apliecina arī atšķirības starp degradētiem un neskartiem purviem (Kalbitz et al., 2000), kā arī starp lauksaimniecībā izmantotajām zemēm un FS saturu un struktūru tajās (Kalbitz et al., 1999). Salīdzinot reģionāli, tropu reģionu kūdrā ir augstāks fenolu savienojumu saturs nekā mērenās joslas purvos – to, no vienas puses, ietekmē atšķirīgi klimatiskie apstākļi, bet, no otras puses, veģetācijas veids un sastāvs (Tareq et al., 2004; Fong et al., 2007). Pētījumā, kurā aplūkota kūdra no Kanādas, tika novērots, ka augstāka fenolu un brīvo radikāļu koncentrācija ir kūdrai ar augstāku sadalīšanās pakāpi (Schnitzer et al., 1979), līdzīgi rezultāti iegūti arī Šveices kalnu purvā (Zaccone et al., 2008), kur novērojams fenolu daudzuma pieaugums gan kūdrā, gan attiecīgajās HV pašā profila virspusē un dziļākajos slāņos – tas skaidrots ar biodegradāciju aerobajā zonā un ar lignīna polimēru demetilēšanos dziļākajos slāņos (Zaccone et al., 2008). Purvos novērojama alifātiskuma paaugstināšanās, sadaloties kūdrai, kamēr aromātiskums ir relatīvi nemainīgs, vai pat novērojams neliels tā samazinājums. Līdz ar sadalīšanos samazinās ogļhidrātu daudzums un daļiņu izmērs, tādējādi arī ietekmējot organiskā materiāla fizikālās un ķīmiskās īpašības (Preston et al., 1989). Līdz ar daļiņu izmēru samazinājumu palielinās aromātiskums, karboksilgrupu koncentrācija, kā arī negatīvi lādēto funkcionālo grupu skaits un disociācijas pakāpe (Tombácz, 1999).

Attīstoties priekšstatiem par kūdras veidojošās veģetācijas sastāvu, kā arī izmantojot jaunākās analīzes metodes, tika pievērsta lielāka uzmanība katrai kūdras un to veidojošo augu sastāvā esošajai vielu grupai. Ņemot vērā nosakāmo lipīdu apjomu, purvu profilos tika pētītas tādas to frakcijas kā terpenoīdi (Venkatesan et al., 1986) un steroli (Avsejs et al., 1998). Tas ļāvis noskaidrot, ka tādi lipīdi kā kaurāni ir vaskulāro augu prekursori, bet hopāni raksturo transformāciju zemā vides temperatūrā (Venkatesan et al., 1986), savukārt steroli ir relatīvi īsas virknes (C_{17}) savienojumi, liecinot par mikrobiālo materiāla transformāciju (Avsejs et al., 1998).

Par kūdru un tās sastāvu ir dažādi pētījumi, to skaitā tādi, kas saistīti ar metālu (Zacccone et al., 2007; Silamiķele, 2010), nemetālu (Zacccone et al., 2008) un radionuklidu (Zacccone et al., 2007) saturu tajā, kompleksveidošanās spējām (Twardowska et al., 1996; Gondar et al., 2006), kā arī praktiskām pielietojuma jomām (Painter, 1998; Painter, 2003; Robalds et al., 2013; Ansone et al., 2013). Pārtikas konservēšanā tiek lietota tāda kūdrai un HV raksturīga īpašība kā tās un HV sastāvā esošo karbonilgrupu spēja inhibēt enzimātiskās reakcijas un spēja piesaistīt amoniju un amīnus (Painter, 1998). Sfagni tiek izmantoti arī pārsēju izgatavošanā, kas nomāktu enzīmus, toksīnus un invazīvos patogēnus brūcēs (Painter, 2003).

Lai arī salīdzinoši ilgstošs laika posms bija nepieciešams līdz HV definēšanai un atzīšanai par dabiskas izcelsmes organiskajām vielām, relatīvi ilgstoši pētījumi norisinājās gan par to ekstrakciju, gan efektivitāti, gan strukturālajām pārvērtībām tās gaitā (Fuchsman, 1980; Sire et al., 2009). Nākamais solis bija HV struktūras un īpašību noteikšana (Fuchsman, 1980), kā arī dažādas izcelsmes HV (Alberts et al., 2004) un arī dažādu tipu (Lishtvan et al., 1975) un reģionu kūdras purvu HV salīdzinājums (Yamaguchi et al., 1998; Fong et al., 2007). Kūdras HV struktūras un īpašību izpētes sākumposmā uzskatīja, ka tās ir veidojušās no lignīna, taču aromātisko metoksilgrupu niecīgais apjoms un relatīvi augstais slāpekļa un karboksilgrupu saturs liecināja par citu veidošanās mehānismu (Fuchsman, 1980). Ja zemo metoksilgrupu daudzumu attiecināja uz mikrobiālo degradāciju, tad pieaugošo aromātiskumu kūdras HV varēja radīt nevis tādi lignīnam raksturīgi savienojumi kā gvajacilatvasinājumi un siringilatvasinājumi, bet lignīnam līdzīgas struktūras no sfagniem – p-hidroksifenilpropilatlikumu saturošas struktūras (Fuchsman, 1980), kā arī tanīni un polifenoli (Kononova, 1966).

Jau agrīnajā kūdras HV izpētes stadijā tika noskaidrots, ka 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). Tika turpināti gan strukturālie pētījumi, veicot HV oksidāciju (Allard et al., 2007), nosakot to molekulasu un struktūrformulu, kā arī veicot to reducēšanu, izmantojot dažādas metodes (Fuchsman, 1980). Pētījumi par HV frakciju sadalījumu kūdrā uzrāda rezultātus ar relatīvi lielu variabilitāti, fulvoskābju frakcija variē 2,9–24,0%, bet humīnskābju frakcija 33–50% robežās (Fuchsman, 1980), savukārt lignīns kūdrā var variēt atkarībā no izcelsmes veģetācijas, viszemākais apjoms ir sūnu purvos (0,0–21%, vidēji $5,9 \pm 2,23\%$) ar tendenci pieaugt kūdrai ar augstāku sadalīšanās pakāpi (Lishtvan et al., 1975). Pētījumā par Francijas purvu sastāvu ir novērota līdzīga attiecība, HS variē ap 50%, humīns ap 33%, FS ap 10%, bet lipīdi ap 6,8% (Guignard et al., 2000).

Lipīdu izcelsme (alkāni, alkanoli, taukskābes) HV struktūrā saistāma ar vaskulārajiem augiem. Lipīdi HV struktūrā veido garas virknes (C_{20} – C_{30}) ogļūdeņražus ar iespējamu izcelsmi no augu poliesteriem, kamēr īsākas virknes (C_{14} – C_{18}) savienojumi raksturīgi mikrobiālajai izcelsmei (Guignard et al., 2000; Guignard et al., 2005). Biogēnajiem lipīdiem ir nozīmīga loma HV sintēzē, jo hidroksitaukskābes un dikarbontaukskābes var veicināt karboksilgrupu un hidroksilgrupu esterifikāciju (Lehtonen et al., 2001). Augsti humificētas kūdras HS lipīdu saturu veido līdz pat 53% diterpenoīdu, līdz 24,7% taukskābju un 20% virknes alkānu, un, kaut gan triterpenoīdi, steroli un piesātinātās taukskābes nav tik cieši iekļautas HV struktūrā, tomēr lipīdi uzskatāmi par nozīmīgu kūdras HV uzbūves elementu (Lehtonen et al., 2001).

Kūdras HV molekulu struktūru, sastāvu un to molekulmasu ietekmē ne tikai izdalīšanas metodika (Cegarra et al., 1994; Perminova et al., 2003), bet arī atšķirīgi prekursori (veģetācija) (Cegarra et al., 1994). Sfagnu kūdrā ir relatīvi stabila un pret degradāciju noturīgas HS, kamēr FS ir relatīvi viegli degradējamas, kā arī sfagnu kūdras HS molekulu izmērs ir nedaudz mazāks nekā no grīšļu kūdras izdalītajām HS (Cegarra et al., 1994), taču, salīdzinot ar HS, kas izdalītas no citām vidēm, kūdras HS ir visaugstākā molekulmasa un dispersums, tālāk seko augsnes HS, bet ar mazāko molekulmasu un dispersumu raksturīgas no ūdeņiem izdalītās HS un FS (Perminova et al., 2003). Kūdras HS molekulu augsto molekulmasu var radīt to augstais alifātiskums (Perminova et al., 1998), augstais organiskā oglekļa saturs un mazais neorganiskā materiāla daudzums (Alianiello et al., 2004). Secīgi ekstrahējot (8 reizes) HV no viena kūdras parauga un analizējot, tika noskaidrots, ka pirmās tiek ekstrahētas mazāka izmēra molekulas ar augstāku aromātiskumu, karboksilgrupu un fenolu hidroksilgrupu saturu. Tikai nākošās frakcijas kļuva alifātiskākas, radot ideju par HV kā divu fāžu sajaukumu, jo bāziskajā vidē alifātiskie savienojumi šķīst lēnāk, kā arī tiem ir augstāka molekulama (Li et al., 2003). Molekulu izmēri un strukturālās īpatnības tiešā veidā ietekmē arī HV uzvedību vidē, to spēju ietekmēt šķīdumu virsmas spraigumu (Terashima et al., 2004), agregēšanos (Tombác, 1999) un spēju paaugstināt hidrofobu organisko vielu šķīdību (Terashima et al., 2003), kas ir atkarīgs no dažādiem faktoriem (saļu koncentrācija, pH, metālu jonu klātbūtne) (Tombác, 1999; Avena et al., 2002; Terashima et al., 2003; Terashima et al., 2004). HV īpašības un parametri ir radījuši idejas dažādajām koncepcijām par to struktūru, piemēram, supramolekulārie agregāti, divfāzu membrānas, micellas u. c. (Tan, 2003).

Virknē pētījumu kūdras HS izmantotas, lai salīdzinātu no dažādām vidēm izdalīto organisko materiālu, kā arī, ņemot vērā HV heterogēno struktūru, tiek izmantotas dažādas analīzes metodes (Francioso et al., 2001; Chefetz et al., 2002). Relatīvi bieži kūdras organiskais materiāls tiek salīdzināts ar brūnoglēm (Jeziński et al., 2000; Chimitdorzhieva et al., 2002; Sivakova et al., 2011). Brūnoglēs notiekot intensīvākam humifikācijas procesam (H/C attiecība 0,8 oglēm; 1,08 kūdrai) (Jeziński et al., 2000; Chimitdorzhieva et al., 2002), ir novērojams augstāks semihinona radikāļa daudzums, kā arī ar brīvām metilēngrupām saistāmais iminoksiradikālis (Jeziński et al., 2000). Tika novērota arī ievērojama kūdras un brūnoglū HS līdzība, tikai brūnoglēm ir izteiktāks un pret biodegradāciju un hidrolizēšanu noturīgāks strukturālais skelets, kamēr kūdras HS ir vieglāk hidrolizējamas ar augstu aminoskābju daudzveidību un apjomu (Chimitdorzhieva et al., 2002). 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).

Kaut gan kūdras HV izpētē galvenā uzmanība tiek pievērsta HS, tomēr tiek veikta arī FS struktūras un īpašību izpēte (Hänninen et al., 1993; Ciavatta et al., 1997; Hertkorn et al., 2002). Lai gan pastāv teorija, ka FS var veidot HS un, tām degradējoties, atkal var izveidoties FS (Tan, 2003), tomēr struktūras pētījumi liecina par ievērojamām šo organisko skābju atšķirībām, pieļaujot, ka FS ir veidojušās no mazāk kondensētām struktūrām, elektronu donoriem, piemēram, hidrokiskoumarīna, savukārt HS struktūru

veido kondensētas struktūras, karboksilgrupas un karbonilgrupas (Alberts et al., 2004). Pētījumu rezultāti parāda, ka ievērojami atšķiras HS un FS aromātiskums, alifātiskums un FS sastāvā esošie fenolu savienojumi, kopīgi ir tikai lignīna izcelsmes atvasinājumi (Hertkorn et al., 2002) un mazmolekulārie polisaharīdi (hemiceluloze) (González et al., 2003). FS ir daudz isākas alkilvirknes, neliela izmēra hetaroatomi un maz aromātisko gredzenu, to struktūrā nav aminocukuru un peptīdu, bet ir amīni un heterocikliski slāpekļa savienojumi (Hertkorn et al., 2002), kā arī raksturīgākas ir C-O saites (esteri, fenolu hidroksoilgrupas) (Fernandes et al., 2010). No kūdras izdalītajam humīnam raksturīgas garas (Guignard et al., 2005), nešķīstošas alkilvirknes un zemāks karbonilgrupu saturs nekā FS un HS (González et al., 2003). Lai gan HV frakcijas (humīns, HS un FS) veidojas vienādos apstākļos ar tādu pašu izcelsmi, tomēr HS īpašības un molekulārie deskriptori ir līdzīgāki izcelsmes materiālam (kūdrai) (Fernandes et al., 2010).

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; Cocozza et al., 2003; Gondar et al., 2005; Zaccone 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 būtiska loma ir ne tikai izcelsmes veģetācijai, bet arī mikrobiālajai iedarbībai un to metabolītiem, kā rezultātā veidojas heterogēna, slāpekli saturoša un pret degradāciju relatīvi noturīga HV struktūra. Līdz ar kūdras profila dziļumu palielinās oglekļa daudzums, pieaug arī C/H un C/N attiecība (Cocozza et al., 2003), kā arī aromātiskums, savienojumu kondensācijas pakāpe, E_4/E_6 un karboksilgrupu koncentrācija, brīvo radikāļu daudzums (Cocozza et al., 2003), bet samazinās alkiloglekļa daudzums, alifātiskums, polisaharīdu daudzums un molekulmasa (Gondar et al., 2005; Zaccone et al., 2007). Šveices kalnu purvā atsevišķiem parametriem tika novērota nedaudz atšķirīga tendence: pieaugot dziļumam, ievērojami samazinās E_4/E_6 , O/C attiecība un karboksilgrupu koncentrācija (Zaccone et al., 2007). Purvu profilos ir novērojama arī kopējā skābuma palielināšanās, ko veicina karboksilgrupu pieaugums, veidojot 90% no kopējā skābuma FS un 85% HS (Gondar et al., 2005). Zemā pH vērtība augstajos purvos (Cocozza et al., 2003) ietekmē polāro funkcionālo grupu protonāciju, elektrostātisko lādiņu, tādējādi tieši ietekmējot kompleksveidošanos ar metālu joniem (Gondar et al., 2005). Kūdras HV pētījumi purvu profilos uzsver izcelsmes veģetācijas nozīmi un organiskā materiāla transformāciju, kā arī būtisko aerobās un anaerobās degradācijas atšķirību (Zaccone et al., 2007).

1.5. Kūdras sastāvs

Kūdras organisko masu veido augu daļiņas, to sadalīšanās produkti – ogļhidrāti, lipīdi, polifenoli (lignīns), kā arī neliels daudzums nukleīnskābju, pigmentu, alkaloīdu, vitamīnu u. c. organisko vielu. Kūdras sastāvā ietilpst arī slāpekli saturoši savienojumi un minerālās daļiņas, kas var veidot līdz 25% sausnes masas (Fuchsman, 1980). To raksturo fizikāli ķīmisko īpašību daudzveidība – botāniskais sastāvs, mitrums, sadalīšanās pakāpe, skābums (pH), pelnu saturs u. c.

Kūdras un to veidojošo augu sastāvs (% sausnā) (Fuchsman, 1980)

	Griši		Sūnas		Kokaugi	
	augi	kūdra	augi	kūdra	augi ¹	kūdra
Ēterī šķīstošie	1–3	1–3	1–5	2–6	4	3
Ūdenī šķīstošie	3–13	2–3	4–8	n. a.	15	n. a.
Hemiceluloze	18–21	6–10	19–31	9–21	16	5
Celuloze	12–31	0	21–25	12–19	17	3
Lignīns ²	21–42	38–46	7–21	25–52	30	61
Proteīni ³	4–15	22–23	4–6	5–6	3	14
Pelni	3–5	10–13	3–4	1–2	5	4
Kopā	93–98	88–91	73–86	73–87	90	90

1 – ozola lapas

n. a. – netika noteikts

2 – humīnskābēs

3 – visi slāpekļa savienojumi iekļauti proteīnos

Kūdras veidošanās procesu var iedalīt divos posmos: 1) dzīvās organiskās masas uzkrāšanās, ko nodrošina kūdras veidotāju augu ikgadējais pieaugums, 2) organiskās masas pakāpeniska, nepilnīga sadalīšanās (Tjuremnov, 1976). Sadalīšanās procesā notiek augu atlieku morfoloģisko un anatomisko struktūru pakāpeniska sairšana un ķīmiskā sastāva izmaiņas (Black et al., 1955). Sadalīšanās procesam ir selektīva daba, jo dažādām augu sugām un augus veidojošām struktūrām ir dažāds atmiršanas un sadalīšanās ātrums, kā arī šie procesi noris noteiktā secībā (Scheffer et al., 2001; Charman, 2002; Chambers et al., 2004; Bragazza et al., 2007), ko būtiski ietekmē arī tādi vides parametri kā aerobais akrotelms un anaerobais katotelms (Zaccone et al., 2007).

Kūdras sastāva raksturojums (% sausnā) (Fuchsman, 1980)

	Augstā tipa purva kūdra	Pārejas tipa purva kūdra	Zemā tipa purva kūdra
Bitumi	7,0±3,25	6,6±2,54	4,2±1,96
Ūdenī šķīstošie un viegli hidrolizējamo savienojumi	35,8±12,36	23,9±9,06	25,2±6,10
Hemiceluloze	13,6±4,48	13,9±5,92	21,6±10,54
Humīnskābes	24,7±10,54	37,8±8,62	40,0±5,99
Fulvoskābes	16,6±2,81	15,7±4,06	15,5±3,80
Celuloze	7,3±3,75	3,6±2,46	2,4±1,44
Lignīns	7,4±2,88	11,4±3,68	12,3± 3,83
Pelni	2,4±1,30	4,7±2,56	7,6±3,18

Vispirms no kūdru veidojošo augu sastāvdaļām sadalās citoplazmā esošās olbaltumvielas, nukleīnskābes, tad pektīni, celuloze, hemiceluloze. Lēnāk sadalīšanās norisinās šūnu apvalkus veidojošajiem savienojumiem, tajā skaitā celulozei un lignīnam (1.1., 1.2. tabula). Ļoti lēni sadalās lipīdi, sveķi, vaski, sporu un putekšņu apvalki sporopoleīni (Moore et al., 1978). Augstā purva kūdrū pamatā veido sfagni, jo tie ne tikai ir raksturīgi šim biotopam, bet arī ir izturīgi pret sadalīšanos, jo satur baktericīdas vielas (Verhoeven et al., 1995; Scheffer et al., 2001).

1.6. Kūdras elementsastāvs

Kūdras profilu un no tā izdalīto HS elementsastāva un tā attiecību izpēte sniedz priekšstatu par organiskā materiāla transformāciju un humifikācijas reakcijām, veidojoties kūdrai un kūdras HS. Līdz šim humifikācijas izpētes mērķis galvenokārt bijis augsnes veidošanās un kompostēšanas procesu raksturošana (Barančikova et al., 1997; Tan, 2000; Spaccini et al., 2009), taču humifikācijas procesi kūdrā ir atšķirīgi, un to ātrums kūdrā ir zemāks nekā augsnē (Kononova, 1966; González et al., 2003). Purvos organiskā materiāla humificēšanās norisinās stabilā, skābā, anaerobā vidē ar zemu temperatūru (Cocozza et al., 2003), kas nosaka šo procesu zemo ātrumu un dominējošu materiāla akumulāciju (Gondar et al., 2005; Bragazza et al., 2007), tas ļauj izsekot humifikācijas procesiem ilgā laika posmā (vairāki tūkstoši gadu) (Cocozza et al., 2003; Chambers et al., 2004; Zaccone et al., 2011). Tāpat atšķiras veģetācijas raksturs, kas veido humusvielu organisko vielu: augsnē tā ir augstākā veģetācija (vaskulārie augi), taču kūdrū, un īpaši augstā purva kūdrū, dominējoši veido briofīti.

1.3. tabula

Kūdras elementsastāvs (%) (Fuchsman, 1980)

Elements	Vāji sadalījusies sfagnu kūdra ¹	Sadalījusies sfagnu kūdra ²	Sadalījusies zemā purva kūdra ³
C	48–53	56–58	59–63
H	5,0–6,1	5,5–6,1	5,1–6,1
O	40–46	34–39	31–34
N	0,5–1,0	0,8–1,1	0,9–1,9
S	0,1–0,2	0,1–0,3	0,2–0,5

1 – humifikācijas pakāpe H1-H3 (*Post*)

2 – humifikācijas pakāpe H6-H7 (*Post*)

3 – humifikācijas pakāpe H9-H10 (*Post*)

Organiskā materiāla transformācijai humifikācijas gaitā var izsekot, novērtējot tā elementsastāva izmaiņas. Augstā purva kūdrū, kas veidojusies no sfagniem, raksturo augsts polisaharīdu daudzums (Fuchsman, 1980; Zaccone et al., 2007), kas tiešā veidā ietekmē arī tā elementsastāvu, jo ir relatīvi augsts skābekļa saturs, taču zemāks oglekļa un ūdeņraža daudzums (1.3. tabula). Kūdrai sadaloties, samazinās skābekli saturošo

savienojumu daudzums, pieaug oglekļa un ūdeņraža daudzums (Cocozza et al., 2003; Zaccone et al., 2007; Silamiķele, 2010; Zaccone et al., 2011), kā arī notiek organiskā materiāla bagātināšanās ar slāpekli, kuram ir mikrobiāla izcelsme (Zaccone et al., 2007). Elementsastāva izmaiņas nosaka arī to elementu attiecību (H/C, O/C, N/C) mainību (Šīre, 2010), līdz ar purva profila dziļumu kūdras organiskais materiāls kļūst aromātiskāks un samazinās alifātiskums (Cocozza et al., 2003).

1.7. Kūdras humusvielu elementsastāvs

Kūdras HS un FS veidošanās notiek augu un mikrobiālās izcelsmes atlieku sadalīšanās un degradācijas procesos. Organiskajam materiālam (kūdrai) sadaloties, notiek dažādu savienojumu veidošanās un to strukturālā mainība. Šie savienojumi ir HS, FS, lignīns un tā transformācijas produkti, polisaharīdi, kutīns, proteīni, lipīdi, melanīns, nukleīnskābes, aminoskābes, ogļu daļiņas u. c. savienojumi un to grupas (Zaccone et al., 2011). HS ir dabiskas izcelsmes organiskas vielas ar heterogēnu struktūru un relatīvi augstu molekulmasu (Zaccone et al., 2007). Kūdras HS tiek raksturotas kā relatīvi maza izmēra biopolimēri un to agregāti (200–3000 Da) ar dažādu degradācijas pakāpi. Tiek uzskatīts, ka HS supramolekulāros agregātus veido dažādu savienojumu molekulu grupas, kuras kopā satur ūdeņraža saites un citas vājas saistības saites (Wershaw, 1993; Picollo, 2001; Zaccone et al., 2011). 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; Zaccone et al., 2011). Ar spektroskopijas metodēm izdevies noteikt un izpētīt tādus tipiskus HS struktūras elementus kā polisaharīdi, alkilgrupas, cikliski un virknes alifātiskie savienojumi, kā arī aromātiskās struktūras daļas (Spaccini et al., 2009). Purva profilos novērots, ka veidojas strukturālas HS atšķirības atkarībā no purva tipa, kūdras botāniskā sastāva un humifikācijas pakāpes (Cocozza et al., 2003; Zaccone et al., 2007). Piemēram, veicot salīdzinājumu HS ar atšķirīgu struktūru, secināts, ka HS ar augstu ogļhidrātu un polifenolu saturu ir ievērojams daudzums karboksilgrupu un hidroksilgrupu, savukārt ievērojami mazāk ir aromātisko savienojumu (C=C) un metoksilgrupu (-OCH₃) nekā ļoti humificētā aromātiskā materiālā. HS ar augstu polifenolu saturu raksturīgs paaugstināts fenolu un ketonu daudzums (Chen, 2002). Purvu profilos novērots, ka kūdrā ir zemāks oglekļa daudzums nekā attiecīgajās HS, turklāt, pieaugot purva profila dziļumam, gan kūdrā, gan kūdras HS pieaug oglekļa, slāpekļa daudzums un C/H attiecība, bet atšķirībā no HS kūdrā notiek arī ūdeņraža pieaugums. Novērots skābekļa daudzuma un O/C samazinājums (Cocozza et al., 2003; Zaccone et al., 2007), kas tiek skaidrots ar kūdras veidošanās apstākļiem un būtisko akrotelma atšķirību no katotelma, kas atšķiras gan pēc vides apstākļiem, transformācijas procesu ātruma, gan arī pēc mikrobiālās iedarbības, gāzu veidošanās un izdalīšanās mehānismiem (Cocozza et al., 2003; Zaccone et al., 2007; Zaccone et al., 2011).

1.8. Kūdras humusvielu UV-Vis spektrometrija

Ultravioletās – redzamās gaismas absorbcijas (UV-Vis) spektrometrija tiek plaši izmantota kā vienkārša un informatīva metode, lai aprakstītu humīnskābju molekulārās īpašības, pētot to šķīdumu absorbciju gan ultravioletās gaismas, gan redzamās gaismas spektra reģionos (Shirshova et al., 2006). Ir zināms, ka HS UV spektri ir plaši, neizteiksmīgi un to intensitāte monotoni samazinās, pieaugot viļņa garumam, bet ir UV absorbcijas spektru reģioni (1.4. tabula), kurus var izmantot, lai analizētu HA molekulārās īpašības (Uyguner et al., 2005). UV spektru adsorbcija pie viļņu garuma 280 nm raksturo HS struktūras aromātiskumu, jo π - π^* elektronu pāreja notiek UV reģionā 270–280 nm. Aromātiskumu nosaka fenolu aromātisko gredzenu, benzolkarbonskābju, anilīna atvasinājumu, poliēnu un policiklisko aromātisko ogļūdeņražu (ar diviem vai vairāk gredzeniem) klātbūtne (Chin et al., 1994; Glatzel et al., 2003). Tā kā UV-Vis spektri ir relatīvi mazinformatīvi, tad HS uzbūves un īpašību izpētei plaši izmanto sorbcijas intensitātes attiecības pie noteiktiem viļņu garumiem. Nozīmīgi HS struktūras elementi ir aromātiskie savienojumi, to sastāva un daudzuma novērtēšanai izmanto UV sorbcijas attiecību E_2/E_3 (absorbcija pie 250 un 365 nm), kas korelē ar HS molekulasmasu un aromātiskumu (Peuravuori et al., 1997). HS molekulu aromātiskuma raksturošanai bez UV absorbcijas pie viļņu garuma 280 nm (Chin et al., 1994) tiek izmantota arī absorbcija pie 254 nm (Uyguner et al., 2005). Lai raksturotu organiskā materiāla struktūru, tiek izmantota arī UV spektru absorbcijas pie 254 nm un 436 nm attiecība $E_{254/436}$ (Shirshova et al., 2006), savukārt HS struktūrā esošo fenolu/hinonu degradācijas pakāpes raksturošanai tiek izmantots koeficients $E_{270/400}$ (UV spektru absorbcijas attiecība pie viļņu garuma 270 nm un 400 nm) (Uyguner et al., 2005).

1.4. tabula

UV-Vis spektru reģionu raksturojums dažādas izcelsmes HS struktūras raksturošanai

Viļņu garums, nm	HS struktūru un īpašības raksturojošie uzbūves elementi	Izmantotā literatūra
203 un 253	Aromātisko savienojumu daudzums	Kumke et al., 2001
260–280	Lignīna un hinoidu struktūras (organiskais materiāls sadalīšanās sākuma stadijā)	Albrecht et al., 2011
270–280	Fenoli, benzoskābes, anilīna atvasinājumi, poliēni un policikliskie aromātiskie ogļūdeņraži (ar diviem vai vairāk gredzeniem)	Chin et al., 1994
280	Kopējais aromātiskums	Chin et al., 1994
260–340	Spektra reģions raksturo HS struktūrā esošos ketonus un hinonus (C=O), karboksilgrupas (-COOH) un hidroksilgrupas (-OH)	Amir et al., 2003
460–480	Dabiskas izcelsmes organiskais materiāls humifikācijas sākumposmā	Albrecht et al., 2011
600–670	Humificēts materiāls ar augstu aromātiskumu un kondensācijas pakāpi	Albrecht et al., 2011

Ūdeņu humīnskābju raksturošanai plaši tiek izmantoti šādi koeficienti: $E_{280/472}$, $E_{280/664}$, $E_{472/664}$. $E_{280/472}$ raksturo lignīna un humificēšanās sākumstadijā esoša materiāla attiecību. $E_{280/664}$ raksturo attiecību starp humificētu materiālu un tādu, kas nav transformējies. $E_{472/664}$ tiek izmantots, lai raksturotu kondensācijas un polimerizācijas pakāpi aromātiskajiem savienojumiem. Zemas UV spektru attiecību $E_{280/664}$ un $E_{472/664}$ vērtības raksturo organisko materiālu ar augstu aromātisko savienojumu kondensācijas un materiāla humifikācijas pakāpi (Albrecht et al., 2011).

Nozīmīgs HS īpašības raksturojošais elements ir UV spektru absorbcijas attiecība E_4/E_6 (absorbcijas pie 465 nm un 665 nm), kas ir saistīta ar HV molekulu aromātiskumu un to struktūrā esošo aromātiskā oglekļa ķēžu kondensācijas pakāpi, kā arī var tikt izmantots kā humifikācijas indekss (Kononova, 1966; Stevenson et al., 1982).

Humifikācijas pakāpes raksturošanai tiek izmantots arī koeficients $\Delta\log K$, kaut gan tā pielietošana augsnes organisko vielu humifikācijas pakāpes noteikšanai nav sekmīgi izmantojama, jo augsnē humifikācijas procesu ātrums ir lielāks nekā purvos (Fong et al., 2006). Izmantojot koeficientu $\Delta\log K$, humīnskābes var iedalīt trīs tipos pēc to humifikācijas pakāpes: A – humīnskābes ar augstu humifikācijas pakāpi un koeficienta $\Delta\log K$ vērtību ne augstāku par 0,6; B – humīnskābes ar koeficienta vērtību 0,6–0,8; C – humīnskābes ar koeficienta vērtību 0,8–1,1 (Fong et al., 2006).

1.9. Kūdras humusvielu fluorescences spektroskopija

Fluorescences spektroskopija ir nozīmīga metode dabisku organisko vielu sastāva, izcelsmes un funkcionalitātes raksturošanai. Šo metodi veiksmīgi lieto ne tikai sastāva raksturošanai, bet arī plaši izmanto HS kompleksu veidošanās rakstura izpētei ar metālu joniem un citiem savienojumiem un to grupām, kuru kompleksi ierosina fluorescences dzēšanu. Organiskā materiāla fluorescences ir novērojama, kad ierosināšanas enerģijas ietekmē elektrons atomā vai molekulā ir pārgājis uz augstāku orbitāli un kad, tam atgriežoties, ir novērojama enerģijas (gaismas) izdalīšanās, ko dēvē arī par fluorescenci (Hudson et al., 2007). Organisko vielu izpētē savienojumus, kuri absorbē gaismu, sauc par hromoforiem, bet tos, kuri reemitē enerģiju, sauc par fluoroforiem savienojumiem (Hudson et al., 2007). HS fluorescences intensitāte ir atkarīga no dažādiem faktoriem: HS izcelsmes un molekulmasas, koncentrācijas, pH, jonu spēka, temperatūras, reducēšanās–oksidēšanās potenciāla, metālu jonu un citu organiskas izcelsmes savienojumu klātbūtnes (Milori et al., 2002; Hudson et al., 2007). Labus rezultātus fluorescences spektroskopija sniedz aromātisko savienojumu izpētei, jo to aromātiskie gredzeni satur delokalizētus elektronus. Organiskajam materiālam transformējoties un esot atšķirīgam pēc sastāva, ir novērojama fluorescences pīķu nobīdīšanās uz augstāku viļņa garumu, materiālam kļūstot aromātiskākam (Senesi et al., 1991; Milori et al., 2002; Chen et al., 2003; Coccozza et al., 2003). Tādas elektronu atdodošas funkcionālās grupas HV struktūrā kā hidroksilgrupas, metoksilgrupas, aminogrupas u. c. paugstina fluorescences intensitāti, bet karbonilgrupas, karboksilgrupas u. c. samazina intensitāti. Organiskajam materiālam sadaloties, novērojama elektronu atdodošu un neoksidēto savienojumu (-OH, -OCH₃ u. c.) iekļaušana aromātisko struktūru sastāvā (Vieyra et al., 2009).

HS raksturošanai un izpētei tiek lietoti ierosināšanas, emisijas un sinhronās skenēšanas fluorescences spektri, kā arī 3D spektri, kuri tiek dēvēti arī par ierosināšanas/emisijas matricu (Sun et al., 2007) un kuros attēlota gan emisijas, gan ierosināšanas enerģija.

Ierosināšanas spektri, līdzīgi kā emisijas spektri, ir atkarīgi no izmantotās emisijas vai ierosināšanas enerģijas, tādējādi raksturojot atšķirīgas HV sastāva komponentes (Hudson et al., 2007). Organiskā materiāla raksturošanai ierosināšanas spektriem izmanto emisijas enerģiju ar viļņu garumu 310 nm, 450 nm (Kumke et al., 2001) un 520 nm (Cocozza et al., 2003; Cilenti et al., 2005; Sierra et al., 2005). Ierosināšanas spektri ir relatīvi neinformatīvi (Cilenti et al., 2005) un parāda divus signāla maksimumus; materiāla hidrofilā daļa pie 320 nm, bet hidrofobā daļa pie 360 nm (Cilenti et al., 2005). Nedaudz labāks šo spektru pielietojums izpaužas FS un HS atšķirību noteikšanai, jo FS ir raksturīgs signāla maksimums pie 390 nm, taču HS ir vairāki signāli (310, 440, 450, 460, 470 nm) vai to pleci (Senesi et al., 1991). Izmantojot zemāku emisijas enerģiju par 520 nm (310–450 nm), tiek iegūti ierosināšanas fluorescences spektri ar signāla maksimumu 310–370 nm, taču tikai daļēji tiek atspoguļotas hromoforās grupas HV sastāvā (Kumke et al., 2001).

Emisijas spektri ar iestādītu noteikta viļņa garuma ierosināšanas enerģiju pēc fluorescences intensitātes un signālu izvietojuma spektros sniedz ievērojami vairāk informācijas par pētāmā materiāla sastāvu un īpašībām nekā ierosināšanas spektri. Fluorescences emisijas spektru uzņemšanai tiek izmantota ierosināšanas enerģija no 240 līdz 465 nm, kaut gan HS raksturošanai visbiežāk tiek izmantota ierosināšanas enerģija 330–360 nm. Šis enerģijas viļņu garumam ir būtiska loma organiskā materiāla raksturošanā, jo tādas humificēšanas raksturojošas grupas kā hinoni nefluoriscē pie 240 nm, taču ir izteikta to fluorescences pie ierosināšanas viļņu garuma 465 nm (Milori et al., 2002). Raksturojot lignīnu saturošu organisko materiālu, kura sastāvā ir tādi lignīna atvasinājumi kā kumarilatikumi, siringilatlikumi, koniferilatlikumi un hidroksikanēļskābe, to fluorescences ir novērojama pie ierosināšanas viļņu garuma 330 nm, taču benzoscābes un to atvasinājumu (gallskābe, 4-hidroksibenzoscābe) raksturošanai optimāla ir ierosināšanas enerģija ar viļņu garumu 260 nm (Kumke et al., 2001). HS ekstraktiem ir raksturīgs emisijas spektra maksimums intervālā 440–460 nm (Kumke et al., 2001; Chen et al., 2003; Shirshova et al., 2005), savukārt kūdras HS raksturo emisijas signāls 453–463 nm ar plecu pie 510–520 nm (Cocozza et al., 2003). Arī lignīna atvasinājumi ir novērojami HS emisijas spektros: kumarīns (450–475 nm), flavoni un flavonoidi (465–525 nm), kas apliecina HS izcelsmi no augstākajiem augiem (Senesi et al., 1991). Zemāka spektru intensitāte raksturīga HS un to frakcijām ar augstāku molekulmasu, bet augsta intensitāte raksturo HS ar augstu kondensācijas pakāpi un aromātiskumu (Chen et al., 2003). Atšķirīgs emisijas signālu novietojums un to maksimums fluorescences emisijas spektros novērojams gan hidrofilajai (435 nm) (organiskās skābes, ogļhidrāti, aminoskābes un aminocukuri), gan hidrofobajai (470 nm) (ogļūdeņraži, taukskābes, nukleīnskābes un hinoni) dabiskas izcelsmes organisko vielu daļai (Cilenti et al., 2005). Citos pētījumos (Chen et al., 2003) ir novēroti atšķirīgi spektru maksimumi dažāda sastāva organiskajam materiālam, raksturojot materiālu ar augstu ogļhidrātu saturu pie 440 nm, polifenolu saturu pie 450 nm, bet augšņu HS ar augstu aromātiskumu pie 502 nm (sarkanā nobīde). Sarkanā nobīde ir parādība, kad gaisma (elektromagnētiskais starojums) rada viļņu garuma palielināšanos, nobīdīšanos līdz pat redzamās gaismas spektra sarkanajai daļai, kas nav ekvivalenta esošās gaismas izkliedei un starojumam (Jug et al., 2013). Sarkanā nobīde emisijas spektros ir raksturīga tādām HV

funkcionālajām grupām kā hidroksilgrupas, alkoksīdi, karboksilgrupas, aldehīdi, ketoni un esteri (Senesi et al., 1991). Relatīvās fluorescences intensitātes atšķirības sniedz iespēju raksturot FS sastāvu ar fluorescences indeksu I_{450}/I_{500} (fluorescences emisijas intensitātes attiecība pie 450 nm un 500 nm), kas pamatojas uz emisijas viļņu garumu pārvietošanos, pieaugot organiskā materiāla molekulmasai, kondensācijas pakāpei un aromātiskumam (Chen et al., 2003). Šo indeksu HS izpētei, atšķirībā no FS, nav iespējams izmantot, jo to emisijas spektros novērojama sarkanā nobīde (Chen et al., 2003).

Sinhronās skenēšanas ierosināšanas fluorescences spektri ir vairāk strukturēti un ar labāku izšķirtspēju, salīdzinot ar ierosināšanas un emisijas spektriem (Chen et al., 2003; Cilenti et al., 2005). Tie tiek uzņemti, vienlaicīgi skenējot emisijas un ierosināšanas enerģiju ar konstantu viļņu garuma starpību $\Delta\lambda$ ($\Delta\lambda_{\text{emisija}} - \Delta\lambda_{\text{ierosināšana}}$), kura visbiežāk ir 12–60 nm (Hudson et al., 2007), taču HS izpētei par piemērotāko tiek atzīta $\Delta\lambda = 18$ nm (Miano et al., 1992; Peuravuori et al., 2002). Ūdeņos izšķīdušo organisko vielu sinhronās skenēšanas spektriem novērojami četri signāli: 1) savienojumi, kuru struktūru raksturo aromātiskās aminoskābes, kas saistītas ar proteīniem un to fragmentiem (270–300 nm); 2) savienojumi, kuri satur triptofāna vai to atvasinājumu kondensētus gredzenus (320–370 nm); 3) fulvoskābes (370–400 nm); 4) humīnskābes (420–480 nm) (Ferrari et al., 1995; Costa et al., 2011). Augšņu HS raksturīgi trīs signāli pie 466, 480, 489 nm; organiskais materiāls ar augstu ogļhidrātu saturu veido signālu pie 390 nm, ar augstu polifenolu saturu pie 400 nm (Chen et al., 2003), hidrofilis organiskais materiāls veido signālu pie 344 nm, bet hidrofobs – pie 386 un 447 nm (Cilenti et al., 2005). Citos pētījumos (Fasurová et al., 2010) augšņu HS ir raksturīgi šādi piķi: 360, 470, 488, 502 un 512 nm ($\Delta\lambda = 20$ nm), bet HS un FS raksturo tām raksturīgie fluorescences intensitātes maksimumi spektra reģionos 330–365 nm, 365–380 nm, 380–420 nm un 480–520 nm (Shirshova et al., 2009). Fluorescences intensitāte pie 390 nm var tikt saistīta ar hidroksikumarīna atlikumiem, kuru izcelsme ir lignīns vai arī aminogrupu un karbonilgrupu polikondensācija (Cilenti et al., 2005). Spektra plecs 440–480 nm raksturīgs humusvielām ar augstu molekulmasu un polikondensācijas pakāpi (Chen et al., 2003), kas ļauj raksturot kondensētas aromātiskas struktūras, taču $\Delta\lambda = 18$ sniedz augstāku izšķirtspēju tieši dabisku organisko vielu raksturošanai (Peuravuori et al., 2002). Aromātisko struktūru klātbūtni HS struktūrā var identificēt dažādos spektra reģionos, izmantojot $\Delta\lambda = 20$ nm. Spektra reģions 280–298 nm uzrāda aromātiskas aminoskābes un citas aromātiskas struktūras; 330–348 nm raksturo poliaromātiskas struktūras un to atvasinājumus; 355–373 nm raksturo policikliskas aromātiskās struktūras ar 3 un 4 savienotiem benzola gredzeniem; 400–418 nm raksturo aromātiskās struktūras ar 5 savienotiem benzola gredzeniem, bet 460–478 nm – struktūras ar 7 benzola gredzeniem, kā arī lignīnus (Peuravuori et al., 2002).

Sinhronās skenēšanas fluorescences spektru intensitāti nosaka ne tikai fluoroforo grupu klātbūtne, bet arī vides pH. Pieaugot pH vērtībām, samazinās protonētu karboksilgrupu koncentrācija un izteiktāka kļūst fenolu un hidroksilgrupu jonizācija, kas rada ūdeņražā saīsu degradāciju un tādējādi arī organisko vielu makromolekulārās struktūras degradāciju, kas izpaužas arī kā aromātiskuma samazināšanās (Chen et al., 2003; Uyguner et al., 2005). Tas var noteikt atšķirīgu piķu intensitāti un to novērošanu dažādām HS struktūras sastāvdaļām. Sinhronās skenēšanas spektros FS ir raksturīgs piķis pie 360 nm ar plecu pie 420 nm, kas raksturīgs fenolu savienojumiem, kā arī intensitāte ir tieši atkarīga no FS koncentrācijas (Fasurová et al., 2010). Sinhronās skenēšanas fluorescences tiek

lietota ne tikai HS izcelsmes, lignīna atvasinājumu klātbūtnes noteikšanai, bet arī mikrobiālās izcelsmes savienojumu noteikšanai organiskā materiāla sastāvā. Organismu šūnpravku peptīdu un proteīnu indikatori ir fluorescējošas aminoskābes (triptofāns, tirozīns un fenilalanīns) (Hudson et al., 2007). Tirozīns ir identificējams pie 277 nm, triptofāns pie 296 nm ar $\Delta\lambda = 25$ nm, savukārt fenilalanīns pie 263 nm ar $\Delta\lambda = 10$ nm, taču aļģu pigments fikoeritrīns novērojams pie 566 nm, izmantojot $\Delta\lambda = 18$ nm (Barker et al., 2009).

Dažādu HS un FS struktūras sastāvdaļu atšķirīgā fluorescences intensitāte un signālu izvietojums un to nobīdīšanās augstāka viļņu garuma virzienā ir radījusi iespēju izveidot dažādus indeksus dabiskas izcelsmes organiskā materiāla raksturošanai. Tiek rekomendēta sinhronās skenēšanas spektru reģionu 380–450 nm un 450–480 nm salīdzināšana (Chen et al., 2003). Līdzīgi pamatprincipi izmantoti augšņu un to HS raksturošanai ar relatīvo fluorescences indeksu $I_{470/360}$, izmantojot intensitāti pie viļņu garuma 360 un 470 nm (Kalbitz et al., 1999; Fasurová et al., 2010). Izmantojot $\Delta\lambda = 55$ nm, tiek noteikts fluorescences indekss I_{465}/I_{399} , kas ļauj raksturot augsnes organisko materiālu (Milori et al., 2002). Emisijas spektru intensitātes atšķirības pie 460 un 510 nm (I_{460}/I_{510}) raksturo organiskā materiāla humifikācijas pakāpi (Milori et al., 2002).

Organisko vielu raksturošana, izmantojot ierosināšanas/emisijas matricu (Sun et al., 2007), izpaužas kā 3D reljefa modelis ar atsevišķiem signāliem, atšķirīgu augstumu un to novietojumu, attēlojot emisijas un ierosināšanas enerģiju uz x un y asīm un z ass raksturojot relatīvo fluorescences intensitāti fluoroforajām grupām. Izmantotā ierosināšanas viļņu garuma diapazonā (200–500 nm) dabiskas izcelsmes organiskajam materiālam ir novērojami vairāki signāli, no kuriem viens tiek ierosināts arī UV diapazonā (α'), respektīvi, $\lambda_{ier} \sim 280$ nm ar emisijas maksimumu $\lambda_{em} = 350$ nm ($\lambda_{ier}/\lambda_{em} = 280/350$ nm), raksturojot aromātiskās aminoskābes, fenolu savienojumus, proteīnus (triptofānu u. c.) (Duarte et al., 2004; Richard et al., 2009). Otrs raksturīgs pīķis ir $\lambda_{ier}/\lambda_{em} = 310\text{--}330/390\text{--}400$ nm (α). Pētījumos par kompostēšanas un organiskā materiāla transformāciju tās laikā ir novērojams maksimums $\lambda_{ier}/\lambda_{em} = 420/660$ nm, kas raksturīgs hlorofilam, taču kompostēšanās gaitā relatīvi īsā laikā (70–100 dienas) norisinās hlorofila un proteīnu degradācija (Richard et al., 2009). Šveices Alpos esošā kūdras profilā, pieaugot dziļumam, novērojama relatīvās fluorescences intensitātes samazināšanās, kā arī novērotie fluorofori kļūst heterogēnāki un kompleksāki (Zacccone et al., 2007). Kūdras HS, salīdzinot ar kūdru, novērojama zemāka intensitāte un pīķu novirzīšanās uz garākiem viļņu garumiem, jo to struktūrā ir vairākas lineāri kondensētas aromātisko gredzenu struktūras, kas satur karbonilgrupas un karboksilgrupas, kā arī, pieaugot kūdras profila dziļumam, palielinās humifikācijas pakāpe (Senesi et al., 1991; Zacccone et al., 2007). Ierosināšanas/emisijas matricas spektros novērojamas izteiktas HS un FS atšķirības, kā arī to izcelsme ir nozīmīga, pētot struktūras un sastāva mainību (Duarte et al., 2004; Alberts et al., 2004; Sierra et al., 2005; Sun et al., 2007; Hudson et al., 2007).

1.10. Kūdras humusvielu Furjē transformācijas infrasarkanā starojuma spektrometrija

Furjē transformācijas infrasarkanā starojuma spektroskopija (FTIS) ir optiskās spektroskopijas metode, kas pamatojas uz saišu vibrācijām molekulās, kad uz tām iedarbojas

ar infrasarkano starojumu (Stuart, 2004). Atomu un ķīmisko saišu vibrāciju intensitāti nosaka absorbētās enerģijas daudzums, tādējādi veidojot spektra absorbcijas joslas, kas ir unikāls raksturlielums dažādiem saišu veidiem un to veidotajām funkcionālajām grupām (Coates, 2000). Infrasarkanā starojuma rezultātā ķīmiskās saites absorbē enerģiju, un tā rezultātā var izmainīties saišu garums (saišu izstiepšanās) vai arī saišu novietojuma leņķis (saišu saliekšanās) (Stuart, 2004). Saišu izstiepšanās absorbcijas joslas ir novērojamas pie lielāka viļņu skaitļa nekā tādu pašu saišu saliekšanās absorbcijas joslas (Kemp, 1991).

FTIS izmantošana humusvielu izpētē sniedz informāciju par to struktūru, reaģētspēju, skābekli saturošu funkcionālo grupu klātbūtni, proteīnu un ogļhidrātu sastopamību, kā arī relatīvo aromātiskuma un alifātiskuma attiecību (Cocozza et al., 2003; Zacccone et al., 2007). Šo izpētes metodi iespējams pielietot dažādu neorganisko savienojumu klātbūtnes noteikšanai (metālu joni, mālu minerāli), kā arī organiskā materiāla transformācijas izpētei laikā un dažādos profilos (augsnē, kūdrā u. c.) (Senesi et al., 1989; Stevenson et al., 1994; Cocozza et al., 2003; Zacccone et al., 2007).

1.5. tabula

Huminskābēm raksturīgo FTIS spektru adsorbcijas joslas (Tatzber et al., 2007)

Viļņu skaitlis (cm ⁻¹)	Funkcionālā grupa un saišu izmaiņu veids
3700–2200	OH, neliela ietekme varētu būt no -NH ₃ ⁺ , -NH ₂ ⁺ , -CO-NH ₂ , -CO-NH-, S-H, P-H
3050	Aromātiskie savienojumi
2920, 2850	Alifātiskās grupas, kuras saistītas ar metoksilgrupām (2850 cm ⁻¹)
1700	C=O saites vibrācija karboksilgrupās, aldehīdos un ketonos, neliela ietekme varētu būt no karbonilgrupām esteros
1650	C=O amīdos un ketonos
1550 (plecs)	COO ⁻ , -C-NO ₂ , C=C
1500	N-H, C=N (otra amīdu josla), C=C
1450	Alifātiskie savienojumi C-H
1420	C=N amīdos
1360	-CO-CH ₃
1315	Sulfonilgrupas (SO ₂), kā arī varētu būt esteru absorbcijas josla (1330–1050 cm ⁻¹)
1270 (plecs)	Nitrāti (R-O-NO ₂), =C-O-C, C-O fenolu grupas, kā arī P=O svārstības
1210	C-O un OH karboksilgrupās, C-O arilēteros un fenolos, kā arī varētu būt P-O-arilgrupas
1120	C-OH alifātiskās OH grupās, sulfonos
1075	C-O alkoholos un C-O alifātiskos ēteros
1020	C-O polisaharīdos
900 (plecs)	R ₂ C=CH ₂ grupas
873–728	Aromātisko savienojumu C-H
794	Benzola gredzeni ar 2 vai 3 H
766	Benzola gredzeni ar 4 vai 5 H

Humīnskābju makromolekulas sastāv no dažādu savienojumu grupām – lipīdiem, steroliem, karboksilgrupām, monosaharīdiem, aminoskābēm, karbonskābēm, esteriem un citām savienojumu grupām (Allard, 2006), un FTIS ir viena no plaši pielietotām analīzes metodēm HS struktūras izpētei un funkcionalitātes raksturošanai (Cocozza et al., 2003; Zaccone et al., 2007). HS makromolekulu kompleksā uzbūve un salīdzinoši nelielas atšķirības dažādas izcelsmes HS nosaka to, ka FTIS spektri ir līdzīgi ar relatīvām signālu un to adsorbcijas platuma atšķirībām atkarībā no HS izcelsmes avota. Tipiskas HS raksturīgas FTIS adsorbcijas joslas aprakstītas 1.5. tabulā.

Kūdras HS un kūdras FTIS spektri ir samērā līdzīgi, un tiem raksturīgas tipiskas spektru adsorbcijas joslas (Senesi et al., 1989 no Cocozza et al., 2003; Zaccone et al., 2007). Spektra reģionā ap 3400 cm^{-1} ir novērojama plata adsorbcijas josla, kura norāda uz -OH grupām, kas saistītas ar ūdeņraža saitēm. Blakus novietotās adsorbcijas joslas 2920 cm^{-1} un 2850 cm^{-1} norāda uz alifātisko C-H saišu (alkāni) asimetrisku izstiepšanos. Piķis pie 1736 cm^{-1} raksturo C=O izstiepšanos karbonilgrupās, karboksilgrupās, aldehīdos un ketonos. Plaša adsorbcijas josla novērojama $1650\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$, kas raksturīga aromātisko C=C saišu vibrācijai hinonos. Piķis pie 1510 cm^{-1} raksturo C=N un amīnu funkcionālās grupas. Divi piķi pie 1420 cm^{-1} un 1380 cm^{-1} raksturo fenolu un alifātisko grupu O-H deformācijas. Plaša adsorbcijas josla $1230\text{--}1265\text{ cm}^{-1}$ raksturo C-O izstiepšanos ēteros un karboksilgrupās. Izteikta adsorbcijas josla $1070\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$ raksturo C-O izstiepšanos polisaharīdos (Cocozza et al., 2003).

Kūdras FTIS spektru atšķirības kūdras profilā rada celulozes, lignocelulozes, lignīna atvasinājumu un citu augu sadalīšanās produktu klātbūtne, kas ir atkarīga no kūdras sadalīšanās pakāpes (Cocozza et al., 2003). Tajā pašā laikā, kūdrai sadaloties, ir novērojama līdzīga organisko vielu transformācija kā kompostēšanas laikā, pieaugot savienojumu daudzumam, kas nosaka adsorbciju pie 1034 un 1544 cm^{-1} , un samazinoties adsorbcijai pie 2925 un 1235 cm^{-1} (Amir et al., 2010). Šādas strukturālas pārmaiņas liecina par ēteru un peptīdu daudzuma pieaugumu un viegli pieejamo alifātisko savienojumu daudzuma samazinājumu HS makromolekulās (Amir et al., 2010).

1.11. Kūdras humusvielu struktūras izpēte, izmantojot kodolmagnētiskās rezonanses spektrometriju

Kodolmagnētiskās rezonanses (KMR) spektroskopiju uzskata par vienu no efektīvākajām metodēm biopolimēru, tajā skaitā humusvielu, raksturošanai, jo tā ļauj novērtēt HV molekulas veidojošo atomu atrašanos noteiktu struktūru sastāvā un novērtēt attiecīgo atomu skaitu. Humusvielu struktūras izpētē izmanto protonu kodolmagnētisko rezonansi (^1H KMR), oglekļa izotopu ^{13}C KMR, slāpekļa izotopu ^{15}N KMR un fluora izotopu ^{19}F KMR (Grassi et al., 1995). Mūsdienās tiek plaši izmantota augstas izšķirtspējas ^{13}C KMR, divdimensiju ^1H KMR un citas metodes, tomēr tieši kūdras HS uzbūves izpētei šīs metodes izmantotas maz (Conte et al., 2004).

Protonu kodolmagnētiskās rezonanses (^1H KMR) spektroskopiju izmanto humusvielu molekulas veidojošo protonu saistības analīzei organisko savienojumu sastāvā, taču šo izpētes metodi var izmantot humusvielu raksturošanai: sevišķi labu izšķirtspēju rezonanses signāli sasniedz alifātiskajās struktūrās esošajiem ūdeņraža atomiem,

savukārt aromātisko savienojumu noteikšana ir kvantitatīva (Dudarchik et al., 1997). ^1H KMR parasti netiek noteikta saišu konstante, atbildes reakcijas laiks, rezonanses signāla platums u. c., tā vietā integrējot atsevišķus signālus, kas raksturīgi esošajiem savienojumiem HV struktūrā. Divdimensionālās KMR spektroskopijas izmantošanai ir vairākas priekšrocības – tā piedāvā augstāku izšķirtspēju, jo samazinās piķu pārklāšanās, un ļauj analizēt oglekļa un ūdeņraža atomu savstarpējās saistības veidu (Hetkorn et al., 2002).

Humusvielu sastāvā ir līdz 3,5% slāpekļa (galvenokārt aminoskābju un peptīdu formā), taču ^1H KMR un ^{13}C KMR nesniedz informāciju par tā funkcionalitāti HV struktūrā, tāpēc tiek izmantota slāpekļa izotopa kodolmagnētiskā spektroskopija (^{15}N KMR). Tā ir 50 reižu mazāk jūtīga par ^{13}C KMR, taču sniedz informāciju par slāpekļa savienojumu formām HV struktūrā, tajā pašā laikā neraksturojot slāpekļa savienojumus, kas saistīti aromātiskajos gredzenos (Bortiatynski et al., 1996). Organisko vielu kompostēšanas rezultātā samazinās brīvo aminogrupu un nukleīnskābju daudzums, bet pieaug amonija jonu un heteroaromātisko savienojumu un amīdu daudzums (Almendros et al., 1991). Slāpekļa savienojumu stabilitāti HV struktūrā nosaka arī melanoidīnu veidošanās kondensācijas rezultātā no ogļhidrātiem un aminogrupām (Bortiatynski et al., 1996).

Fluora izotopa ^{19}F KMR līdzīgi kā protonu kodolmagnētisko rezonanses (^1H KMR) spektroskopija ir metode ar augstu izšķirtspēju un izteiktiem, asiem piķiem, kas ļauj analizēt organisko materiālu. ^{19}F KMR visbiežāk izmanto kompleksu veidošanās analīzei, sevišķi dažādu fluoru saturošu pesticīdu un to kompleksu veidošanās izpētei, jo dabiskas izcelsmes materiālā fluora ir ļoti maz. Taču fluoru saturošu savienojumu kompleksus ar augsnes HS ir grūti raksturot, jo HS ^{19}F KMR spektru piķi ir plati, kas neļauj precīzi noteikt strukturālos komponentus un to daudzuma izmaiņas. Šī iemesla dēļ ^{19}F KMR spektroskopija HV izpētē tiek pielietota salīdzinoši maz (Anderson, 1997).

Attīstoties oglekļa izotopa ^{13}C KMR spektroskopijai, ir pieaugusi iekārtu jauda un to pielietojums vides izpētē (Peuravuori et al., 2003), kā arī attīstījusies iespēja uzņemt KMR spektrus paraugiem cietā fāzē un šķīdumos (Maciel et al., 1981; Lu et al., 2000; Kang et al., 2003). HS šķīdumus spektru uzņemšanai parasti sagatavo tāpat kā ^1H KMR, respektīvi, $\text{NaOD}/\text{D}_2\text{O}$ (1–5%) šķīdumā (Maciel et al., 1981; Choudhry un Webster, 1989). Cietās fāzes oglekļa izotopa ^{13}C KMR spektroskopija ar šķērspolarizāciju un rotācijas vērsumu zem maģiskā leņķa tiek uzskatīta par spēcīgāko metodi oglekli saturošo organiskā materiāla strukturālo komponentu izpētei, to ģenēzes, transformācijas un sadalīšanās pakāpes raksturošanai, kā arī kompleksu veidošanās izpētei ar organiskas izcelsmes piesārņotājiem (Conte et al., 2004). Spektra reģions tiek iedalīts diapazonos pēc raksturojošā oglekļa izotopa ķīmiskās nobīdes: ogleklis alifātiskajos savienojumos (0–60 miljona daļas (m. d.)); alifātiskajos savienojumos ar skābekli (60–90 m. d.); ogleklis alifātiskajos savienojumos, kas saistīts ar heteroatomiem (90–110 m. d.); aromātiskajos savienojumos (110–160 m. d.); karbonil-karboksilgrupās (160–190 m. d.); ketonos un hinonos (190–220 m. d.) (Francioso et al., 2001; González Pérez et al., 2004; Spaccini et al., 2006; Amir et al., 2010; Nasir et al., 2011).

1.12. Kūdras humusvielu elektronu paramagnētiskās rezonanses spektrometrija

Kaut gan elektronu paramagnētiskās spektrometrijas izmantošana HS struktūras izpētē nav sniegusi būtisku papildinājumu to strukturālo komponentu noteikšanā, salīdzinot ar ^{13}C KMR, šī metode tiek veiksmīgi izmantota HS strukturālo komponentu mijiedarbības izpētei vidē notiekošajās reakcijās (Steelink, 1987), kā arī HS kompleksu izpētei, oksidācijas pakāpes, ligandu novietojuma un to koordinācijas noteikšanai (Senesi et al., 1989; Mangrich et al., 1998). Vidē norisinās dažādas reakcijas ar brīvo radikāļu (gan organiskas uzbūves, piemēram, semihinona radikāļu, gan neorganisku savienojumu) klātbūtni, kam ir nozīmīga loma reducēšanās – oksidēšanās reakcijās un polimerizācijas – depolimerizācijas reakcijās (Jeziński et al., 2000; Barriquello et al., 2010). HS un FS struktūra satur organiskos radikāļus, kas stabili iesaistīti to struktūrā (Jeziński et al., 2000). Brīvo radikāļu daudzums sniedz priekšstatu par molekulu reaģētspēju, kā arī var raksturot organisko vielu humifikācijas pakāpi (Schnitzer et al., 1979; Cocozza et al., 2003), tas pierādīts, pētot komposta un kūdras humusvielas. Elektronu paramagnētiskās rezonanses spektrometrija pamatojas uz magnētiskā lauka mijiedarbības mērījumiem starp ārējo magnētisko lauku un brīvo radikāļu nesapāroto elektronu magnētisko momentu (Senesi et al., 1994). EPR spektra signālu platums korelē ar brīvo radikāļu daudzumu, savukārt g vērtība tiek izmantota brīvo radikāļu izcelsmes noteikšanā, jo inversi korelē ar aromātisko struktūru klātbūtni (Cocozza et al., 2003) un brīvā radikāļa stabilitāti. Augstāka g vērtība ($g = \sim 2,0044$) raksturo semihinona radikāli, kas ir augstāks FS nekā HS (FS $g = 2,0044$, HS $g = 2,0037$), jo tajās ir vairāk skābekli saturošu funkcionālo grupu. Zemāka g vērtība ($g = \sim 2,0035$) raksturo organiskos radikāļus ar aromātisko savienojumu izcelsmi (piemēram, lignīnu) (Czechowski et al., 2004; Paul et al., 2006). Dažu lignīna monomēru (pirogallola) g vērtība var būt pat $g = 1,9999$. g vērtības samazinājuma iemesls var būt semihinona kompleksi ar metālu joniem (Czechowski et al., 2004). Humifikācijas un kompostēšanās gaitā HS struktūrā semihinona radikāļa daudzums ievērojami svārstās, norādot uz organiskā materiāla transformācijas reakcijām (Maia et al., 2012). Šī radikāļa daudzuma mainība raksturīga arī kūdras profilos, kur viszemākās vērtības ir profila virsējā daļā, maksimumu sasniedzot profila daļā, kur norisinās intensīva organisko vielu bioloģiskā transformācija (Cocozza et al., 2003; Šire, 2010).

Organisko radikāļu koncentrācija HS un FS struktūrā ir atkarīga no dažādiem fizikālajiem (radiācijas siltuma) un ķīmiskajiem parametriem (oksidēšanās – reducēšanās, skābju – bāzu līdzsvara u. c.). Vides pH būtiski ietekmē purvos, augsnē un ūdeņos esošās organiskās vielas un brīvo radikāļu koncentrāciju tajās, kas kopā ar humifikācijas pakāpi un lignīna daudzumu rada atšķirības kūdras profilā, kā arī starp dažādās izcelsmes HS un FS. Pieaugot vides pH, palielinās brīvo radikāļu koncentrācija HS, tanīnos un lignīnā, ko izraisa elektronu pārnese reakcijas starp hinonu un fenolu funkcionālajām grupām. Tas var izraisīt organisko savienojumu polimerizācijas reakcijas vai semihinona radikāļa oksidāciju hidrohinonu klātbūtnē (Paul et al., 2006). Pie zemākas pH vērtības samazinās nesapāroto elektronu koncentrācija un g vērtība, norādot uz organiskās vielas struktūras transformāciju, veidojot ūdeņraža saites. Šādas organisko radikāļu daudzuma izmaiņas liecina par to izcelsmi no aromātiskajiem savienojumiem un elektronu nobīdi no O uz C atomiem (Senesi et al., 1999). Elektronu paramagnētiskā spektrometrija apliecina, ka

HS struktūrā pastāv gan semihinona, gan aromātiskas izcelsmes organiskie radikāļi, kuru koncentrāciju stabilizē pret vides reakciju jutīgu un O saturošu funkcionālo grupu klātbūtne (karboksilgrupas) (Paul et al., 2006). Kūdras profilā novērotā brīvo radikāļu koncentrācijas stabilizācija dziļākajos slāņos ir saistīta ne tikai ar oksidēšanas – reducēšanas apstākļiem, vides pH (Dudarchik et al., 1997; Czechowski et al., 2004; Paul et al., 2006), kūdras mitrumu, blīvumu (Cocozza et al., 2003), pelnu, mikroelementu saturu (Senesi et al., 1990; Cocozza et al., 2003; Czechowski et al., 2004; Zacccone et al., 2007; Šīre, 2010), bet arī ar aromātisko struktūru daudzumu un karboksilgrupu koncentrācijas pieaugumu (Senesi et al., 1989; Zacccone et al., 2007; Schellekens et al., 2009).

Iedarbojoties uz pētāmo paraugu ar mainīgu magnētisko lauku, EPR spektri var parādīt dažādu metālu jonu (Fe, Mg, V, Cu u. c.) klātbūtni un to veidotās struktūras, kas var raksturot gan oksidēšanās – reducēšanās apstākļus, gan kompleksveidošanos un veidoto kompleksu stabilitāti (Jeziarski et al., 2000; Pajączkowska et al., 2003; González Pérez et al., 2004).

1.13. Kūdras humusvielu pirolīze – gāzes hromatogrāfija/ masspektrometrija

Pirolīze – gāzes hromatogrāfija/masspektrometrija ir relatīvi jauna metode, kuru izmanto tādu dažādas izcelsmes organisko vielu, to skaitā HS strukturālo komponentu, raksturošanai (Schulden et al., 1999; Poirier et al., 2005), kuri ir gan termodinamiski stabili, gan raksturo izejas struktūras prekursorus. Šī metode balstās uz analizējamā materiāla degradāciju paaugstinātas temperatūras iedarbības rezultātā un iztvaicēšanu, lai degradācijas fragmentus noteiktu ar gāzu hromatogrāfu/masspektrometru (Schulden et al., 1999). Dažādas izcelsmes HS nosakāmo pirolīzes produktu skaits var atšķirties, kūdras HS saņemot no 72 (González et al., 2003) līdz 96 (Lu et al., 2000). Pirms pirolīzes paraugi tiek metilēti ar tetrametilamonija hidroksīdu (TMHA), lai iegūtu precīzākus rezultātus, veicot funkcionālo grupu aizsardzību (Peuravuori et al., 2005; Spaccini et al., 2009).

Kūdras HS pirolīzes rezultāti ir tieši saistīti ar kūdras veidošanās un sadalīšanās procesiem, kā arī tās sastāvu, kurā ir dažādu augu atliekas, dažādi transformācijas starpprodukti un mikrobiālā biomasa, veidojot tādas savienojumu grupas kā ogļhidrāti, peptīdi, lipīdi, lignīns, steroli, aromātiskie savienojumi, aminoskābes un citi N saturoši savienojumi (Schulden et al., 1999; Deshmukh et al., 2001). Kūdrā un citas izcelsmes organiskajās vielās (augsnē, oglēs, ūdeņos) atrodami dažādi savienojumi un to grupas (Schulden et al., 1999; Lu et al., 2000; Chefetz et al., 2002; Allard, 2006; Zacccone et al., 2008; Spaccini et al., 2009). Kūdrā nozīmīgs sastāva heterogenitātes prekursors ir to veidojošās veģetācijas veids (Schellekens et al., 2009). Kūdras HS pirolīzes produktos ir augstāks alifātisko ogļūdeņražu daudzums nekā no brūnogļēm, 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).

Pirolīzes – gāzes hromatogrāfijas/masspektrometrijas hromatogrammās identificētie degradācijas savienojumi tiek grupēti 5–6 grupās: N saturoši savienojumi; polisaharīdi; proteīni; lignīnu saturoši savienojumi; alkāni/alkēni; taukskābes (Lu et al., 2000;

Deshmukh et al., 2001; Chefetz et al., 2002). Pirolitiskās degradācijas savienojumus var iedalīt pēc to strukturālajiem prekursoriem, raksturojot veģetāciju vai mikrobiālos polimērus. Tādi N saturoši savienojumi kā pirolī, indols, piridīns un alifātiskie amīdi raksturo proteīnus; furāni, metilbutanāls, 2,3-dihidrobenezofurāns un aminocukuri raksturo polisaharīdus; gvajacilatvasinājumi un siringilatvasinājumi raksturo lignīnu, bet lipīdus raksturo dažāda garuma virknes alifātiskie ogļūdeņraži (Fabbri et al., 1998; Deshmukh et al., 2001). Fenolu avots var būt dažādi savienojumi: lignīns, polikarbonskābes, proteīni (tirozīns), aļģu un mikrobiālas izcelsmes polifenoli (Fabbri et al., 1998). Kūdras HS pirolīzes rezultātā tās hromatogrammās novērojami dažādi fenola atvasinājumi (fenols, gvajakols un 2,6-dimetoksifenols un 3-metilfenols), alkāni un alkēni, kā arī to homologi $C_9 - C_{27}$. Šādi savienojumi ir attiecīgi O saturošu savienojumu (polisaharīdi, lignīns) un karbonilgrupu saturošu savienojumu (esteru un amīdu) degradācijas produkti (Lu et al., 2000; Chefetz et al., 2002). Pieaugot kūdras profila dziļumam, novērojams sūnaugos esošo polisaharīdu degradācijas produktu pieaugums: alkāni, alkēni, metilketoni, benzols, toluols, stirols (Schellekens et al., 2009).

Kūdrā un kūdras HS ir ievērojami vairāk siringilatvasinājumu un fenolu savienojumu nekā augsnes HS, tas saistāms ar lignīna izcelsmi organiskajā materiālā, kā arī tādu savienojumu kā melanoīdi, aminoskābes un polifenoli degradāciju (Chefetz et al., 2002). Lai gan pēc lignīna fenolu atvasinājumiem – siringola, kanēļskābes, vanilīna un citiem – tiek noteikta organiskā materiāla transformācija un diaģenēze (Tareq et al., 2004; Zaccone et al., 2008; Schellekens et al., 2009), tomēr augstajos purvos šo atvasinājumu koncentrācija var nebūt saistīta ar diaģenēzi (lignīnu saturošu veģetāciju), bet gan ar vanilīnskābes un siringilskābes esterificēšanos (Tareq et al., 2004), kā arī sūnaugos (*Sphagnum*) esošo polisaharīdu degradāciju un to starpproduktu demetoksilēšanos (Schellekens et al., 2009). Humifikācijas procesu sākumstadijā anaerobos apstākļos novērojama ogļhidrātu degradācija – tiem transformējoties fenolu savienojumos un mikrobiālās degradācijas ceļā, notiek aldehīdu transformācija par skābēm. Hidroksifenilatvasinājumus saturošas struktūras raksturo polifenolu savienojumus (tanīnus), kuru izcelsme ir *Spagnum* sp. sūnu šūnapvalki, kamēr siringilskābes, kanēļskābes un vanilīna atvasinājumi raksturo vaskulāros augus, kā arī izteiktas esterificēšanās un demetoksilācijas reakcijas kūdrā un kūdras HS (Zaccone et al., 2008).

Fenolu savienojumu satura salīdzinājums kūdrā un attiecīgajās HS liecina par sākotnējā organiskā materiāla nozīmību (purva virskārtu veidojošie sūnaugi un purva zemākajos slāņos esošie vaskulārie augi) un relatīvi noturīgāku savienojumu – siringilatvasinājumu un aromātisko struktūru – pieaugumu, materiālam humificējoties. Pirolīzes hromatogrammu izpēte apliecina, ka HS makromolekulas veido alifātiskas dabas augu biopolimēri un mikrobiālie metabolīti (Chefetz et al., 2002).

1.14. Kūdras humusvielu termogravimetriskā analīze

Termogravimetriskā (TG) analīze raksturo HV molekulu fizikāli ķīmiskās transformācijas pirolitiskās degradācijas laikā (Rustschev et al., 1983; Zavjalova et al., 2009). Tiek noteikts masas zudums karsējot (TG), masas zuduma ātrums (DTG) un eksotermiskā/endotermiskā materiāla degradācija (DTA) (Ghaly et al., 1999; Francioso et al., 2003;

Montecchio et al., 2006; Kučerík et al., 2006). Sākotnēji termogravimetriskā analīze atstīstījās, lai noteiktu dažādu polimēru un organisko molekulu termālo stabilitāti (Mitchell et al., 1965), lai raksturotu oglekli saturošu fosilo nogulumu diaģenēzi un transformācijas stadiju (Mitchell et al., 1965; Gonet et al., 1998; Ghaly et al., 1999), augšņu organisko materiālu (Leinweber et al., 1992), kā arī kūdras profilu un kūdras humifikācijas pakāpi (Almendros et al., 1982; Bergner et al., 1993). Nozīmīga loma organiskā oglekļa diaģenēzes raksturošanā ir dažādas izcelsmes HV, tai skaitā kūdras un kūdras HV, izpētei (Tikhova et al., 1998; Esteves et al., 1999; Francioso et al., 2003; Francioso et al., 2005). Organiskā materiāla diaģenēzes raksturošanā būtiska loma ir ne tikai materiāla transformācijas pakāpei, bet arī materiāla izcelsmei un to veidojošajai veģetācijai (Mitchell et al., 1965; Montecchio et al., 2006).

Pētītajiem organiskajiem materiāliem ir raksturīgi 2–4 eksotermiskās sadalīšanās pīķi, taču endotermiskie pīķi novērojami ne visos gadījumos (Mitchell et al., 1965; Almendros et al., 1982; Bergner et al., 1993; Tikhova et al., 1998; Esteves et al., 1999; Francioso et al., 2003; Francioso et al., 2005). Eksotermisko pīķu dešifrēšanai tika noteikts ne tikai pīķu augstums pie attiecīgās temperatūras (Mitchell et al., 1965), bet arī pīķu platība (Almendros et al., 1982), kā arī veikta dažādu neheterogēnu vielu (cukuru, aminoskābju u. c.) analīze (Mitchell et al., 1965). Veicot termogravimetrisko analīzi organiskajam materiālam, to skaitā dažādiem augiem un sūnām (Mitchell et al., 1965), pirmais eksotermiskais pīķis ir novērojams 240 °C, taču raksturīgāks ir temperatūras diapazonā 280–300 °C (sūnām 285–295 °C), kas tiek skaidrots ar ogļhidrātu sadalīšanos, taču pat ogļhidrātiem un aminoskābēm raksturīga divu pīķu sistēma (Mitchell et al., 1965). Attīstoties priekšstatiem, tika aprakstīts, ka temperatūras diapazonā 280–300 °C organiskā materiāla, to skaitā HV, struktūrā notiek metoksilgrupu, metilēngrupu un karboksilgrupu, polisaharīdiem raksturīgo saišu C-O degradācija un sadalīšanās, savukārt karbonilgrupu, alkilgrupu un fenolu grupu sadalīšanās notiek apmēram 300 °C (Esteves et al., 1999), kā arī novērota pirmā eksotermiskā pīķa tieša korelācija ar organiskā materiāla humifikācijas pakāpi un kūdrā ar ogļhidrātu saturu (Almendros et al., 1982). Kūdrai relatīvi pilnīga pirolītiskā sadalīšanās novērojama līdz 400 °C (Almendros et al., 1982; Bergner et al., 1993), izņemot kūdru ar augstu pelnu saturu, kuru pilnīga sadalīšanās var sasniegt pat 562 °C (Almendros et al., 1982).

Termogravimetrijas parametru analīze ar principiālo komponentu analīzi norāda uz būtisku dažādu organisko vielu atšķirībām (kūdra, augi, HV, lignīns, glikoze, ogles u. c.), veidojot atsevišķus klasterus katrai savienojumu grupai, iezīmējot ievērojamas kūdras HS atšķirības no kūdras, taču norādot uz nozīmīgu kūdras un sūnu līdzību, ļaujot māsadaļījušos sfagnu kūdru termogravimetrijas parametrus salīdzināt ar sfagnu sūnām (Bergner et al., 1993). Statistiski nozīmīgu saistību starp eksotermiskajiem pīķiem, sevišķi pirmo pīķi un organiskā materiāla transformācijas pakāpi, parāda N/C attiecība, tādējādi ļaujot šo parametru izmantot organiskā materiāla raksturošanai (Bergner et al., 1993; Gonet et al., 1998; Geyer et al., 2000; Francioso et al., 2005).

HS ir raksturīga termiski oksidatīvā degradācija 2–3 etapos ar tiem raksturīgiem eksotermiskiem pīķiem. Zemākā temperatūrā degradējas alifātiskie savienojumi (polisaharīdi), polārās grupas (dekarboksilācija) un vienkārši aromātiskie savienojumi, bet, pieaugot temperatūrai, raksturīga poliaromātisko savienojumu degradācija, savukārt virs 400 °C novērojama poliheterociklisku un N saturošu savienojumu degradācija (Francioso

et al., 2003; Francioso et al., 2005; Kučerík et al., 2006). Atšķirībā no mālu minerāliem un organiskā materiāla ar augstu pelnu saturu, HS nav raksturīga endotermiska struktūras degradācija (Leinweber et al., 1992), izņemot materiāla dehidratāciju ~ 120 °C temperatūrā (Francioso et al., 2003). HS izpētē tiek lietoti tādi termogravimetrijas parametri kā atsevišķu piķu un reģionu raksturošana ar atšķirīgu masas zuduma un temperatūras attiecībām, būtiski temperatūras parametri, degradācijas kinētika (Kučerík et al., 2006), entalpija (Francioso et al., 2005) u. c.

Kūdras HS DTA liknēm ir raksturīgi divi eksotermiski maksimumi 292 °C un 382 °C, kā arī liknes endotermiskais piķis ~ 120 °C, savukārt lignīna HS, kuru struktūrā ir vairāk aromātisku funkcionālo grupu nekā kūdras HS, ir raksturīgi divi eksotermiski maksimumi 285 °C un 437 °C (Francioso et al., 2003). Tajā pašā laikā neviennozīmīga ir alifātisko savienojumu kvantificēšana, jo pastāv uzskats, ka šie savienojumi termālās degradācijas laikā var rekombinēties, veidojot aromātiskas struktūras (Saiz-Jimenez, 1994), kā arī HS struktūrā esošās alkilgrupas un karboksilgrupas paaugstinātā temperatūrā iesaistās esterifikācijas procesos (Kučerík et al., 2006). Ši iemesla dēļ nereti tiek noteikta savienojumu stabilitāte, to izsakot kā termogravimetrisko indeksu (TGI), kas ietver temperatūras diapazonu savstarpējās attiecības, kas novērojamas temperatūrā virs 200 °C (Kučerík et al., 2006).

1.15. Kūdras humusvielu spēja ietekmēt to šķīdumu virsmas spraigumu

HS un FS struktūras izpētes rezultāti apliecina, ka to struktūru veido tādas funkcionālās struktūras kas analogas lignīnam, kā arī dažādiem augu izcelsmes polimēriem, taču to struktūrā ir vairāk polāro funkcionālo grupu nekā huminā vai ligninā (Wershaw, 1986; Wershaw, 1990; Wershaw, 1993). Šāda veida savienojumus, kuru struktūru veido gan hidrofobas (nepolārie savienojumi), gan hidrofilas (polārie savienojumi) uzbūves sastāvdaļas, sauc par amfifiliem savienojumiem (Wershaw, 1993). Amfifili savienojumi ūdens vidē veido molekulārus agregātus – micellas, kuru iekšpusē atrodas hidrofobākas molekulu daļas (alifātiskās ķēdes, aromātiskās un poliaromātiskās struktūras), bet to virsmu veido humusvielu sastāvā esošās polārās grupas (karboksilgrupas un fenolu hidroksilgrupas) (Wandruszka, 2000). HS molekulu amfifilā daba un spēja veidot micellas nosaka to spēju samazināt šķīdumu virsmas spraigumu, kas ir raksturīgi virsmas aktīvajām vielām (Guetzloff et al., 1994), līdz ar to HS var dēvēt par virsmas aktīvajām vielām (Wershaw, 1993; Wandruszka, 1998; Tombác et al., 1999; Yates et al., 1999; Terashima et al., 2004).

Šķīdumu virsmas spraigumu ietekmē dažādi faktori: šķīduma pH, HS izcelsme, sastāvs, koncentrācija un molekulu izmērs, metālu jonu klātbūtne, jonu spēks, kritiskā micellu koncentrācija (KMK) (Wandruszka, 1998; Tombác et al., 1999; Yates et al., 1999; Terashima et al., 2004). Micellu veidošanās un to klātbūtne raksturo virsmas aktīvo vielu spēju samazināt šķīdumu virsmas spraigumu un šķīdināt mazšķīstošas hidrofobas organiskās vielas, taču KMK raksturo šķīduma piesātinājumu ar micellām, un, to sasniedzot, nav sagaidāms virsmas spraiguma samazinājums neatkarīgi no HS vai citu virsmas aktīvo vielu koncentrācijas palielināšanās (Guetzloff et al., 1994). KMK koncentrācija HS šķīdumiem variē plašā intervālā, sasniedzot līdz pat 10 g/l, un ir atkarīga gan no HS īpašībām, gan to izcelsmes (Guetzloff et al., 1994; Tombác, 1999), taču HS šķīdumos ar zemu koncentrāciju

ir novērojama micellu agregātu veidošanās bez izteiktas kritiskās micellu koncentrācijas (Engebretson et al., 1994). Būtiskākie un pētījumos biežāk aplūkoti ietekmējošie faktori ir ne tikai HS koncentrācija, bet arī sāļu (Tombácz et al., 1999), metālu jonu klātbūtne, temperatūra un pH (Tombácz et al., 1999; Yates et al., 1999). Sāļu klātbūtne ietekmē gan HS elektrostatisko stabilitāti, kas lielā mērā ir atkarīga no skābju funkcionālo grupu daudzuma un blīvuma, gan to attiecības starp HS membrānas slāņiem (Tombácz et al., 1999). Elektrostatiskās stabilitātes, disociācijas pakāpes izmaiņas var izraisīt ne tikai HS šķīduma tā saukto "izsāļanos" un strauju koagulāciju, bet arī, mainoties jonu spēkam, notiek micellu izmēru sarūkšana (Tombácz et al., 1999). Metālu jonu klātbūtne, sevišķi augstākas valences, būtiski ietekmē HS spēju samazināt šķīdumu virsmas spraigumu, jo tie saistās ar humusvielu polārajās apgabalos esošajām karboksilgrupām un fenolu hidroksilgrupām, paaugstinot HV hidrofobumu un daļēji izjaucot HS micelāro struktūru (Yates et al., 1999). Koncentrāciju intervālā no 0,1 līdz 1 mg/l metālu joni neizjauc HS micelāro struktūru, taču kompleksu veidošana var ietekmēt vides pH (Yates et al., 1999).

Spēju šķīdināt mazšķīstošas hidrofobas organiskās vielas nosaka HS molekulu hidrofobā daļa (Chien et al., 1997; Wandruszka, 1998; Popov, 2000; Terashima et al., 2004; Sierra et al., 2005; Conte et al., 2005), kura atšķiras dažādas izcelsmes HS (Tombácz et al., 1999), kā arī atkarībā no organiskā materiāla humifikācijas un kondensācijas pakāpes (Wershaw, 1993). HS hidrofobumu un tā relatīvo attiecību pret hidrofilumu būtiski ietekmē šķīduma pH, jo pie zemākām pH vērtībām ir novērojams augstāks HS hidrofobums, kā arī skābes funkcionālās grupas var tikt protonētas (Terashima et al., 2004). Tas veicina gan micelārās struktūras veidošanos, gan paaugstina hidrofobu organisko vielu šķīdību (Yates et al., 1999; Terashima et al., 2004), kas ir atkarīga ne tikai no vides reakcijas, bet arī no HS koncentrācijas un agregācijas apstākļiem (Terashima et al., 2004). Paaugstinoties pH (>7), karboksilgrupas tiek neitralizētas, samazinot micellu hidrofilumu, kā rezultātā tiek izjaukta HS micelārā struktūra (Yates et al., 1999), to apliecina pētījumu rezultāti, kas liecina, ka micellu agregācija un HS adsorbcijas spējas ir atkarīgas no polārajām grupām, sevišķi karboksilgrupām (Terashima et al., 2004).

Pastāv uzskats, ka virsmas aktīvās vielas veido monomērus, bet HS šķīdumos, pārsniedzot KMK, tiek veidotas pseidofāzes micellas, kas, no vienas puses, nodrošina augstu spēju šķīdināt hidrofobas organiskās vielas (Terashima et al., 2004), bet, no otras puses, liecina par divfāzu membrānai līdzīgu struktūru veidošanos hidrofobās saistīšanās rezultātā (Tombácz et al., 1999), turklāt šīs membrānas un micellas var uzvesties un mijiedarboties kā atsevišķas jonu apmaiņas fāzes (Wershaw, 1993). Ņemot vērā, ka atšķirībā no citām virsmas aktīvajām vielām HS ir heterogēni polielektrolīti, tiek uzskatīts, ka spontāna agregātu veidošanās var būt intramolekulāra (saistīta ar polimēru molekulu izkārtošanu) vai intermolekulāra (saistīta ar vairāku polimēra molekulu mijiedarbību). Tas nozīmē, ka HS molekula saliecas vai sagriežas spirālē, veidojot gredzenveida struktūras (Engebretson et al., 1996; Yates et al., 1999). Ņemot vērā šīs atšķirības no sintētiskām virsmas aktīvajām vielām, HS micellas pieņemts saukt arī par pseidomicellām (Wandruszka, 2000). Bez hidrofobās saistīšanās veida tiek uzskatīts, ka micellas un HS molekulārie agregāti savā starpā var saistīties arī elektrostatiski (Gašparovic and Čosovič, 2003), kā arī to mijiedarbībā ar hidrofobām vielām dominē Van der Vālsa spēki (Chien et al., 1997).

HS šķīdumi ir polidispersi, kuru molekulu izmēru diapazons mainās atkarībā no to izcelsmes, un FS var variēt no 500 līdz 50 000 daltoniem (Da), kamēr HS molekulmasa

var sasniegt 1 000 000 Da (Stevenson, 1994). Molekulu izmērs būtiski ietekmē to spēju samazināt šķīdumu virsmas spraigumu, jo mazākās molekulas intensīvāk reaģē ar šķīdumā esošajām vielām, līdz ar to samazinot HS spēju saglabāt izteiktu amfifilu dabu (Yates et al., 1999), kā arī tām ir atšķirīgs funkcionālo grupu blīvums, respektīvi, kūdras HS ar augstu alifātiskuma saturu ir lielāks molekulu izmērs un zemāks hidrofobums (Tombácz et al., 1999). Molekulu izmēri tiešā veidā ietekmē arī HS šķīdumu agregācijas un koagulācijas procesus, tos veicina lielākas molekulas ar augstāku alifātiskumu un zemāku skābekli saturošu funkcionālo grupu daudzumu (Tombácz et al., 1999; Chilom et al., 2009).

HS spēj samazināt to šķīdumu virsmas spraigumu, jo to micellas izkārtojas uz ūdens – gaisa fāzes (Yates et al., 1999), turklāt šis process ir kinētisks (Gueltzoff et al., 1996), būtiskas virsmas spraiguma izmaiņas notiek tikai pēc 60 minūtēm un relatīvu līdzsvaru sasniedz pēc 90 minūtēm (Kawahigashi et al., 1997). Tomēr virsmas spraigums var turpināt kristies, jo micellas var veidot supramolekulārus agregātus, līdzsvars iestājas pēc aptuveni 36 stundām (Terashima et al., 2004). Micellu migrāciju un to izkārtošanos uz ūdens – gaisa fāzes var raksturot ar virsmas pārākuma vērtību Γ (mol cm²) – Gibsa adsorbēciju, kas raksturo HS molekulu apjomu, kas izkārtojušās šajā fāzē (Kawahigashi et al., 1997). Šī vērtība ir augstāka šķīdumiem ar zemāku sāļu saturu, kā arī hidrofobākām HS, ko pamatā ietekmē metilēngrupas un to veidotās virknes (Kawahigashi et al., 1997), kā arī micellu fiziskais izmērs (Tombácz et al., 1999). Bez virsmas spraiguma un Gibsa adsorbēcijas viens no virsmas aktivitāti raksturojošiem parametriem ir izmaiņu straujums, respektīvi, virsmas spraiguma kritums attiecībā pret izšķīdušā oglekļa koncentrāciju (dy/dlnC⁻¹), augstākas vērtības sasniedz humificēts materiāls ar augstu hidrofobumu, piemēram, augšnes HS (Anderson et al., 1995).

HS micelāro dabu un spēju samazināt to šķīdumu virsmas spraigumu ir apliecinājuši daudzi pētījumi (Gueltzoff et al., 1994; Yates et al., 1999; Conte et al., 1999; Piccolo et al., 2003; Terashima et al., 2004), un tā ir atkarīga no daudziem faktoriem, to skaitā no HS izcelsmes (Yates et al., 1999). Kūdras HS ar koncentrāciju 10 g/l spēj samazināt virsmas spraigumu līdz pat 44,2 mN/m (Tombácz et al., 1999), ņemot vērā, ka tīra ūdens virsmas spraigums sasniedz ~ 72 mN/m (Tombácz et al., 1999). Pētījumi par kūdras HS apliecina, ka to frakcijas ar augstāku molekulmasu un alifātiskuma apjomu nodrošina augstāku virsmas spraiguma kritumu, un pie HS koncentrācijas 1 g/l virsmas spraigums atkarībā no HS frakcijas izmēra var samazināties no 49,5 līdz 58,0 mN/m (Kawahigashi et al., 1997; Tombácz et al., 1999).

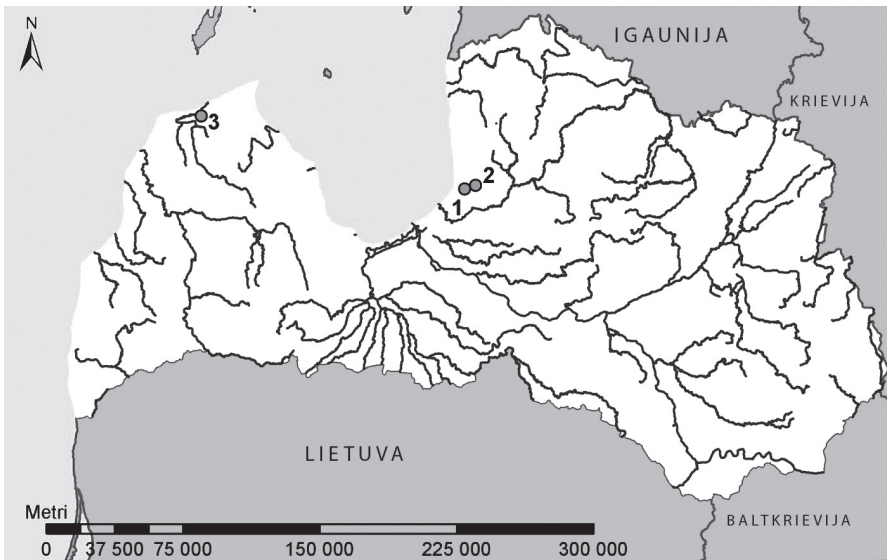
2. MATERIĀLI UN METODES

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

Promocijas darbā izmantoti pilni purva griezumi no trīs atšķirīgas ģenēzes Latvijas purviem – Eipuru purva, Dižpurva un Dzelves purva (2.1. attēls).

2.1. Paraugu ievākšana

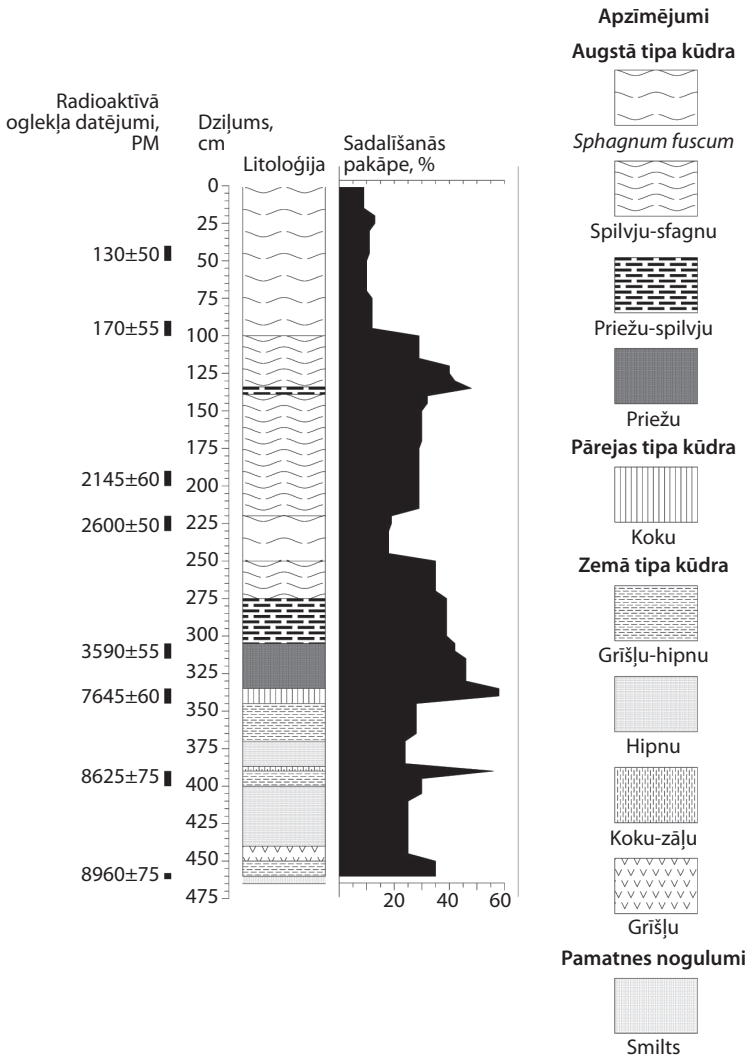
Promocijas darba ietvaros ar miksto nogulumu urbi (*Eijkelkamp*) tika ievākti purva griezumi, kas tika sadalīti pēc atšķirīga botāniskā sastāva un kūdras sadalīšanās pakāpes, ievietoti sterilos traukos un laboratorijā izžāvēti. No kūdras paraugiem tika izdalītas humīnskābes, izmantojot IHSS standartmetodi (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 humīnskābēm un fulvoskābēm, kas izdalītas no citām vidēm.



2.1. attēls. Pētīto purvu atrašanās vietas. 1 – Dzelves purvs, 2 – Eipuru purvs, 3 – Dižpurvs

Eipuru purvs

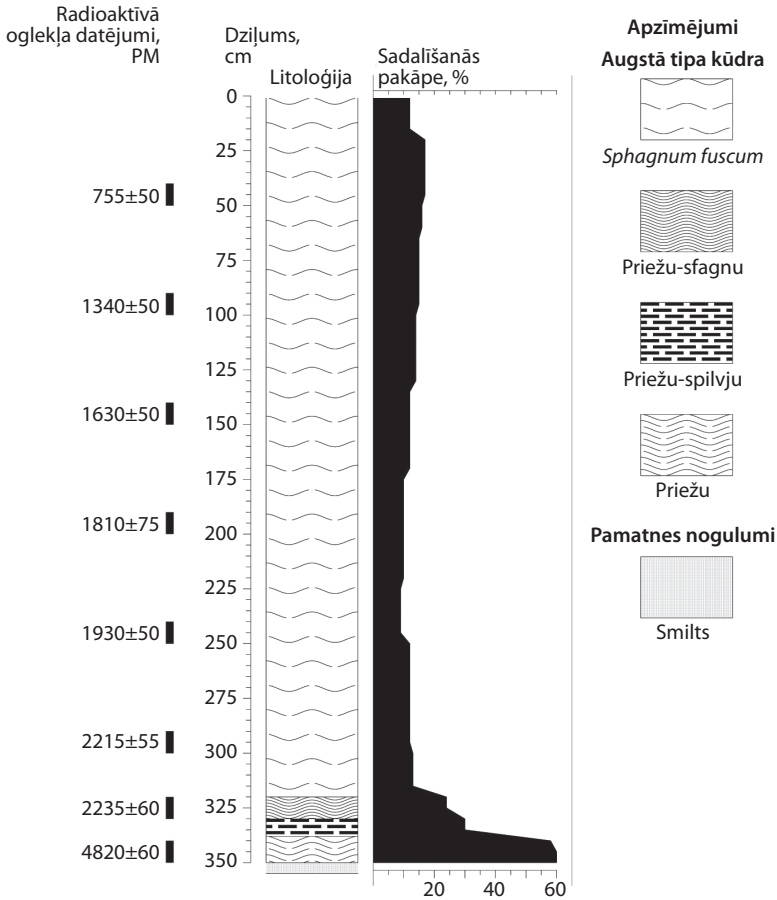
Eipuru purvs atrodas Viduslatvijas zemienes Ropažu līdzenumā, un tā platība ir 179 ha (Silamiķe, 2010). Eipuru purva kūdras profilu (57°14'53,4" N; 24°37'00,3" E) veido gan augstā, gan pārejas, gan zemā tipa purva kūdra (2.2. attēls). Purva centrālajā daļā augstā tipa purva kūdra ir līdz 3,34 m dziļumam, pārejas tipa kūdra no 3,34 m līdz 3,45 m dziļumam, un no 3,45 m dziļuma sākas zemā tipa purva grīšļu–hipnu un hipnu kūdra.



2.2. attēls. Eipuru purva stratigrāfija, botāniskā sastāva raksturojums un sadališanās pakāpe (sagatavoja E. Kušķe)

Dzelves purvs

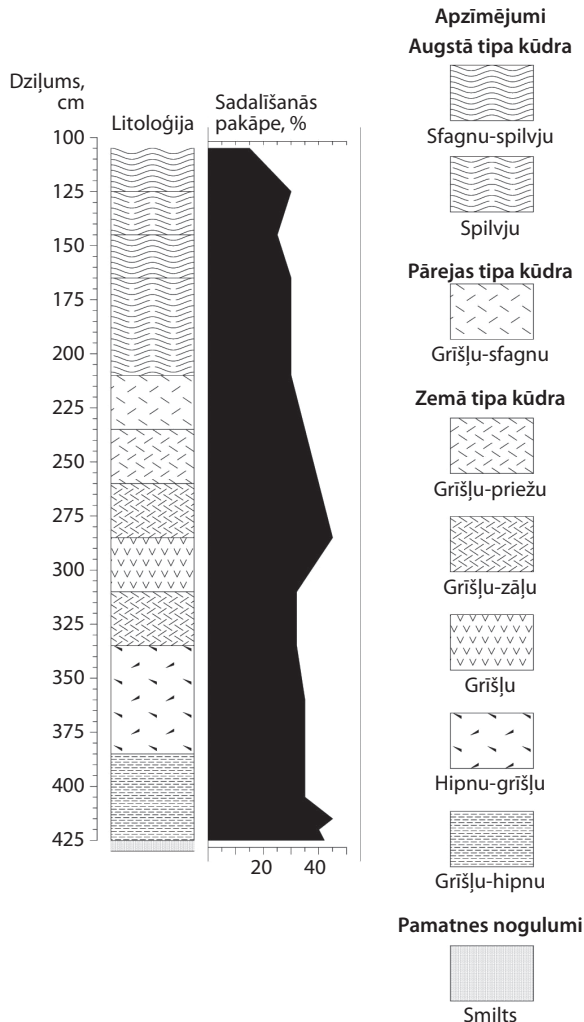
Dzelves purvs atrodas Piejūras zemienu Rīgas līdzenumā. Tā platība ir 1315 ha, un purva lielāko daļu aizņem augstais purvs (1181 ha), kūdras slāņa vidējais biežums ir 1,6 m, bet maksimālais biežums vietām sasniedz 5 m (Silamiķele, 2010). Dzelves purva kūdras profilu (57°13'58,2" N; 24°30'12,2" E) veido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



2.3. attēls. Dzelves purva stratigrāfija, botāniskā sastāva raksturojums un sadališanās pakāpe (sagatavojsi E. Kušķe)

Dižpurvs

Dižpurvs atrodas 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 (Silamiķe, 2010). Paraugu ņemšanas vieta Dižpurvā izvēlēta tipiskā augstā sūnu purva biotopu kompleksā ar kūdru veidojošām augu sabiedrībām (57°34'51,1655", 022°07'00,1193") (2.4. attēls).



2.4. attēls. Dižpurva stratigrāfija, botāniskā sastāva raksturojums un sadalīšanās pakāpe (sagatavojsi E. Kušķe)

2.2. Kūdras un to humusvielu raksturojums

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, kā arī oksidācijas indeksu – ω un H deficītu – ϕ (Fong et al., 2007).

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 O, C, H % ir attiecīgā elementa procentuālais daudzums paraugā.

Oksidācijas indekss ω un ūdeņraža deficīts ϕ tika aprēķināts pēc šādiem vienādojumiem (4, 5):

$$\omega = (2O + 3N) - \frac{H}{C} \quad (4) \quad \phi = \frac{(2C + 2) - H}{2} \quad (5)$$

Humifikācijas pakāpe – D540 (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*. Emisijas spektri tika uzņemti ar ierosināšanas viļņa garumu – 350 nm, soli – 10 nm un skenēšanas ātrumu – 500 nm/min. Sinhronās skenēšanas spektri tika uzņemti reģionā 250 – 600 nm, izmantojot $\Delta\lambda = 18$ nm, soli – 5 nm un skenēšanas ātrumu – 500 nm/min. HS (25 mg/l, pH – 6) 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.

Fluorescences intensitāte (I_{460}/I_{510}) kūdras ekstraktiem tika noteikta, mērot fluorescences intensitāti pie 460 un 510 nm, tā tika izmantota kā humifikācijas indikators (Milori et al., 2002).

Fluorescences intensitātes attiecība HS emisijas spektriem I_{452}/I_{510} tika izmantota kā humifikācijas indikators, izmantojot emisijas signālu intensitāšu attiecības pie 452 un 510 nm. Sinhronās skenēšanas spektru fluorescences intensitātes attiecības $I_{367/293}$, $I_{473/367}$, $I_{473/523}$ tika noteiktas, izmantojot signālu intensitāti pie attiecīgā viļņa garuma.

Kūdras un to HS termālās analīzes tika veiktas ar derivatogrāfu *Nicolet SII EXSTAR 6300 TG/DTA*, karsējot 20 mg kūdras vai HS temperatūras diapazonā 25–550 °C ar

temperatūras pieauguma ātrumu 10 °C/min. Tika noteikts masas zudums, karsējot (TG), masas zuduma ātrums (DTG) un eksotermiskā/endotermiskā materiāla degradācija (DTA).

Virsmas spraiguma mērījumiem tika izmantots virsmas spraiguma mērītājs – *Krüess K6*. Tika pagatavoti dažādu koncentrāciju HS šķīdumi ar koncentrāciju 50–1000 mg/l, kuriem tika iestādīts pH 6 ar 6 M HCl. HS šķīdumiem, kas ielieti stikla glāzītēs (50 ml), tika mērīts virsmas spraigums (mērījumi katram paraugam atkārtoti 3 reizes), iemērcot tajos platīna gredzenu (19 mm diametrā) (pirms tam tas noskalots spirtā un izdedzināts ar gāzes degli), un, pēc 90 min izturēšanas velkot ārā, tika nomērīts atrašanās spēks (mN/m). Šķīduma pH ietekmes noteikšanai tika sagatavoti HS šķīdumi ar iestādītām pH vērtībām (3–12), bet etiķskābes un skābeņskābes klātbūtnes ietekmes noteikšanai tika sagatavoti to šķīdumi 0,02 M un sajaukti ar HS (500 mg/l) šķīdumu attiecībā 50:50, iestādot šķīdumam pH 6.

Humusvielu hidrofobuma noteikšana, izmantojot polietilēnglikola – ūdens sadalījuma koeficientu $K_{PEG/W}$. Mēģenē ar vibromaisītāju sajauc 2 ml HS šķīdumu (2 g/l) ar 2 ml 30% $(NH_4)_2SO_4$ un 2 ml 30% polietilēnglikola (M_w 20000). Pēc šķīduma sadalīšanās fāzēs tika paņemts pa 1 ml no katras fāzes un atšķaidīts ar 9 ml 0,01 M $NaHCO_3$. Iegūtajiem šķīdumiem tika mērīta sorbcija ar spektrofotometru pie viļņu garuma 465 nm. $K_{PEG/W}$ sadalījuma koeficients tika iegūts, dalot augšējās fāzes sorbciju pie 465 nm ar apakšējās fāzes sorbciju pie 465 nm. $K_{PEG/W}$ = augšās fāze / apakšās fāze (Zavarzina et al., 2002).

Virsmas pārākuma vērtība Γ (mol cm²) – Gibbsa adsorbpcija, kas raksturo HS molekulu apjomu, kuras izkārtušās uz ūdens – gaisa fāzes robežvirsmas, tika aprēķināta pēc šādas formulas (6):

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \times \frac{d\gamma}{d \ln C}, \quad (6)$$

kur R ir gāzu konstante, T ir absolūtā temperatūra, γ ir HS šķīduma virsmas spraigums un C ir oglekļa daudzums izmantotajā HS paraugā (Terashima et al., 2004). Gibbsa adsorbpcijas aprēķināšana tika balstīta uz virsmas spraiguma izmaiņu straujumu raksturojoša līknes slīpuma, respektīvi, virsmas spraiguma kritumu attiecībā pret izšķīdušā oglekļa koncentrāciju ($d\gamma/d \ln C$).

Līknes slīpums $\Delta\gamma/\Delta C$ tika aprēķināts HS koncentrāciju intervālā 150–250 mg/l. HS molekulas aizņemtā platība (A) ($\text{Å}^2/\text{molekula}$) tika aprēķināta, izmantojot šādu vienādojumu (7):

$$A = (\Gamma \times N_a)^{-1}, \quad (7)$$

kur N_a ir Avogardo skaitlis un Γ – Gibbsa adsorbpcija (Terashima et al., 2004).

Kritiskā micellu koncentrācija (KMK) tika noteikta, analizējot elektrovadītspējas izmaiņas atkarībā no HS koncentrācijas (no 1 g/l līdz 0,004 g/l), kas pamatojas uz straujām elektrovadītspējas izmaiņām pirms micellu veidošanās un pēc micelārās struktūras izveidošanās (Shah et al., 2001).

HS aromātiskums tika aprēķināts, izmantojot šādu vienādojumu: aromātiskums = 0,05 ε + 6,74, kur ε – HS molārā absorbcija pie 280 nm ($l(\text{mol}/\text{cm})$) (Chin et al., 1994).

HS molekulmasas noteikšanai tika izmantota gelfiltrācijas hromatogrāfija (GFH), nosakot vidējo molekulmasu (M_w), kas tika aprēķināta pēc formulas (8):

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N h_i M_i}{\sum_{i=1}^N h_i}, \quad (8)$$

kur h_i un M_i ir HS pīka augstums un molekulmasa attiecīgajā laikā (i). GFH tika izmantots Waters 510 pumpis, Waters 486 detektors ar maināmu viļņu garumu un Waters Protein-Pak 125 modificēta kolonna. Kustīgās fāzes nodrošināšanai ar plūsmas ātrumu 1 ml/min tika izmantots fosfāta buferis (0,028 M, pH 6,8). Kolonna tika kalibrēta, izmantojot polidekstrānu (kDa: 0,83; 4,4; 9,9; 21,4; 43,5) un polistirola sulfonāta nātrija sāli (kDa: 1,37; 3,8; 6,71; 8,0; 8,6; 13,4; 16,9). Zemmolekulāro savienojumu kalibrēšanas līkne tika sadalīta divos reģionos, izmantojot monosaharīdus un oligosaharīdus (180, 342, 504 Da) un glicerīnu. Zilais desktrāns (2000 kDa) tika izmantots kolonnas tukšā tilpuma noteikšanai, bet metanols – kolonnas tilpuma noteikšanai.

HS spēja šķīdināt mazšķīstošas hidrofobas organiskās vielas tika analizēta, izšķīdinot 0,01 g antrahinona 20 ml HS šķīduma (2 g/l). Pēc 24 stundām šķīdums tika nofiltrēts un neizšķīdušais antrahinons tika ekstrahēts 2×10 ml ar dihlormetānu. Antrahinona koncentrācija tika noteikta spektrofotometriski pie 280 nm pēc sagatavotā kalibrēšanas grafika.

Koagulācijas pakāpe tika noteikta, 0,2 g/l HS šķīdumam pievienojot pieaugošu daudzumu (0,0001–1 mol/l) koagulācijas elektrolīta (NaCl) un iestādot konstantu šķīduma pH 3. Pēc 3 dienām koagulācijas intensitāte tika noteikta spektrofotometriski, nomērot šķīduma duļķainību pie 450 nm. Koagulācijas pakāpe tika izteikta ar šādu vienādojumu (9):

$$T = \frac{T_{0,0001} - T_1}{T_{0,01} - T_1}, \quad (9)$$

kur T ir duļķainība un 0,0001 – 1 mol/l ir elektrolīta koncentrācija.

Principiālā komponentu analīze (rotācijas metode: *Varimax* ar *Kaizera* normalizāciju) tika veikta, izmantojot *SPSS 12.0 Windows*.

Karboksilgrupu koncentrācija un kopējais skābums tika noteikts, izmantojot automātisko titratoru *TitroLine easy* (*Schott-Geräte GmbH*). Karboksilgrupu noteikšanai tika izmantota kalcija acetāta metode (Tan, 2005), kas pamatojas uz etiķskābes veidošanos. HS (20 mg) tika ievietotas 100 ml Erlenmeijera kolbā, un N_2 atmosfērā tika pievienots 0,2 N kalcija acetāta šķīdums. Paraugi tika potenciometriski titrēti ar 0,1 N NaOH līdz pH 9,0. Kopējā skābuma noteikšanai, 20 mg HS aplēja ar 10 ml 0,1 M $Ba(OH)_2$ šķīdumu un N_2 atmosfērā veica kratišanu 24 h. Paraugu filtrēja, skaloja un potenciometriski titrēja ar 0,1 M HCl līdz pH 8,4.

UV spektrometrija. UV spektri tika uzņemti ar *Thermospectronic Helios γ* UV (*Thermo Electron Co*) spektrofotometru, izmantojot 1 cm kvarca kivetī. 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 spektri tika uzņemti humīnskābju un fulvoskābju šķīdumiem ar koncentrāciju 25 mg/l Eipuru purva humīnskābēm un 5 mg/l Dzelves purva un Dižpurva humīnskābēm, kā arī analizētajām fulvoskābēm un no citām vidēm izdalītajām humīnskābēm. Analizētie šķīdumi tika pagatavoti, izmantojot 0,05 M NaOH.

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} (Scotta 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 spektrometru. Spektri tika uzņemti diapazonā no 4000 cm^{-1} līdz 400 cm^{-1} , izmantojot KBr tabletes, kuras pagatavoja, sajaucot 1 mg izžāvēta parauga ar 400 mg KBr.

Protonu kodolmagnētiskā rezonances (^1H KMR) spektroskopija. Humīnskābju 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 šķērs polarizāciju un iespēju veikt mērījumus ar rotācijas vērsumu zem maģiskā leņķa. Tika izmantots plata kodola *Bruker Avance 600 MHz* cietfāzes kodolmagnētiskās rezonances 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 piķi adamantānam (kreiso piķi) pie 38,48 m. d.

Elektronu paramagnētiskās rezonances spektrometrija. Elektronu paramagnētiskās rezonances (EPR) spektri tika uzņemti, izmantojot *RE-1306* spektrometru ar 100 kHz magnētiskā lauka modulāciju.

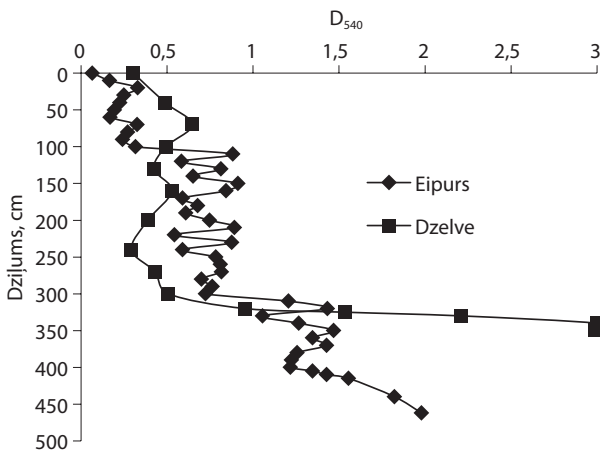
Pirolīze – gāzes hromatogrāfija/masspektrometrija. Analītisko pirolīzi veica mikropirolizatorā *Frontier Lab Micro Double-shot Pyrolyser Py-2020iD* 500 °C temperatūrā (uzsildīšanas ātrums 600 °C/st.). Pirolīzes produkti tika analizēti ar gāzes hromatogrāfu, kurš aprīkots ar masspektrometru *Shimadzu GC/MS – QP 2010* (kolonnu *RTX-1701*). Individuālie savienojumi tika identificēti, izmantojot masspektrometru datubāzi *MS NIST 147.L113*. Summētā savienojumu platība līdzīgiem piķiem tika normalizēta līdz 100%. Tika veikti trīs atkārtoti eksperimenti, un analīzei izmantota to vidējā vērtība.

3. REZULTĀTI UN DISKUSIJA

3.1. Kūdras elementsastāvs

Viens no kūdras, kūdras HS un citu organisko materiālu uzbūves raksturlielumiem ir to elementsastāvs (C, H, N, O, S), kā arī pelnu saturs, kas tiek ņemts vērā, veicot elementsastāva noteikšanu organiskajā materiālā. Pelnu saturs kūdrā pētītajos purvos variē vidēji ap $1,8 \pm 0,05\%$, maksimālo vērtību sasniedzot purvu apakšējos slāņos, tātad pēc tipa un botāniskā sastāva šie klasificējami kā zemie purvi (3.1. tabula). Purva pamatne, kas ir kontaktā ar minerālgrunti, ļoti bieži atšķiras pēc to īpašībām, pelnu un mikroelementu satura, ko ietekmē gan kūdras botāniskais sastāvs, gan pazemes ūdeņi un to plūsmas (Silamiķele, 2010).

Pētīto kūdras paraugu oglekļa koncentrācija variē robežās no 40 līdz 55%, ūdeņraža – no 5,4 līdz 6,7%, slāpekļa – no 0,5 līdz 1,5%, sēra – no 0,2 līdz 1,7% un skābekļa – no 38 līdz 49%. Organiskās vielas elementsastāvs kūdrā ir saistīts ar tās sadalīšanās pakāpi un tipu. Oglekļa koncentrācija kūdras profilā pieaug, palielinoties kūdras novietojuma dziļumam, taču, atšķirībā no Dzelves purva, Dižpurvā un Eipurū purvā oglekļa koncentrācija palielinās, sākot no 1 m dziļuma. Slāpekļa koncentrācijas izmaiņas pieaug purva apakšējos slāņos, tas ir saistīts ar humifikācijas procesiem (3.1. attēls), jo, sadaloties kūdrai (pieaugot sadalīšanās pakāpei), norisinās oglekļa struktūru transformācija un relatīva bagātināšanās ar slāpekli, tas pamatā ir saistīts ar proporcionālu skābekļa daudzuma samazinājumu.



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

Humusvielu izdalīšanai izmantotās kūdras ģenēze un īpašības

Purvs	Kūdras no- vietojums no virsmas, cm	Kūdras sadali- šanās pakāpe, %	Kūdras vecums, ¹⁴ C * ²¹⁰ Pb	Kūdras botāniskais sastāvs	Kūdras tips	Humifi- kācijas pakāpe, D ₅₄₀	HS/FS
Eipuršs	0–25	10	70±50	<i>Sphagnum fuscum</i>	Augstais	0,49	5,95
	50–70	12	140±50	<i>Sphagnum fuscum</i>	Augstais	0,19	9,97
	135–170	30	1300±50	Spilvju–sfagnu, priežu–spilvju	Augstais	0,84	25,53
	187–220	30	2144±50	Spilvju–sfagnu	Augstais	0,75	15,20
	230–240	23	2660±60	<i>Sphagnum fuscum</i>	Augstais	0,67	16,01
	320–358	41	6830±75	Priežu, koku	Augstais – pārejas	1,29	33,49
	362–410	30	8642±75	Grišļu–hipnu, hipnu	Zemais	1,23	20,15
	410–456	27	8800±75	Hipnu, grišļu	Zemais	1,27	38,52
Dzelve	0–10	12	12±1*	<i>Sphagnum fuscum</i>	Augstais	0,30	10,27
	30–40	12	50±20*	<i>Sphagnum fuscum</i>	Augstais	0,48	8,83
	100–110	14	1399±50	<i>Sphagnum fuscum</i>	Augstais	0,49	5,77
	150–160	12	1700±50	<i>Sphagnum fuscum</i>	Augstais	0,53	3,73
	190–200	10	1809±75	<i>Sphagnum fuscum</i>	Augstais	0,38	6,80
	230–240	9	1900±50	<i>Sphagnum fuscum</i>	Augstais	0,29	3,66
	300–310	13	2215±55	<i>Sphagnum fuscum</i>	Augstais	0,59	8,12
	310–320	12	2230±60	<i>Sphagnum fuscum</i>	Augstais	0,74	8,33
	340–350	> 60	4810±60	Spilvju	Augstais	2,99	71,76
Dīžpurvs	0–20	13	50±50	Sfagnu–spilvju	Augstais	0,45	6,75
	240–260	37	2300±60	Grišļu–priežu	Zemais	0,65	8,43
	400–430	40	5740±80	Grišļu–hipnu	Zemais	1,32	24,55

Eipuršs purvā elementsastāvam piemīt variabilitāte, kas ir atkarīga no kūdras tipa un sadalīšanās pakāpes (3.1., 3.2. tabula). Oglekļa koncentrācija sāk paaugstināties no 1 m dziļuma, sasniedzot 52% 2,7–2,8 m dziļumā, kad ir relatīvi mazas izmaiņas, līdz 3,3 m dziļumam, kad šī koncentrācija sāk samazināties, līdz pieaugumam pašā purva pamatnē. Līdzīga variabilitāte ir raksturīga arī udeņraža koncentrācijai, kas samazinās līdz 1 m dziļumam, bet līdz 2,6 m dziļumam tā ir relatīvi nemainīga, kad sāk samazināties līdz purva pamatnei, kur ir novērojams neliels pieaugums. Atsevišķos purva profila slāņos (ap 2,7–2,8 un 3,3–3,5 m) identificējama īpaši paaugstināta oglekļa un udeņraža koncentrācija, tas saistāms ne tikai ar paaugstinātu kūdras sadalīšanās pakāpi, bet arī ar purva attīstību pagātnē, kad kūdras pieauguma ātrums bija atšķirīgs. Respektīvi, šajā dziļumā notikusi dominējošās veģetācijas maiņa, turklāt, ņemot vērā ¹⁴C datējumus, šī nomaina notikusi ārkārtīgi lēni, un tas būtiski ietekmējis organiskā materiāla transformāciju. Relatīvās slāpekļa daudzuma izmaiņas saistāmas ar kūdras sadalīšanās pakāpi un kūdras botānisko sastāvu, tā koncentrācijai samazinoties akrotelmā un pēc tam pieaugot līdz purva

pamatnei, augstākais pieaugums ir 2,2–3,2 m dziļumā, tas saistāms ar kūdras vecumu un sadalīšanās pakāpi. Sēra koncentrācija ir būtiski zemāka purva virsējā slānī, relatīvi stabila pārējā purva profilā, bet nedaudz zemāka 2–3 m dziļumā. Daļēji sēra koncentrācijas variabilitāti var saistīt ar kūdras pieauguma ātrumu, esot zemākam S daudzumam, kad ir intensīvs kūdras slāņa pieaugums (Purmalis et al., 2013). Relatīvā oglekļa, ūdeņraža, slāpekļa koncentrācija un tās mainība izceļ akrotelma atšķirību no pārējā purva profila, norādot uz būtisku humifikācijas procesu atšķirību starp aerobu un anaerobu vidi, Eipuru purvā šī robeža sasniedz 0,8–0,9 m dziļumu.

3.2. tabula

Kūdras elementsastāvs un tā attiecības

Purvs	Dziļums, cm	C	H	N	S	O	Pelni	O/C	H/C	N/C
Eipurs	0–25	42,71	5,65	0,83	0,51	50,3	3,61	0,84	1,60	0,01
	50–70	43,25	5,39	0,61	0,83	49,92	1,98	0,88	1,56	0,01
	135–170	48,2	5,91	0,66	0,88	44,35	1,18	0,53	1,49	0,01
	187–220	48,83	5,58	0,75	0,89	43,95	1,16	0,69	1,42	0,02
	230–240	49,21	5,68	0,82	0,69	43,6	1,11	0,65	1,38	0,01
	320–358	49,15	5,49	2	0,88	42,48	2,89	0,62	1,29	0,03
	362–410	48,67	5,18	2,04	0,88	42,97	3,11	0,68	1,35	0,03
	410–456	52,51	5,28	2,13	0,98	39,1	4,01	0,55	1,19	0,03
Dzelve	0–10	44,77	5,91	0,73	0,89	47,7	3,11	0,80	1,58	0,01
	30–40	44,77	5,91	0,73	0,89	47,13	1,18	0,80	1,58	0,01
	100–110	45,68	5,78	0,53	0,88	46,71	1,12	0,77	1,52	0,01
	150–160	46,05	5,81	0,55	0,88	47,59	1,25	0,76	1,51	0,01
	190–200	45,53	5,60	0,47	0,81	48,36	1,29	0,78	1,47	0,01
	230–240	44,84	5,47	0,45	0,88	46,88	1,17	0,81	1,46	0,01
	310–320	45,73	5,55	0,62	1,22	35,85	3,76	0,77	1,45	0,01
	340–350	55,53	6,20	1,23	1,19	47,7	5,82	0,48	1,34	0,02
Dižpurvs	0–20	42,36	5,32	0,67	0,43	51,22	1,21	0,79	1,49	0,01
	240–260	46,58	5,89	0,83	0,56	46,14	2,05	0,65	1,42	0,01
	400–430	49,12	5,97	1,16	0,81	42,94	2,37	0,82	1,35	0,01

Tajā pašā laikā Dzelves purvā oglekļa koncentrācija no 45% purva virsējā slānī pakāpeniski palielinās, līdz purva pamatnē ir novērojams straujš koncentrācijas pieaugums līdz 55,5% (3.2. tabula). Ūdeņradim un slāpeklim ir novērojams to koncentrācijas samazinājums Dzelves purva profilā ar būtisku samazinājumu profila vidusdaļā, kas ir atkarīgs no kūdras sadalīšanās pakāpes, kura 1,7–2,5 m dziļumā ir zemāka, jo šajā periodā noticis ļoti straujš kūdras pieaugums. Gan ūdeņradim, gan slāpeklim ir novērojams izteikts pieaugums purva pamatnē, kas saistāms gan ar kūdras sadalīšanās pakāpi, gan atšķirīgu botānisko sastāvu. Sēra koncentrācijai purva profilā piemīt ļoti zema variabilitāte ar izteiktiem paaugstinājumiem 3,2 m un 3,5 m dziļumā, ko līdzīgi kā Eipuru purvā var saistīt ar kūdras pieauguma ātrumu, kas šajā dziļumā un laika posmā bija izteikti mazs (2.3. attēls) (Purmalis et al., 2013).

Elementsastāva saistību ar kūdras sadalīšanās pakāpi apliecina arī Dižpurva griezumš, kur ir zemāka elementsastāva variabilitāte nekā Dzelves un Eipuru purvā, taču saglabājas elementu koncentrācijas mainība profilā līdzīgi Eipuram. Līdzīgi kā Eipuru purvā, arī Dižpurvā ir identificējams akrotelms (līdz 1,2 m) un tā atšķirība no purva profila anaerobās daļas.

Kūdras elementsastāva izpēte 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 koncentrāciju, ko ietekmē gan hidroksifenolu (vaskulāro augu izcelsme) spēja saistīt slāpekļa savienojumus (Kalbitz et al., 1999; Burdon, 2001), gan sfagniem raksturīgā mikrobioloģiskās darbības inhibēšana un ar to saistāmā slāpekļa saistīšana (Verhoeven et al., 1995; Silamiķele, 2010). Bez izcelsmes veģetācijas otrs būtiskākais faktors ir organiskā materiāla (kūdras) vecums, respektīvi, laika posms, kurā materiāls ir ticis gan aerobi, gan anaerobi, kā arī abiotiski un biotiski degradēts (Wershaw, 2004), tādējādi zaudējot daļu skābekļa, taču piesātinoties ar oglekli.

Kūdras elementsastāva attiecības sniedz vairāk informācijas par elementsastāvu, kā arī tām piemīt mazāka individuālā variabilitāte starp dažādiem purva profila slāņiem. N/C attiecību var veiksmīgi lietot humifikācijas procesu raksturošanai, jo specifiskās mikrobioloģiskās aktivitātes rezultātā anaerobā un skābā vidē notiek kūdras bagātināšanās ar mikrobioloģiskas izcelsmes slāpekli (Borgmark, 2005b). Šis parametrs raksturo kūdras degradācijas pakāpi, kā arī mikrobioloģisko procesu ietekmi uz kūdras sadalīšanos un organiskā materiāla transformāciju, jo N/C attiecības samazināšanās raksturīga tikai purva akrotelmā.

H/C attiecība raksturo kūdras molekulāro kompleksumu un aromātiskumu (Anderson et al., 1986), kas pētītajos purvu profilos variē no 1,2 līdz 1,6 un vienmērīgi samazinās no purva virsmas līdz tā pamatnei, izņemot Eipura profilu dziļāk par 3,3 m, kur notiek šīs attiecības neliela paaugstināšanās, kas saistāms ar nelielu C daudzuma samazinājumu šajā profila daļā.

O/C attiecību izmanto gan kā ogļhidrātu un karboksilgrupu daudzuma kūdrā indikatoru, gan raksturojot organiskā materiāla aromātiskumu (Anderson et al., 1986). Šī attiecība samazinās, pieaugot purva profila dziļumam, un to zemākās vērtības raksturo kūdras slāņus ar augstu humifikācijas indeksu un sadalīšanās pakāpi (Zaccone et al., 2007).

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 un atšķirīga izcelsmes augu sastāva viens no būtiskiem virzošajiem procesiem organiskā materiāla transformācijā ir pārveidošanās (Kalaitzidis et al., 2006) (3.3. attēls).

Elementsastāva saturu var izmantot arī ūdeņraža deficīta un oksidācijas pakāpes raksturošanai kūdrā un kūdras HS (Fong et al., 2007). Taču pētītajiem parametriem ir vāja savstarpējā saistība ar kūdras sadalīšanās pakāpi un botāniskā sastāva variabilitāti, kā arī ūdeņraža deficīts ϕ tādā pašā apjomā novērojams, aplūkojot ūdeņraža elementsastāvu un H/C attiecību, bet oksidācijas pakāpe ω ir aizstājama ar plaši izmantoto parametru organisko vielu sastāva raksturošanai – elementsastāva attiecību O/C.

Kūdras humifikācijas izpētei un būtiskāko parametru noteikšanai tika izmantotas pāru korelācijas starp kūdrū raksturojošajiem parametriem (3.3., 3.4. tabula). Analīzei tika izmantoti Eipurū un Dzelves purvs, kuriem ir ļoti atšķirīga stratigrāfija un ģenēze, kas ļautu identificēt indikatorus organiskā materiāla transformācijai purvos.

3.3. tabula

Savstarpējā korelācija starp Eipurū purva profila kūdras īpašību raksturojošiem indikatoriem (vecums, dziļums, sadalīšanās pakāpe, HS/FS, D_{540} , E_4/E_6 un I_{460}/I_{510}) un elementsastāva attiecībām O/C, H/C, N/C

	O/C	H/C	N/C	Vecums, ^{14}C gadi	E_4/E_6	I_{460}/I_{510}	HS/FS	D_{540}
Sadalīšanās pakāpe, %	0,585	0,616	0,626	0,575	0,055	0,330	0,437	0,860
Dziļums, cm	0,517	0,588	0,624	0,858	0,175	0,393	0,201	0,794
O/C		0,667	0,487	0,292	0,051	0,568	0,474	0,543
H/C			0,582	0,476	0,008	0,555	0,543	0,592
N/C				0,636	0,242	0,387	0,578	0,667
Vecums, ^{14}C gadi					0,313	0,250	0,323	0,741
E_4/E_6						0,239	0,260	0,664
I_{460}/I_{510}							0,843	0,857
HS/FS								0,776

Būtiskuma līmenis $p = 0,05$.

Izceltās vērtības ir ar augstu savstarpējo korelāciju.

3.4. tabula

Savstarpējā korelācija starp Dzelves purva profila kūdras īpašību raksturojošiem indikatoriem (vecums, dziļums, sadalīšanās pakāpe, HS/FS, D_{540} , E_4/E_6 un I_{460}/I_{510}) un elementsastāva attiecībām O/C, H/C, N/C

	O/C	H/C	N/C	Vecums, ^{14}C gadi	E_4/E_6	I_{460}/I_{510}	HS/FS	D_{540}
Sadalīšanās pakāpe, %	0,587	0,689	0,469	0,871	0,525	0,466	0,458	0,792
Dziļums, cm	0,318	0,525	0,226	0,700	0,304	0,159	0,201	0,461
O/C		0,668	0,705	0,786	0,574	0,768	0,642	0,785
H/C			0,804	0,738	0,495	0,520	0,538	0,735
N/C				0,491	0,419	0,610	0,638	0,720
Vecums, ^{14}C gadi					0,695	0,632	0,578	0,813
E_4/E_6						0,774	0,859	0,694
I_{460}/I_{510}							0,865	0,817
HS/FS								0,732

Būtiskuma līmenis $p = 0,05$.

Izceltās vērtības ir ar augstu savstarpējo korelāciju.

Kūdras ekstraktu absorbcija NaOH šķīdumā pie 540 nm (redzamā gaisma) (D_{540}) (3.1. attēls) tiek izmantota kā indekss humifikācijas procesu raksturošanai (Borgmark, 2005). Humifikācijas indekss atspoguļo kūdras sadalīšanās pakāpi un botāniskā sastāva variabilitāti purva profilā, kā arī tam ir augsta savstarpējā korelācija ar elementsastāva attiecībām, tādējādi tas ir sekmīgi izmantojams organiskā materiāla transformācijas raksturošanai. Arī fluorescences intensitātes attiecība (I_{460}/I_{510}) tiek izmantota kā humifikāciju raksturojošs parametrs augšņu, kūdras ekstraktos, kā arī ūdeņos (Milori et al., 2002; Cocozza et al., 2003; Fong et al., 2007), kas pētītajās kūdrās uzrāda ļoti līdzīgus rezultātus D_{540} .

Pāru korelācijas (3.3., 3.4. tabula) norāda uz būtisku organiskā materiāla transformāciju purva profilos, jo līdz ar kūdras vecumu pieaug ne tikai tās sadalīšanās pakāpe, bet arī materiāla dehidrogenizācija un dekarboksilēšanās.

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 kad fenolu savienojumi degradējas. Lai gan purva profilos novērojams vienmērīgs oglekļa procentuālais pieaugums, tomēr Eipura profilā novērojami atsevišķi purva profila slāņi, kuru HS ir ar zemāku oglekļa daudzumu, bet Dzelves purvā – ar augstāku ($\pm 4\%$). Eipurā purvā oglekļa koncentrācijas samazinājums atbilst HS, kuras izdalītas no kūdras ar augstu sadalīšanās pakāpi un oglekļa koncentrāciju, savukārt Dzelves purvā pieaugumu varētu veidot HS, kurās ir zemāks karboksilgrupu saturs, līdz ar to arī skābekļa koncentrācija, kas rada proporcionālu oglekļa pieaugumu.

Ūdeņraža koncentrācija Eipurā purva profilā samazinās, palielinoties dziļumam, savukārt Dižpurvā samazinās līdz 1,2 m dziļumam, kad tā daudzums paaugstinās līdz purva pamatnei 1% robežās. Dzelves purvā ūdeņraža koncentrācija purva virsējā daļā ir relatīvi nemainīga un tikai no 2 m dziļuma pakāpeniski samazinās. Dižpurvā šo ietekmi varētu izskaidrot ar atšķirīgo botānisko sastāvu un purva tipu, savukārt Dzelves purvā šī koncentrācija ir relatīvi nemainīga, jo organiskais materiāls ir vāji transformējies.

Līdzīgi kā kūdrā, arī kūdras HS notiek neizteiksmīga slāpekļa un sēra daudzuma samazināšanās purva profilā līdz tā pamatnei, kurā notiek to koncentrācijas paaugstināšanās, ko ietekmē gan organiskā materiāla transformācija, gan kūdras botāniskais sastāvs un sadalīšanās pakāpe. Pētīto kūdras HS elementsastāva mainība humifikācijas gaitā ir līdzīga no dažādiem reģioniem un purvu tipiemi izdalītajām kūdras HS (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 veidošanās 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, proti, HV struktūras izveidē būtiskākais faktors ir veģetācija, taču otrs pēc nozīmības ir aerobās un anaerobās vides īpatnības, tālāk seko materiāla sadalīšanās pakāpe (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 sastāvam ir sekundāra loma.

3.5. tabula

Kūdru veidojošo augu un dažādas izcelsmes humīnskābju un fulvoskābju elementsastāvs un tā attiecības

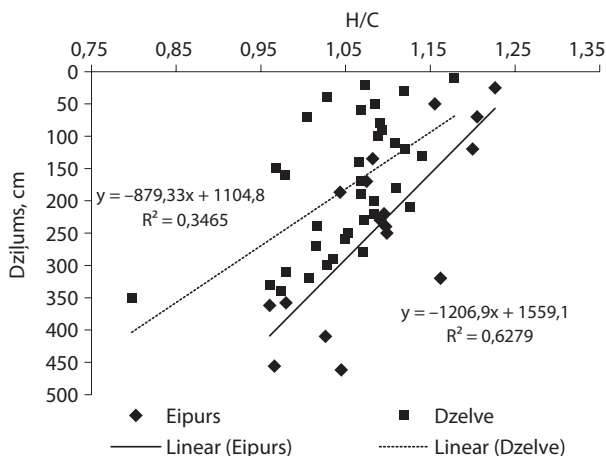
Paraugs	C, %	H, %	N, %	O, %	H/C	N/C	O/C
Šaurlapu sfagns	41,97	6,05	0,87	51,11	1,72	0,02	0,91
Virši	49,34	6,41	1,23	43,02	1,55	0,02	0,65
Grišļi	46,15	6,01	1,61	46,23	1,55	0,03	0,75
Magelāna sfagni	42,21	5,54	0,52	51,72	1,56	0,01	0,92
Purva krokvācelīte	43,74	5,95	1,12	49,18	1,62	0,02	0,84
Brūnogles	59,10	3,60	3,00	34,30	0,73	0,04	0,44
Aldrich HS	60,70	3,70	1,50	34,10	0,73	0,02	0,42
Tipiskais podzols HS	53,78	5,43	3,04	37,75	1,20	0,05	0,53
Suvanī upes HS	52,55	4,40	1,19	42,53	1,00	0,02	0,61
Notekūdeņu dūņu HS	52,76	6,85	6,48	33,90	1,55	0,11	0,48
Komposta HS	46,29	4,15	3,41	46,15	1,07	0,06	0,75
Pahokī kūdras HS	56,84	3,60	3,74	36,62	0,75	0,06	0,48
Pahokī kūdras FS	52,12	3,23	2,43	42,93	0,74	0,04	0,63

Kūdru veidojošās veģetācijas elementsastāva un tā attiecību salīdzinājums ar kūdru un HS (3.5. tabula) raksturo kūdras botāniskā sastāva nozīmību kūdras īpašību nodrošināšanā un līdz ar to arī HS struktūras veidošanā. Organisko materiālu, kuru humifikācijas procesi ietekmējuši visilgāk (Aldrich HS un brūnogles HS), raksturo ne tikai augsts C saturs un aromātiskums, bet arī zems alifātiskums. FS struktūra atšķiras no HS ar zemāku C un H saturu, turklāt, purva profilos sadaloties un transformējoties FS, samazinās to molekulas, bet pieaug aromātiskums un karboksilgrupu saturs (Ciavatta et al., 1997).

3.3. Kūdras humusvielu elementsastāva attiecības

Humusvielu struktūras mainība kūdras profilā raksturojama, izmantojot arī elementsastāva attiecības (3.6., 3.7., 3.8. tabula). Elementu attiecība H/C raksturo alifātisko struktūru daudzumu, kā arī ūdeņraža proporcijas samazinājumu humīnskābju molekulās. Līdzīgi kā kūdrā, arī kūdras HS purva profilā novērojams H/C attiecības samazinājums, pieaugot dziļumam, taču, pateicoties relatīvi augstākam C saturam, HS šīs vērtības ir

zemākas nekā kūdrai. Eipuru purvā neatkarīgi no C daudzuma, taču līdzīgi H daudzumam mainās arī H/C attiecība, iezīmējot humifikācijas procesu nozīmi organisko vielu transformācijās gaitā, jo, pieaugot kūdras profila dziļumam, novērojams alifātisko savienojumu samazinājums. Tas ir atkarīgs ne tikai no humifikācijas procesiem kūdrā, bet arī no kūdras botāniskā sastāva, jo sūnu sastāvā ir vairāk ogļhidrātu, savukārt augstākajiem augiem (kokiem, zālaugiem u. c.) ir novērojams augstāks aromātisko savienojumu īpatsvars nekā sūnās, tas saistāms ar lignīna savienojumu klātbūtni. Zemākas H/C vērtības identificējas Eipura pamatnē, kas veidota no zemā tipa kūdras ar šim purva tipam raksturīgu veģetāciju, tas izskaidro atšķirīgu 3.2. attēlā redzamo taisnes slīpumu. Atšķirībā no Dzelves purva, kurā ir vienmērīgs H/C samazinājums, Dižpurvā no 1,2 m dziļuma notiek šīs attiecības pieaugums. Purva profila augšdaļu ietekmē akrotelma īpašības, bet dziļākos slāņos šī ietekme ir tieši proporcionāla elementsastāvam, kas Dižpurvā ir ar atšķirīgāku mainību. To ietekmē šī purva atšķirīgā ģenēze, jo tas novietots starpkāpu iepakā (vigas) un pamatā veidojies no grīšļiem ar relatīvi nemainīgu alifātiskumu, ketonu grupu koncentrāciju un pieaugošu metoksilgrupu daudzumu purva profilā.



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

O/C attiecība gan kūdrā, gan kūdras HS samazinās līdz ar purva profila dziļumu, tas norāda uz organiskā materiāla transformāciju, tam kļūstot aromātiskākam. Atšķirībā no kūdras, kuras humifikācijas pakāpes raksturošanai var izmantot N/C attiecību, kūdras HS šī parametra mainība ir atkarīga no N satura HS, kuram piemīt mazāka variabilitāte purva profilā un nav tik izteiksmīga tā daudzuma palielināšanās, pieaugot purva dziļumam. Lai gan N/C netiek izmantots humifikācijas pakāpes raksturošanai HS, tomēr tas raksturo purvu veidojošās veģetācijas ietekmju būtiskumu, ko apliecina Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija, identificējot profila slāņus ar augstu amīdu daudzumu. Šo savienojumu dalību HS struktūras aromātiskuma nodrošināšanā atspoguļo N/C attiecības un aromātiskuma pieauguma purva profilos augsta savstarpējā korelācija (3.12. attēls).

Kūdras humīnskābju elementsastāvs un tā attiecības, kas izdalītas no Eipuru purva

Dziļums, m	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %	O/C	H/C	N/C
0,0–0,25	52,35	5,39	2,43	1,50	38,33	0,55	1,23	0,04
0,25–0,50	52,83	5,12	2,34	1,47	38,24	0,54	1,16	0,04
0,50–0,70	53,46	5,41	2,53	1,09	37,51	0,53	1,21	0,04
0,70–1,20	52,16	5,25	2,42	1,86	38,30	0,55	1,20	0,04
1,20–1,35	48,82	4,43	2,07	0,89	43,78	0,67	1,08	0,04
1,35–1,70	53,24	4,80	2,13	1,05	38,78	0,55	1,07	0,03
1,70–1,87	54,36	4,76	1,82	1,38	37,68	0,52	1,04	0,03
1,87–2,20	53,64	4,93	1,91	0,97	38,55	0,54	1,10	0,03
2,20–2,30	53,81	4,93	1,80	0,78	38,68	0,54	1,09	0,03
2,30–2,40	54,75	5,04	1,87	0,87	37,47	0,51	1,10	0,03
2,40–2,50	54,68	5,04	1,98	0,77	37,52	0,52	1,10	0,03
2,50–3,20	51,44	5,02	1,59	0,51	41,44	0,60	1,16	0,03
3,20–3,58	52,74	4,34	2,25	0,83	39,84	0,57	0,98	0,04
3,58–3,62	54,98	4,25	2,09	0,83	37,86	0,52	0,92	0,03
3,62–4,10	55,98	4,82	2,53	0,97	35,70	0,48	1,03	0,04
4,10–4,56	55,33	4,49	2,48	1,01	36,69	0,50	0,97	0,04
4,56–4,62	48,32	4,24	2,31	1,09	44,05	0,68	1,04	0,04

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 biogeokīmiskā 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 (metilgrupu 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 (oglhidrāti, aminoskābes u. c.) un veidojas termodinamiski stabilāka struktūra (aromātiskie un poliaromātiskie savienojumi). Šobrīd kūdras HS ir to transformācijas procesa vidusposmā, tās veidojas no augiem un to degradācijas produktiem un tuvojas 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.

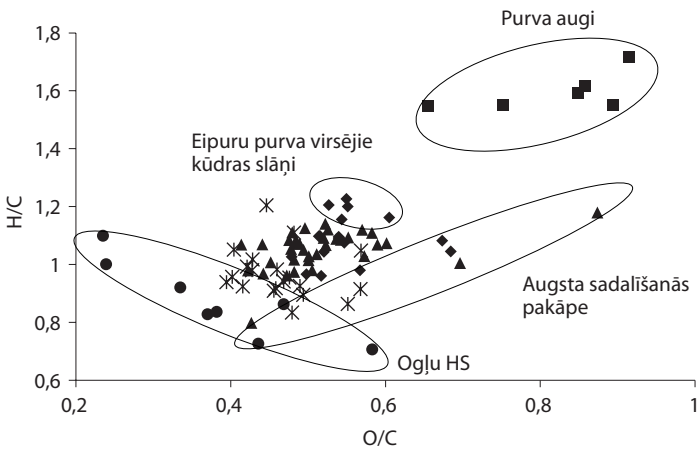
3.7. tabula

Kūdras humīnskābju elementsastāvs un tā attiecības, kas izdalītas no Dzelves purva

Dziļums, m	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %	O/C	H/C	N/C
0,0–0,10	42,74	4,23	2,32	0,95	49,76	0,87	1,18	0,05
0,10–0,20	50,94	4,59	2,63	1,02	40,82	0,60	1,07	0,04
0,20–0,30	51,95	4,88	2,79	0,93	39,45	0,57	1,12	0,05
0,30–0,40	52,25	4,51	2,59	0,77	39,87	0,57	1,03	0,04
0,40–0,50	53,43	4,86	2,25	0,85	38,60	0,54	1,08	0,04
0,50–0,60	51,21	4,59	2,26	1,71	40,23	0,59	1,07	0,04
0,60–0,70	48,36	4,08	2,05	0,64	44,87	0,70	1,00	0,04
0,70–0,80	54,30	4,97	2,33	0,79	37,62	0,52	1,09	0,04
0,80–0,90	52,89	4,85	2,18	1,19	38,89	0,55	1,09	0,04
0,90–1,00	53,68	4,90	2,40	0,64	38,37	0,54	1,09	0,04
1,00–1,10	52,18	4,86	2,23	0,23	40,50	0,58	1,11	0,04
1,10–1,20	53,99	5,08	2,33	0,79	37,81	0,53	1,12	0,04
1,20–1,30	54,00	5,17	2,41	0,84	37,58	0,52	1,14	0,04
1,30–1,40	54,27	4,86	2,30	0,75	37,82	0,52	1,07	0,04
1,40–1,50	58,28	4,64	2,23	0,80	34,04	0,44	0,95	0,03
1,50–1,60	58,26	4,79	2,53	1,63	32,79	0,42	0,98	0,04
1,60–1,70	57,73	5,18	2,35	0,83	33,91	0,44	1,07	0,03
1,70–1,80	55,70	5,47	2,34	0,89	35,60	0,48	1,17	0,04
1,80–1,90	59,01	5,29	2,27	0,90	32,53	0,41	1,07	0,03
1,90–2,00	56,17	5,11	2,29	0,84	35,59	0,48	1,08	0,03
2,00–2,10	54,81	5,18	2,25	1,53	36,23	0,50	1,13	0,04
2,10–2,20	55,71	5,07	2,33	0,92	35,97	0,48	1,08	0,04
2,20–2,30	55,90	5,03	2,22	0,79	36,06	0,48	1,07	0,03
2,30–2,40	56,11	4,79	2,17	0,89	36,04	0,48	1,02	0,03
2,40–2,50	56,41	4,99	2,04	0,63	35,93	0,48	1,05	0,03
2,50–2,60	55,73	4,91	2,00	0,67	36,69	0,49	1,05	0,03
2,60–2,70	55,14	4,70	2,09	1,30	36,78	0,50	1,01	0,03
2,70–2,80	55,74	5,01	2,27	0,64	36,34	0,49	1,07	0,03
2,80–2,90	54,97	4,78	2,07	0,73	37,45	0,51	1,04	0,03
2,90–3,00	55,14	4,76	2,25	1,07	36,79	0,50	1,03	0,03
3,00–3,10	55,14	4,53	2,46	0,74	37,13	0,51	0,98	0,04
3,10–3,20	57,05	5,16	2,66	0,80	34,33	0,45	1,08	0,04
3,20–3,30	56,58	4,56	2,34	0,89	35,62	0,47	0,96	0,04
3,30–3,40	56,20	4,59	2,16	0,95	36,10	0,48	0,97	0,03
3,40–3,50	59,49	3,98	2,02	0,68	33,83	0,43	0,80	0,03

Kūdras humīnskābju elementsastāvs un tā attiecības, kas izdalītas no Dižpurva purva

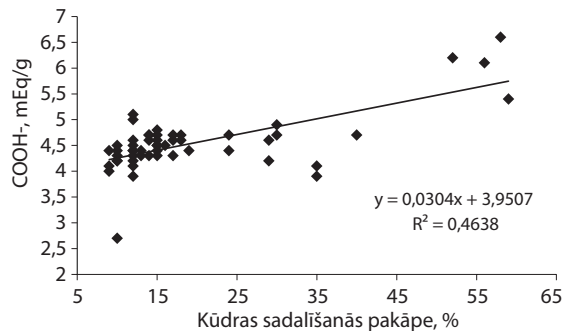
Dziļums, m	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %	O/C	H/C	N/C
0,0–0,20	56,54	5,71	3,24	0,88	33,62	0,45	1,20	0,05
0,20–0,40	52,27	4,59	2,61	0,95	39,58	0,57	1,05	0,04
0,60–0,80	55,50	5,17	2,82	0,89	35,62	0,48	1,11	0,04
0,80–1,00	52,95	4,06	2,06	0,86	40,06	0,57	0,91	0,03
1,00–1,20	53,85	3,90	2,06	0,62	39,57	0,55	0,86	0,03
1,20–1,40	56,62	4,53	2,26	0,68	35,90	0,48	0,95	0,03
1,40–1,60	55,97	4,20	2,37	0,62	36,83	0,49	0,89	0,04
1,60–1,80	57,47	4,42	2,05	0,97	35,09	0,46	0,92	0,03
1,80–2,00	57,08	3,99	1,94	0,54	36,45	0,48	0,83	0,03
2,00–2,20	57,74	4,40	2,07	0,71	35,07	0,46	0,91	0,03
2,20–2,40	57,16	4,51	1,98	0,67	35,68	0,47	0,94	0,03
2,40–2,60	56,05	4,35	2,14	0,89	36,56	0,49	0,93	0,03
2,60–2,80	58,69	4,89	2,71	0,78	32,92	0,42	0,99	0,04
2,80–3,00	57,95	4,95	3,08	0,97	33,06	0,43	1,02	0,05
3,00–3,20	59,14	4,58	2,94	0,59	32,74	0,42	0,92	0,04
3,20–3,40	59,61	4,79	2,90	0,78	31,92	0,40	0,96	0,04
3,40–3,60	59,18	5,22	2,87	0,86	31,87	0,40	1,05	0,04
3,60–3,80	57,21	4,72	2,85	0,19	35,04	0,46	0,98	0,04
3,80–4,00	60,02	4,73	2,90	0,79	31,56	0,39	0,94	0,04
4,00–4,30	58,11	4,78	3,10	0,90	33,11	0,43	0,98	0,05



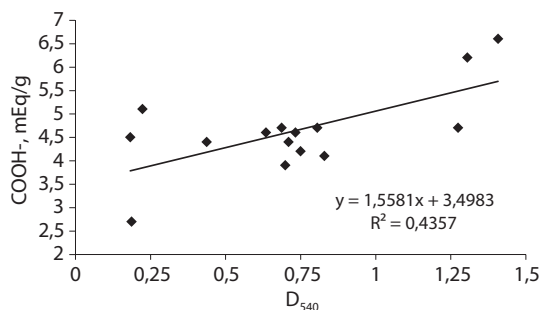
3.3. attēls. Van Krevelena grafiks, kura konstruēšanai izmantotas no 3 augstajiem purviem (Eipura (♦), Dzelve purva (▲), Dižpurva (×)) izdalīto humīnskābju (75 paraugi), kā arī kūdras veidojošo augu (■) un ogļu (●) HS elementsastāva attiecības H/C un O/C

Kvantitatīvi rezultāti par HS diāģenēzi ir iegūstami, salīdzinot kūdras, kūdras HS elementsastāvu ar kūdras vecumu (dziļums, kūdras sadalīšanās pakāpe, D_{540}) (3.2. attēls). H/C savstarpējā saistība ar purva profila dziļumu ir negatīva, kas raksturo HA dehidrogenizāciju. Tieši dehidrogenizācija līdz ar pieaugošu aromātiskumu un alifātisko savienojumu degradāciju ir nozīmīgi parametri kūdras HS raksturošanai.

Pasaulē norisinās diskusijas par siltumnīcefektu un tā sekām, kā arī cēloņiem, to skaitā mitrzemju lomu šajos procesos (Shotyk, 1988). Tas lielā mērā saistāms ar oglekļa apriti vidē un humusvielām kā vienu no galvenajiem komponentiem oglekļa biogeoķīmiskajā aprites ciklā (Stevenson et al., 1999; Klüpfel et al., 2014). Humīnskābju struktūras un elementsastāva analīze parāda, ka proporcionāli oglekļa daudzuma pieaugumam samazinās skābekļa un ūdeņraža daudzums, bet palielinās slāpekļa daudzums, pieaugot kūdras dziļumam un vecumam. Lai gan purvos notiek organiskā materiāla akumulācija, tomēr pētījuma rezultāti liecina par metāna un ogļskābās gāzes emisiju organiskās vielas transformācijas procesos (Yavitt et al., 1993; Page et al., 2004; Borgmark et al., 2005). Šo procesu rezultātā palielinās oglekļa daudzums, kas pamatā ir saistīts aromātisko struktūru sastāvā, kā arī attiecīgi citu elementu zudumam pieaug slāpekļa procentuālais daudzums un tā relatīvā attiecība ar oglekli (3.12. attēls).



3.4. attēls. Pāru korelācija karboksilgrupu koncentrācijas pieaugumam humīnskābēs pētītajos purvu profilos atkarībā no kūdras sadalīšanās pakāpes



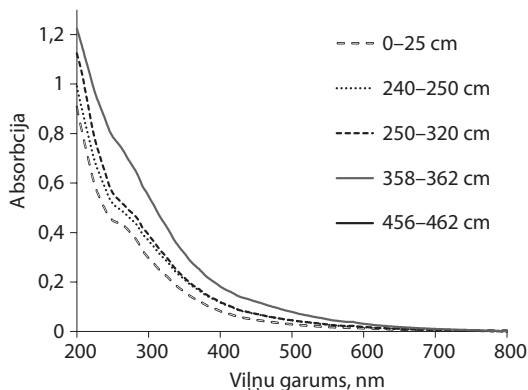
3.5. attēls. Pāru korelācija karboksilgrupu koncentrācijas pieaugumam Eipuru purvā atkarībā no kūdras humifikācijas pakāpes – D_{540}

Pāru korelācija starp kūdras un kūdras HS īpašībām norāda uz organiskā materiāla transformāciju humifikācijas gaitā, iezīmējot kūdras diaģenēzes nozīmību (3.4., 3.5. attēls). Pieaugot kūdras sadalīšanās pakāpei, ir novērojama HS struktūras dehidrogenizācija, kas saistāma ar to struktūras aromātiskuma pieaugumu. Jāatzīmē, ka augsta savstarpējā korelācija ar H/C ir gan kūdras sadalīšanās pakāpei, gan D_{540} , gan tās dziļumam un vecumam, jo arī šiem kūdras raksturojošiem parametriem piemīt augsta korelācija (3.3., 3.4. tabula).

Humificējoties kūdrai, notiek attiecīgo HS struktūras papildināšanās ar karboksilgrupām, ko apliecina arī FTIS rezultāti, kaut gan kopējais HS skābums samazinās, izņemot Eipuru purva 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: tā veidota no vaskulāriem augiem, kuru struktūrā esošie siringilskābes, kanēļskābes un vanilīna atvasinājumi esterificējas un demetoksilējas (skatīt 3.10. nodaļu “Kūdras humusvielu pirolīze – gāzes hromatogrāfija/masspektrometrija”).

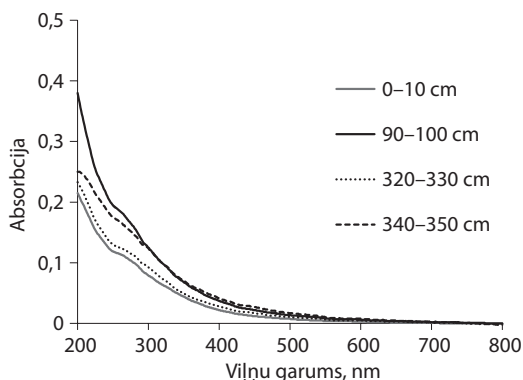
3.4. Kūdras humusvielu UV-Vis spektrometrija

Kūdras humīnskābju UV-Vis spektriem, pieaugot viļņu garumam, samazinās UV absorbcija (3.6., 3.7., 3.8. attēls). 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). UV starojuma absorbcija analizētajām kūdras humīnskābēm samazinās, pieaugot kūdras profila dziļumam, tas liecina par aromātisko struktūru pieaugumu HS struktūrā, bet, iespējams, arī par krāsainu polisaharīdu un ogļhidrātu konjugācijas produktu veidošanos. Šāds raksturs ir atkarīgs ne tikai no kūdras veidojošās veģetācijas, bet arī no humifikācijas procesiem, ietekmējot organisko materiālu. Purva apakšējos slāņos esošo kūdras bieži veido augstākie augi ar lielāku aromātisko struktūru (lignīna) (Tareq et al., 2004) daudzumu nekā sūnas – tas rada izteiktu plecu UV spektru reģionā (250–280 nm) un norāda uz materiāla aromātiskumu.

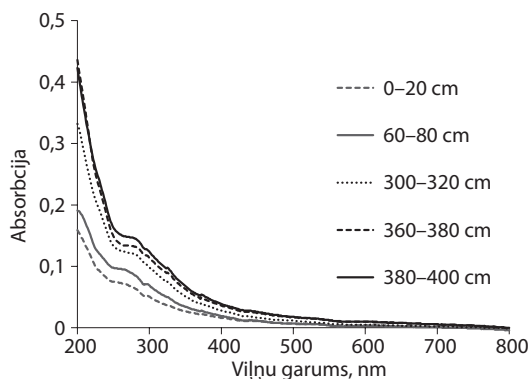


3.6. attēls. Eipuru purva kūdras humīnskābju UV-Vis spektri atkarībā no kūdras slāņa izvietojuma dziļuma purvā

Pētīto fulvoskābju šķīdumu absorbcija UV-Vis spektra daļā ir zemāka nekā humīnskābēm, tas norāda, ka HS struktūrā ir vairāk aromātisko savienojumu un augstāka šķīduma krāsainība, apliecinot šo organisko skābju atšķirības. Kaut gan fulvoskābju krāsainība un aromātiskums ir zemāks nekā humīnskābēm, tomēr absorbciju UV spektra reģionā var ietekmēt C-O saišu sorbcija, kas ietilpst karboksilgrupu sastāvā. Fulvoskābēs karboksilgrupu koncentrācija var būt pat divas līdz piecas reizes augstāka nekā humīnskābēs (Celi et al., 1997; Kretschmar et al., 2001).



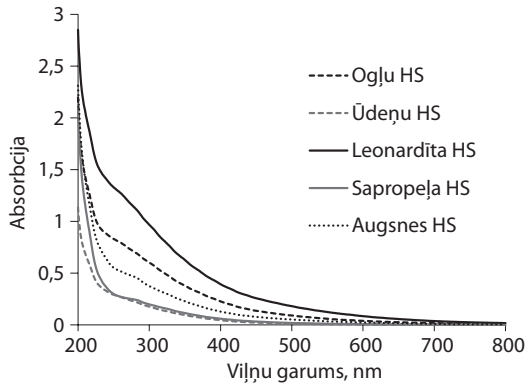
3.7. attēls. Dzelves purva kūdras humīnskābju UV-Vis spektri atkarībā no kūdras slāņa izvietojuma dziļuma purvā



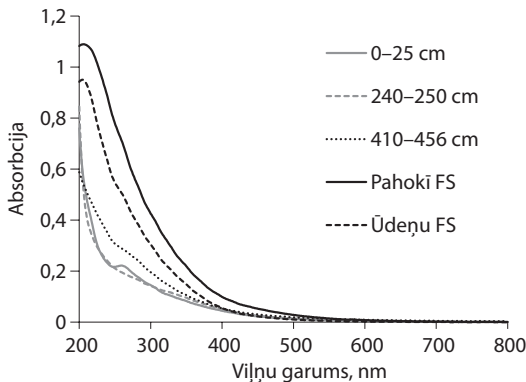
3.8. attēls. Dižpurva kūdras humīnskābju UV-Vis spektri atkarībā no kūdras slāņa izvietojuma dziļuma purvā

Eipura FS (FS 0-25) UV spektra maksimums reģionā 250–280 nm (3.10. attēls) parāda ne tikai aromātisko savienojumu klātbūtni to struktūrā, bet var norādīt uz izteiktu organiskā materiāla degradāciju un konjugētu struktūru veidošanos (Kumke et al., 2001). Purva virskārtā esošais organiskais materiāls ir tā veidošanās sākumstadijā ar lielu

daudzumu nestabilu savienojumu, kuru var ietekmēt dažādi procesi, to skaitā UV radiācija. Piemēram, pētījumi par ūdeņu HS apliecina, ka norisinās to struktūras izmaiņas fotokatalitiskās degradācijas laikā, to var attēlot ar specifiskās UV adsorbcijas (A_{254}) izmaiņām, tai samazinoties, kad ūdeņus eksponē ultravioletais starojums (Eggins et al., 1997).



3.9. attēls. Ogļu (*Aldrich*), augsnes (tipiskais podzols), sapropēja (Spīgu purvs), ūdeņu (Daugava) un leonardīta humīnskābju UV-Vis spektri



3.10. attēls. Eipura kūdras, Pahokī kūdras un ūdeņu (Suvanī upe) fulvoskābju UV-Vis spektri

No dažādām vidēm izdalīto HS UV-Vis spektru atšķirības (3.9. attēls) norāda uz izcelsmes organiskā materiāla sastāva nozīmību, veidojoties HV struktūrai, un šī materiāla iespējamo transformāciju. Augstāka UV absorbācija, kas norāda uz augstāku aromātiskumu, ir humīnskābēm, kas izdalītas no oglēm (*Aldrich*) un leonardīta, to apliecina ^{13}C KMR spektroskopijas rezultāti (3.15. tabula). UV spektrometrija apstiprina rezultātus, ko attēlo Van Krevelena grafiks (3.3. attēls), norādot, ka kūdras humīnskābes ir organiskā oglekļa transformācijas vidusposmā, salīdzinot ar purva augiem un humīnskābēm, kuras izdalītas no oglēm. Kūdras HS struktūrā ir augstāks alifātisko savienojumu

daudzums, savukārt no ogleņiem un augsnes izdalītajām HS ir augstāks aromātisko savienojumu daudzums. Šis 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). Tādās heterogēnas struktūras vielās kā HS un FS to molekulmasa var variēt plašās robežās, līdz ar to būtiski ietekmējot to molekulārās īpašības (Perminova et al., 2003). Piemēram, kūdras HS molekulmasa var mainīties robežās 17,0–22,4 kDa, augsnes HS – 16,0–20,4 kDa, ūdeņu HS – 5,2–8,6 kDa un augsnes FS – 9,0–13,9 kDa (Perminova et al., 2003), savukārt no Latvijas kūdras izdalīto HS molekulmasa variē no 30,6 kDa līdz 32,1 kDa, augsnes HS – 18,0–22,0 kDa, bet ūdeņu HS – 1,2 kDa. Šie rezultāti atspoguļo gan humusvielu izcelsmes organisko vielu sastāvu, gan arī humifikācijas procesu nozīmību organisko vielu transformācijas gaitā.

Tiek uzskatīts, ka zema E_4/E_6 attiecība raksturo HS ar augstu organiskā oglekļa savienojumu kondensācijas pakāpi, savukārt augstas šī parametra vērtības raksturo HS ar lielu daudzumu alifātisko savienojumu klātbūtni un nelielu daudzumu kondensēto aromātisko struktūru (Chin et al., 1997). Parasti E_4/E_6 attiecība ir lielāka vāji sadalītam (humificētam) materiālam ar augstu olbaltumvielu un ogļhidrātu saturu (Vieyra et al., 2009). Šī attiecība ir pretēji saistīta ar humīnskābju aromātiskuma pakāpi, daļiņu izmēru, molekulmasu un kopējo skābumu (Uyguner et al., 2004). Zemākas E_4/E_6 vērtības ir HS no zemākajiem kūdras slāņiem (3.9., 3.10., 3.11. tabula), apliecinot, ka to struktūru veidojošie uzbūves elementi ir ar augstu aromātisko savienojumu kondensācijas pakāpi, zemāku molekulmasu un kopējo skābumu, tajā pašā laikā kūdras profila augšējos slāņus raksturo augsts alifātisko savienojumu daudzums, dominējot polisaharīdiem (Zaccone et al., 2007). UV adsorbcijas attiecību E_4/E_6 un $E_{472/664}$ vērtībām ir augsta savstarpējās korelācijas pakāpe (3.12. tabula), kas raksturo organisko materiālu, kuram ir augsta kondensācijas un polimerizācijas pakāpe (Uyguner et al., 2005). Pētītajām kūdras HS zemāks aromātisko savienojumu daudzums ir relatīvi jaunākajām HS un FS, kas izdalītas no kūdras, kuru veidojuši sfagni, hipni un grīšļi.

UV spektru attiecībām $E_{270/400}$, $E_{280/472}$ un E_2/E_3 (3.9., 3.10., 3.11. tabula) ir augsta savstarpējā korelācija (3.12. tabula), un tiek uzskatīts, ka šīs sorbcijas attiecības var izmantot, lai raksturotu fenolu/hinonu degradāciju humīnskābju struktūrā (Uyguner et al., 2005) un proporciju starp lignīnu un organiskā materiāla daudzumu humifikācijas sākuma stadijā (Albrecht et al., 2011). Šiem parametriem ir augsta korelācija ar kūdras humifikācijas indeksu (D_{540}) un kūdras sadalīšanās pakāpi, apstiprinot rezultātus, kuri iegūti, izmantojot spektrālās attiecības E_4/E_6 un $E_{472/664}$. Šie rezultāti apliecina, ka augstāka aromātisko savienojumu kondensācijas pakāpe un humifikācijas indekss ir HS, kuras izdalītas no kūdras profila apakšējās daļas (katotelma), tajā pašā laikā parādot, ka kūdras profila augšējos slāņos ir proporcionāli lielāks materiāla daudzums humifikācijas sākuma stadijā.

Īpatnējā absorbcija A_{280} norāda uz humīnskābju struktūras aromātiskumu un ir inversti saistīta ar $E_{280/664}$, kas parāda attiecību starp organisko materiālu ar augstu humifikācijas pakāpi un materiālu, kas ir humifikācijas sākuma stadijā. Šie parametri nav tieši saistīti ar citiem aromātiskumu raksturojošiem parametriem (E_2/E_3 , E_4/E_6 , $E_{270/400}$), taču tiem ir vidēja korelācijas pakāpe ar kūdras humifikācijas indeksu un kūdras sadalīšanās pakāpi.

Kūdras humīnskābēm aprēķinātais koeficients $\Delta \log K$ variē no 0,55 līdz 1,09, kas nozīmē, ka tām ir zemāka humifikācijas pakāpe nekā augsnes humīnskābēm (Fong et al., 2006). Šim koeficientam ir augsta savstarpējā saistība ar noteiktajām UV spektru attiecībām (E_4/E_6 , $E_{472/664}$, $E_{270/400}$, $E_{280/472}$, E_2/E_3 , un $E_{280/664}$), izņemot īpatnējo absorbciju A_{280} (3.12. tabula). Literatūrā atzīmēts (Fong et al., 2006), ka šis parametrs nav izmantojams augsnes humīnskābju raksturošanai, taču iegūtie rezultāti liecina, ka kūdras HS raksturošanai šis ir optimāls parametrs, tajā skaitā pētītajiem kūdras profiliem, kuriem ir atšķirīgs humifikācijas indekss un kūdras sadalīšanās pakāpe variē robežās 10–60%. Koeficientam $\Delta \log K$ ir vidēja savstarpējā korelācija ar noteikto humifikācijas indeksu – D_{540} .

3.9. tabula

Eipuru purva kūdras humīnskābju sorbcijas attiecības UV-Vis spektros, īpatnējā absorbcija A_{280} un $\Delta \log K$

Humīnskābe	A_{280}	E_4/E_6	E_2/E_3	$E_{280/472}$	$E_{280/664}$	$E_{472/664}$	$E_{270/400}$	$\Delta \log K$
Eipurs HS 0,0–0,25	19,99	5,00	3,40	10,05	47,75	4,75	5,00	0,81
Eipurs HS 0,25–0,50	18,96	7,20	3,46	10,56	71,80	6,80	5,14	0,88
Eipurs HS 0,50–0,70	20,16	5,86	3,34	9,67	53,86	5,57	4,80	0,85
Eipurs HS 0,70–1,20	18,67	6,28	3,10	8,73	51,14	5,86	4,38	0,83
Eipurs HS 1,20–1,35	16,74	6,86	2,96	7,62	49,00	6,43	4,08	0,78
Eipurs HS 1,35–1,70	28,22	6,23	2,84	6,97	40,77	5,85	3,81	0,79
Eipurs HS 1,70–1,87	28,64	6,58	2,86	7,03	40,54	5,77	3,88	0,78
Eipurs HS 1,87–2,20	25,16	5,92	2,83	7,00	39,08	5,58	3,78	0,77
Eipurs HS 2,20–2,30	26,20	6,36	2,86	7,38	44,27	6,00	3,85	0,80
Eipurs HS 2,30–2,40	25,35	6,40	2,92	7,59	46,30	6,10	4,00	0,81
Eipurs HS 2,40–2,50	24,17	6,77	2,94	7,62	49,11	6,44	4,00	0,81
Eipurs HS 2,50–3,20	24,23	6,20	3,09	8,12	47,10	5,80	4,18	0,80
Eipurs HS 3,20–3,58	29,48	8,00	3,09	7,45	55,90	7,50	4,14	0,82
Eipurs HS 3,58–3,62	36,18	6,69	2,96	6,51	41,12	6,31	3,86	0,77
Eipurs HS 3,62–4,10	29,95	7,22	3,05	8,77	59,44	6,78	4,31	0,86
Eipurs HS 4,10–4,56	28,22	6,55	3,08	9,27	56,67	6,11	4,34	0,85
Eipurs HS 4,56–4,62	24,45	7,20	2,76	7,55	50,60	6,70	3,78	0,88

Dižpurva un Dzelves purva kūdras humīnskābju sorbcijas UV-Vis spektru attiecību izpēte parāda, ka HS struktūru ietekmē ne tikai organiskā materiāla humifikācijas pakāpe. To var novērot Dzelves purva profilā 1,5–2,5 m dziļumā, kur ir augstākas E_4/E_6 , $E_{280/472}$, $E_{472/664}$, $E_{280/664}$ un $\Delta \log K$ vērtības, bet zemāka īpatnējā adsorbcija A_{280} (3.10. tabula). Šajā dziļumā ir zemāka kūdras sadalīšanās pakāpe, aromātiskums un karboksilgrupu koncentrācija, bet augstāka fenolu hidroksilgrupu koncentrācija, kas ir netipiski, jo, pieaugot purva dziļumam, samazinās fenolu hidroksilgrupu un palielinās karboksilgrupu koncentrācija. Karboksilgrupu koncentrācijas samazinājums varētu būt izskaidrojams ar ļoti intensīvu kūdras pieaugumu pagātnē (apmēram 4–5 mm gadā) un relatīvi zemo kūdras sadalīšanās pakāpi (10%) minētajā kūdras profila dziļumā (Purmalis et al., 2013). Tā kā ^{13}C KMR spektroskopijas rezultāti parāda, ka karboksilgrupu veidošanās norisinās organisko vielu

transformācijas sākuma stadijā purva augšējos slāņos, tad šo funkcionālo grupu zemā koncentrācija līdz ar zemo kūdras sadalīšanās pakāpi un augsto kūdras pieauguma ātrumu liecina, ka organiskais materiāls vēl aizvien ir humificēšanās sākuma stadijā.

3.10. tabula

**Dzelves purva kūdras huminskābju sorbcijas attiecības UV-Vis spektros,
īpatnējā absorbcija A_{280} un $\Delta\log K$**

Huminskābe	A_{280}	E_4/E_6	E_2/E_3	$E_{280/472}$	$E_{280/664}$	$E_{472/664}$	$E_{270/400}$	$\Delta\log K$
Dzelve HS 0,0–0,10	10,68	10,00	3,31	10,00	100,11	10,00	4,91	0,87
Dzelve HS 0,10–0,20	14,52	12,00	3,36	10,36	114,01	11,00	4,77	0,94
Dzelve HS 0,20–0,30	16,62	8,00	3,08	8,53	64,47	7,50	4,28	0,81
Dzelve HS 0,30–0,40	20,87	10,00	3,39	9,63	74,55	7,67	4,81	0,92
Dzelve HS 0,40–0,50	15,76	4,00	2,76	6,21	50,13	3,80	3,57	0,64
Dzelve HS 0,50–0,60	20,22	8,50	3,35	9,87	79,00	8,00	4,75	0,95
Dzelve HS 0,60–0,70	15,47	14,00	3,39	9,85	128,05	13,00	4,79	0,99
Dzelve HS 0,70–0,80	17,23	7,00	3,35	9,77	63,81	6,50	4,72	0,86
Dzelve HS 0,80–0,90	19,03	8,00	3,43	9,60	72,33	7,50	4,73	0,82
Dzelve HS 0,90–1,00	21,20	6,30	3,42	8,78	40,21	4,50	4,65	0,79
Dzelve HS 1,00–1,10	21,78	7,30	3,22	7,95	56,67	7,00	4,18	0,86
Dzelve HS 1,10–1,20	19,16	4,50	3,38	8,35	36,75	4,25	4,22	0,79
Dzelve HS 1,20–1,30	19,84	5,00	3,17	7,74	37,11	4,75	4,21	0,73
Dzelve HS 1,30–1,40	19,81	6,30	3,20	8,11	49,38	6,00	4,24	0,79
Dzelve HS 1,40–1,50	21,42	4,20	3,12	7,74	29,41	3,80	4,07	0,75
Dzelve HS 1,50–1,60	15,00	12,00	3,21	9,36	103,09	11,00	4,44	1,10
Dzelve HS 1,60–1,70	13,56	10,00	3,39	10,44	94,34	9,00	4,81	1,02
Dzelve HS 1,70–1,80	12,25	8,00	3,50	12,57	88,87	7,00	5,00	0,98
Dzelve HS 1,80–1,90	14,01	10,00	3,32	10,56	95,24	9,00	4,63	1,04
Dzelve HS 1,90–2,00	12,49	9,00	3,31	11,12	89,36	8,00	4,8	1,00
Dzelve HS 2,00–2,10	13,84	6,00	3,22	9,18	50,01	5,50	4,54	0,78
Dzelve HS 2,10–2,20	14,48	11,00	3,38	10,40	104,11	10,00	4,66	1,08
Dzelve HS 2,20–2,30	13,27	9,00	3,63	11,87	95,22	8,00	5,20	1,00
Dzelve HS 2,30–2,40	15,29	11,00	3,48	10,90	109,06	10,00	4,87	0,90
Dzelve HS 2,40–2,50	15,51	4,70	3,10	8,46	37,31	4,33	4,21	0,75
Dzelve HS 2,50–2,60	14,21	6,00	3,24	9,27	51,14	5,50	4,58	0,78
Dzelve HS 2,60–2,70	12,82	5,50	3,3	9,30	47,02	5,00	4,54	0,74
Dzelve HS 2,70–2,80	12,26	5,50	3,25	8,80	44,83	5,00	4,57	0,85
Dzelve HS 2,80–2,90	24,87	4,20	3,05	7,87	30,79	3,83	4,06	0,78
Dzelve HS 2,90–3,00	22,74	4,00	2,98	7,50	28,66	3,67	4,02	0,74
Dzelve HS 3,00–3,10	23,16	3,00	2,95	6,72	19,05	2,78	3,83	0,59
Dzelve HS 3,10–3,20	22,96	3,40	2,94	7,32	23,23	3,14	3,91	0,69
Dzelve HS 3,20–3,30	15,84	5,00	3,17	8,62	37,45	4,33	4,25	0,75
Dzelve HS 3,30–3,40	16,72	5,00	3,13	8,50	40,13	4,67	4,34	0,76
Dzelve HS 3,40–3,50	21,71	5,70	2,97	6,64	37,15	5,50	3,83	0,71

3.11. tabula

**Dižpurva kūdras huminskābju sorbcijas attiecības UV-Vis spektros,
īpatnējā absorbcija A_{280} un $\Delta\log K$**

Huminskābe	A_{280}	E_4/E_6	E_2/E_3	$E_{280/472}$	$E_{280/664}$	$E_{472/664}$	$E_{270/400}$	$\Delta\log K$
Dižpurvs HS 0,0–0,20	9,05	3,00	3,26	8,00	21,01	2,67	4,38	0,60
Dižpurvs HS 0,20–0,40	11,63	6,00	2,97	8,09	44,12	5,50	4,13	0,76
Dižpurvs HS 0,60–0,80	11,79	4,50	3,38	10,62	42,54	4,00	4,84	0,80
Dižpurvs HS 0,80–1,00	17,34	5,00	2,96	6,89	32,75	4,75	4,03	0,64
Dižpurvs HS 1,00–1,20	17,10	4,75	2,96	7,06	31,75	4,50	4,00	0,69
Dižpurvs HS 1,20–1,40	19,39	4,60	2,72	6,23	27,49	4,40	3,51	0,66
Dižpurvs HS 1,40–1,60	21,69	4,50	2,75	6,20	25,83	4,17	3,54	0,66
Dižpurvs HS 1,60–1,80	19,54	6,33	2,98	7,56	45,33	6,00	4,03	0,71
Dižpurvs HS 1,80–2,00	21,40	10,00	3,04	7,89	75,06	9,50	4,21	0,80
Dižpurvs HS 2,00–2,20	19,78	4,00	2,74	5,96	22,83	3,83	3,43	0,62
Dižpurvs HS 2,20–2,40	20,72	3,86	2,67	5,80	20,71	3,57	3,40	0,57
Dižpurvs HS 2,40–2,60	19,20	3,25	2,63	5,48	17,13	3,12	3,35	0,55
Dižpurvs HS 2,60–2,80	19,52	3,28	2,78	6,05	19,25	3,14	3,56	0,59
Dižpurvs HS 2,80–3,00	17,24	7,00	3,31	9,15	59,57	6,50	4,50	0,75
Dižpurvs HS 3,00–3,20	17,59	5,00	3,17	8,50	39,67	4,67	4,39	0,75
Dižpurvs HS 3,20–3,40	16,99	4,33	3,23	9,50	38,19	4,00	4,42	0,72
Dižpurvs HS 3,40–3,60	15,98	4,33	3,05	9,00	36,03	4,00	4,19	0,72
Dižpurvs HS 3,60–3,80	18,88	3,14	2,92	6,60	18,86	2,86	3,72	0,56
Dižpurvs HS 3,80–4,00	21,76	3,28	2,96	6,90	20,71	3,00	3,79	0,59
Dižpurvs HS 4,00–4,30	19,61	3,12	2,77	5,87	16,87	2,87	3,41	0,57

3.12. tabula

**Pētīto kūdras huminskābju korelācija ar UV-Vis spektru sorbcijas attiecībām
(E_4/E_6 , $E_{472/664}$, $E_{270/400}$, $E_{280/472}$, E_2/E_3 , $E_{280/664}$ īpatnējo absorbciju A_{280} un $\Delta\log K$),
kūdras sadalīšanās pakāpi un humifikācijas indeksu – D_{540}**

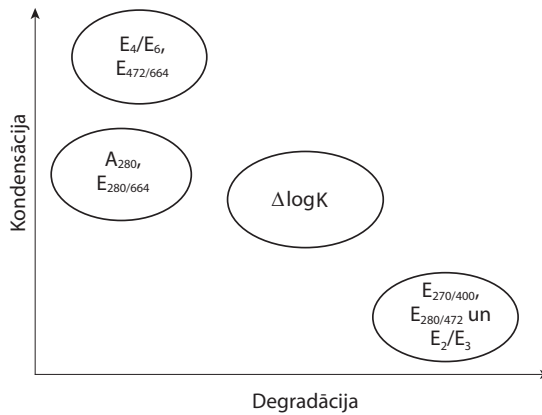
	A_{280}	E_4/E_6	E_2/E_3	$E_{280/472}$	$E_{280/664}$	$E_{472/664}$	$E_{270/400}$
Sadalīšanās pakāpe, %	0,38	0,01	0,30	0,29	0,08	-	
D_{540}	0,39	0,30	0,26	0,14	-	0,28	
$\Delta\log K$	0,03	0,74	0,46	0,64	0,77	0,71	0,55
$E_{270/400}$	0,22	0,37	0,92	0,91	0,53	0,33	
$E_{472/664}$	0,03	0,98	0,26	0,36	0,91		
$E_{280/664}$	0,11	0,91	0,45	0,59			
$E_{280/472}$	0,25	0,39	0,83				
E_2/E_3	0,22	0,30					
E_4/E_6	0,03						

Būtiskuma līmenis $p = 0,05$.

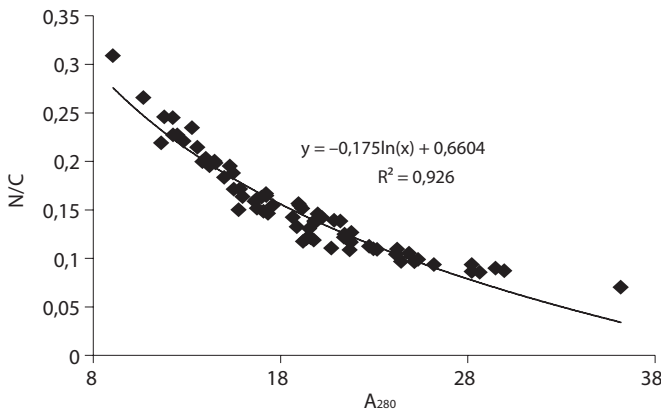
Izceltās vērtības ir ar augstu savstarpējo korelāciju.

Dižpurva kūdras profilā 2,0–2,8 m dziļumā tika novērotas zemākas E_4/E_6 , E_2/E_3 , $E_{270/400}$, $E_{280/472}$, $E_{472/664}$, $E_{280/664}$ un $\Delta\log K$ vērtības, nemainoties īpatnējai absorbcijai A_{280} (3.11. tabula). Tika novērots karboksilgrupu koncentrācijas pieaugums, kas ir saistīts ar kūdras sadalīšanās pakāpes pieaugumu, tāpēc būtu sagaidāms īpatnējās absorbcijas A_{280} pieaugums un fenolu hidroksilgrupu koncentrācijas samazinājums. Ņemot vērā šīs īpatnības, samazinātu aromātiskumu šajā purva profila apgabalā varētu ietekmēt kūdras veidojošā veģetācija – sfagni un grīši, jo šajos augos ir zemāks aromātisko savienojumu daudzums.

Aprēķinātās absorbcijas intensitāšu attiecības UV-Vis spektros var sagrupēt pēc to spējas attēlot humīnskābju funkcionalitāti (3.11. 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.



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



3.12. attēls. Korelācija starp kūdras humusvielu īpatnējo absorbciju A_{280} un N/C attiecību

Bez UV-Vis spektru attiecību sagrupēšanas to funkcionālajā raksturojumā būtiska iezīme ir to vājā savstarpējā saistība ar ^{13}C KMR spektroskopijas rezultātiem. Šādas atziņas zinātniskajā literatūrā izteikuši vairāki pētnieki (Chen et al., 1977; Chen et al., 2002), raksturojot, ka E_4/E_6 nav tieši saistīts ar relatīvu aromātisko savienojumu kondensācijas pakāpi, bet gan ar daļiņu un molekulu izmēriem, ar brīvo radikāļu koncentrāciju, skābekļa un oglekļa saturu, karboksilgrupu koncentrāciju un kopējo skābumu.

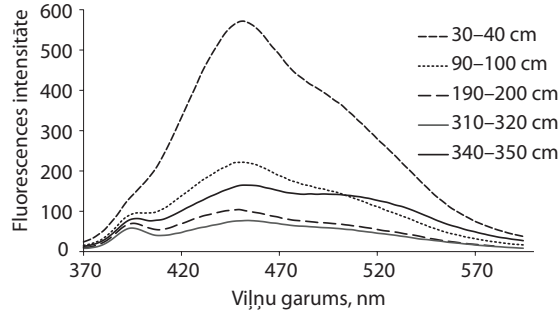
Ļoti izteikta savstarpējā saistība ir HS īpatnējai absorbcijai A_{280} un N/C attiecībai (3.12. attēls) (Kalbitz et al., 1999; Kalbitz et al., 2000). Šī saistība raksturo humifikācijas pakāpi, jo, sadaloties kūdrai (pieaugot sadalīšanās pakāpei), norisinās oglekļa struktūru transformācija un relatīva bagātināšanās ar slāpekli. Lai gan purvos notiek organiskā materiāla akumulācija, tomēr pētījuma rezultāti liecina par metāna un ogļskābās gāzes emisiju organiskās vielas transformācijas procesos. Šo procesu rezultātā palielinās oglekļa daudzums, kas pamatā ir saistīts aromātisko struktūru sastāvā, kā arī attiecīgi citu elementu zudumam pieaug slāpekļa procentuālais daudzums un tā relatīvā attiecība ar oglekli.

3.5. Kūdras humusvielu fluorescences spektroskopija

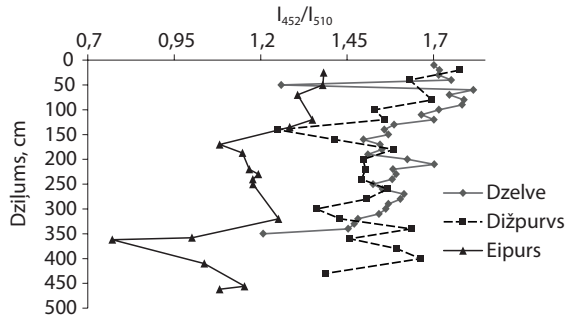
Pētīto kūdras HS emisijas spektrus raksturo emisijas signāla maksimums ap 440–460 nm ar spektra plecu pie 510–520 nm (3.13. attēls), līdzīgi kā citu pētnieku pētīto purva profilu HS (Cocozza et al., 2003; Šire, 2010). Izteiktāks spektra plecs pie 510–520 nm novērojams purva profila zemākajiem slāņiem, tas saistāms ne vien ar atšķirīgu purva tipu un organiskā materiāla sadalīšanās pakāpi, bet arī ar lignīna atvasinājumu (flavonu un flavonoīdu) klātbūtni un materiāla kondensācijas pakāpi (Senesi et al., 1991; Chen et al., 2003). Kūdras ekstraktu fluorescences emisijas spektrs maksimālā intensitāte novērojama ap 440 nm, raksturojot augstu ogļhidrātu saturu, bet kūdras HS raksturīgāka ir intensitāte ap 450 nm, kas raksturo polifenolus (Chen et al., 2003). Atšķirībā no emisijas spektru pleca līdzības, galvenā emisijas signāla novietojums pētīto kūdras profilu HS nedaudz atšķiras. Eipura kūdras profilā spektra maksimums nobīdās uz augstāku viļņa garumu no 454 nm uz 461 nm, palielinoties purva profila dziļumam, taču vidēji purva profilā maksimālā signāla intensitāte ir pie 457 nm, savukārt Dzelves purva profilam spektra maksimums nobīdās no 448 nm līdz 454 nm, vidēji intensitātei svārstoties ap 452 nm. Tas ir izskaidrojams ar materiāla humificēšanos un HS aromātiskuma/alifātiskuma izmaiņām, pieaugot purva profila dziļumam, kā arī atšķirībām starp purviem (3.1. attēls). Dižpurva profilā līdz 1,4 m dziļumam dominē emisijas signāls pie 450 nm, bet purva profila pārējai daļai raksturīgs spektra maksimums pie 442 nm. To var radīt atšķirīgais purva botānisks sastāvs zemāk novietotajos kūdras slāņos, kuros dominē grīšļi, kā arī relatīvi biezs akrotelms, ilgāku laika posmu nodrošinot materiālu aerobo degradāciju. Tas varētu liecināt par vienkāršākas uzbūves organiskajām molekulām, limitētu polikondensāciju anaerobajā profila daļā un zemu konjugētu hromoforu saturu (Senesi et al., 1991; Cocozza et al., 2003). 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.

Pieaugot dziļumam purva profilā, novērojama fluorescences intensitātes samazināšanās, kas liecina par molekulu izmēru samazināšanos, taču atšķirīga tendence ir

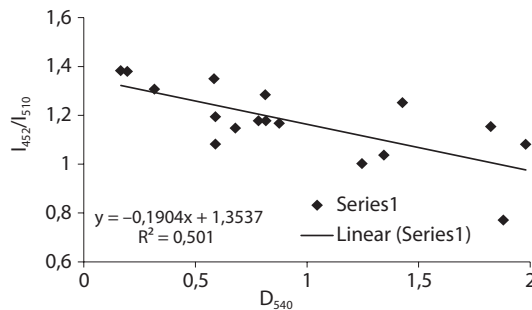
humusvielām, kuras izdalītas no purva pamatnes, kur, iespējams, no vienas puses, HS veido lielākus molekulārus agregātus (Šīre, 2010), bet, no otras puses, humificētam materiālam ir vairāk hromoforo grupu, kas rada intensīvāku HV šķīdumu krāsainību, kura paaugstina fluorescences intensitāti.



3.13. attēls. Fluorescences emisijas spektri Dzelve purva profila huminskābēm (ierosināšana – 350 nm)

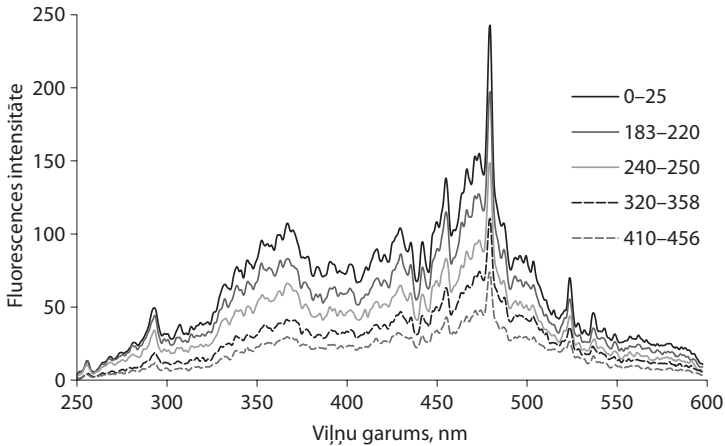


3.14. attēls. Fluorescences intensitātes attiecība I_{452}/I_{510} pētīto kūdras profila huminskābēm

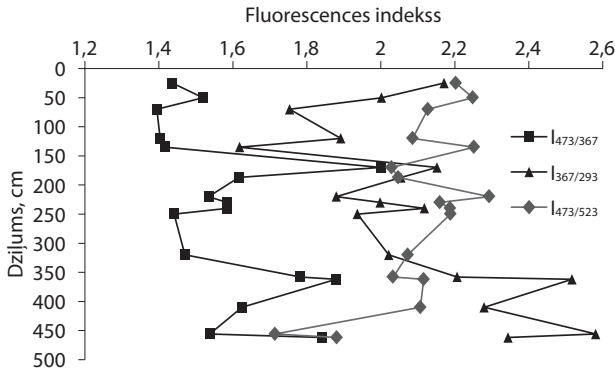


3.15. attēls. Fluorescences intensitātes attiecības I_{452}/I_{510} salīdzinājums ar humifikācijas indeksu D_{540} Eipuru purvā

Pētītā fluorescences intensitātes attiecība I_{452}/I_{510} kūdras profilu humīnskābēm raksturo organiskā materiāla humifikācijas pakāpi (Milori et al., 2002) (3.14. attēls). Tā savstarpējā korelācija ar humifikācijas pakāpi D_{540} raksturojama (3.15. attēls) kā augsta un ir pretēji vērsta I_{452}/I_{510} . Izteikti zema attiecība I_{452}/I_{510} ir novērojama HS ar augstāku aromātiskumu, tai skaitā Dzelves purva profila HS, kas izdalītas no 30–40 cm dziļuma.



3.16. attēls. Sinchronās skenēšanas ierosināšanas fluorescences spektri Eipuru purva profila humīnskābēm ($\Delta\lambda = 18$ nm)



3.17. attēls. Eipuru purva profila humīnskābju sinchronās skenēšanas spektru fluorescences intensitātes attiecības

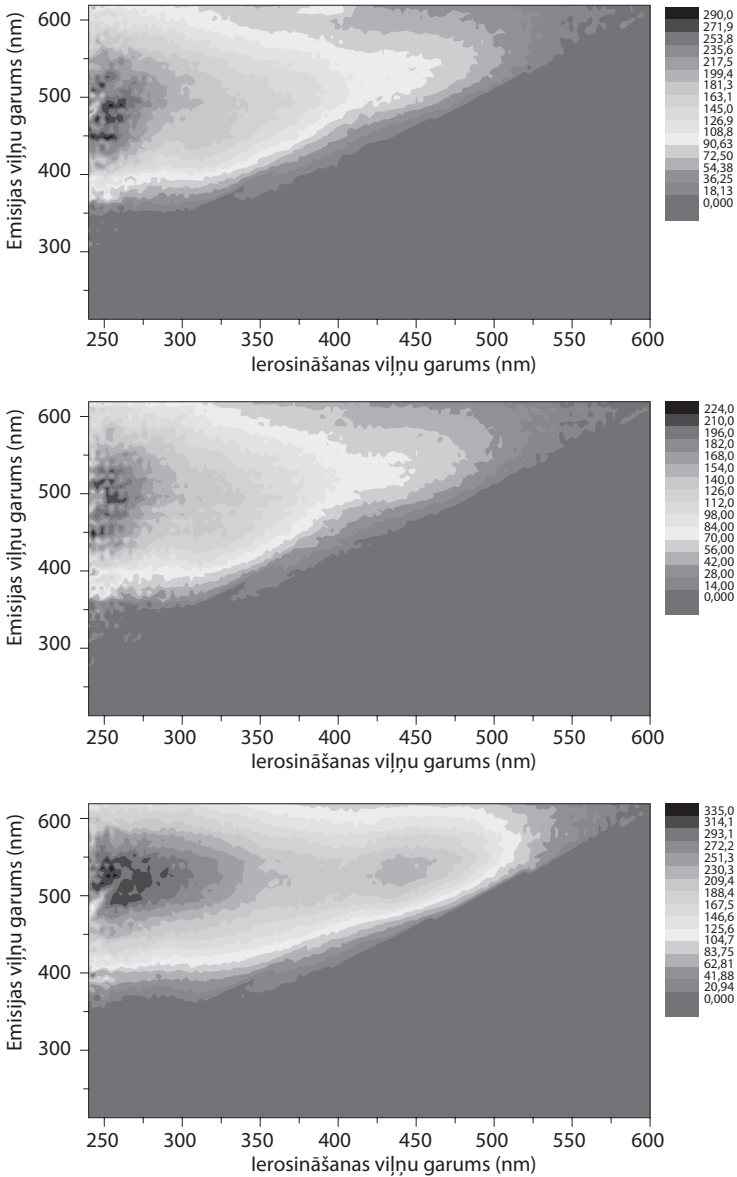
Sinchronās skenēšanas ierosināšanas fluorescences spektri ir strukturēti un sniedz iespēju raksturot un klasificēt HS struktūras elementus (3.16. attēls) (Chen et al., 2003; Cilenti et al., 2005). Pētīto kūdras HS spektros novērojami vairāki dominējoši spektra apgabali un signāli. Intensitāte spektra reģionā 270–300 nm raksturo aromātiskās

aminoskābes, kas saistītas ar proteīniem un to fragmentiem (Ferrari et al., 1995; Costa et al., 2011), visaugstākais daudzums ir purva profila augšējās slāņos. Spektra reģionā 320–380 nm novērojamas HS struktūras sastāvdaļas un savienojumi, kuri satur triptofānu vai to atvasinājumu kondensētus gredzenus (Ferrari et al., 1995; Costa et al., 2011), kā arī poliaromātiskas struktūras un to atvasinājumus (Peuravori et al., 2002). Spektra apgabals 420–480 nm raksturo HS (Ferrari et al., 1995; Costa et al., 2011) un to struktūras aromātiskumu (Peuravori et al., 2002), kurā ir izšķirami vairāki atsevišķi signāli vai spektra daļas, taču šo signālu savstarpējā attiecība neuzrāda nekādas izmaiņas purva profilā. Atšķirībā no augšņu HS, kūdras HS nav raksturīgu signālu pie garāka viļņu garuma (489 nm), kā arī lignīnam raksturīgu piķu (Chen et al., 2003). Purvos esošajā ūdenī un kūdrā ir identificējami ogļhidrāti (Cocozza et al., 2003), taču kūdras HS struktūrā tie ir relatīvi niecīgā apjomā.

Pētītajām kūdras HS tika izmantotas šādas sinhronās skenēšanas fluorescences spektru intensitātes attiecības: $I_{367/293}$, $I_{473/367}$, $I_{473/523}$ (3.17. attēls), kas raksturo relatīvās proporcijas mainību starp proteīniem, aminoskābēm un aromātiskajām struktūrām; kondensētām struktūrām un poliaromātiskajiem savienojumiem, kā arī relatīvo attiecību starp poliaromātiskajiem savienojumiem un heterocikliskiem savienojumiem. $I_{473/367}$ demonstrē augstu savstarpējo korelāciju ($R^2 = 0,49$) ar kūdras sadalīšanās pakāpi, $I_{367/293}$ ($R^2 = 0,47$) ar D_{540} , tajā pašā laikā $I_{473/523}$ demonstrē vienlīdz labu savstarpējo korelāciju ($R^2 = 0,50$ un $R^2 = 0,51$) ar HS struktūrā esošo alifātisko un aromātisko struktūru daudzumu un to mainību.

Dzelves purva profila HS 3D fluorescences spektru α ($\lambda_{\text{ier}}/\lambda_{\text{em}} = 240\text{--}275/440\text{--}535$ nm) piķis ir relatīvi līdzīgs (3.18. 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). Turklāt šis HS signāls atrodas pie garāka emisijas viļņu garuma, nekā norādīts literatūrā (Duarte et al., 2004; Richard et al., 2009), tas raksturo aromātiskās aminoskābes, fenolu savienojumus, proteīnus (triptofānu u. c.) un liecina par potenciāli citiem savienojumiem, kas nosaka signāla veidošanos atšķirībā no literatūrā izmantotajiem modeļsavienojumiem. Līdzīgas šī signāla mainības tendences, taču mazāka savstarpējā korelācija ar fenoliem, aromātiskajiem ēteriem un amīniem ir Eipuru purva un Dižpurva profilu HS, turklāt šim signālam ir novērojama augstāka saistība ar aromātiskumu nekā alifātiskumu. Savukārt β ($\lambda_{\text{ier}}/\lambda_{\text{em}} = 330/440\text{--}450$ nm) piķis ar relatīvi augstu korelāciju ($R^2 = 0,5427$) raksturo ogļhidrātu saturu HS un nav novērojams tikai Dzelves purva pamatnes, augsnes un leonardīta HS. Eipuru purva un Dižpurva profilu zemāk novietoto slāņu HS β piķi 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 piķis daļēji atspoguļo ogļhidrātu klātbūtni HS struktūrā, kas saistīta ar heteroatomiem (slāpekļa un skābekļa) ciklisko polisaharīdu sastāvā (Zacccone et al., 2011).

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 ($\lambda_{\text{ier}}/\lambda_{\text{em}} = 430\text{--}460/505\text{--}545$ nm) piķis, kura saistība ar aromātiskumu ir neizteiksmīga, bet kurš 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 izmaiņu.



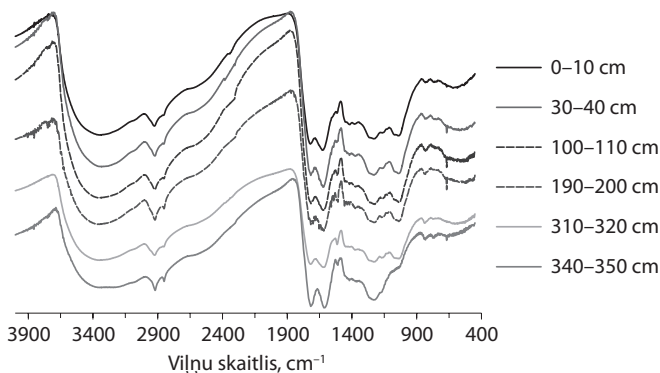
3.18. attēls. Fluorescences 3D spektri no Dzelves purva griezuma (0,3–0,4 m; 3,1–3,2 m; 3,4–3,5 m) izdalītajām humīnskābēm

Atsevišķos purva profila slāņos (Dzelves purva augšējos slāņos; Eipurā 0–0,25 m un 2,3–2,4 m; Dižpurvā 1,4–2,4 m), kurus veido relatīvi jauna augstā tipa kūdra, kas veidojusies no sfagniem un ar relatīvi zemu sadalīšanās pakāpi, ir novērojama D ($\lambda_{ier}/\lambda_{em} = 375\text{--}400/600\text{--}610\text{ nm}$) pīķa daļa (netika analizēti augstāki emisijas viļņu garumi). Pētījumos

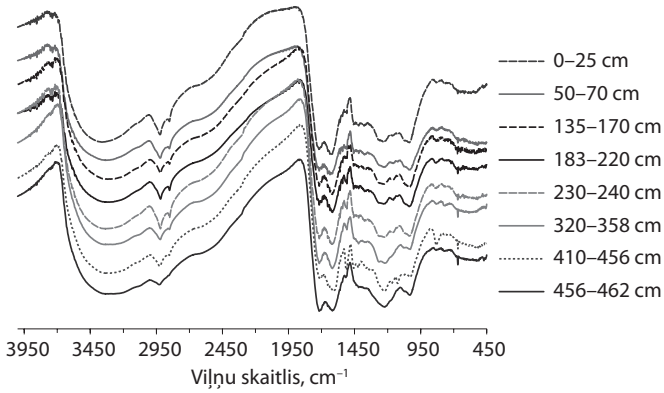
par kompostēšanos un organiskā materiāla transformāciju (Richard et al., 2009) ir novērojams maksimums $\lambda_{ier}/\lambda_{em} = 420/660$ nm, kas raksturīgs hlorofilam, taču raksturotā piķa ierosināšanas enerģija ir zemāka, kā arī hlorofila degradācija norisinās daudz straujāk. Purvos pastāv gan aerobā, gan anaerobā degradācija, un tās ilgums ir ievērojami lielāks nekā kompostēšanās gaitā. Pētītajiem HS strukturālajiem parametriem nav tiešas saistības ar šo ierosināšanas/emisijas matricas piķi, taču varētu būt saistība ar mikrobiālu izcelsmi un to specifisko metabolītu klātbūtni organiskajā materiālā.

3.6. Kūdras humusvielu Furjē transformācijas infrasarkanā spektrometrija

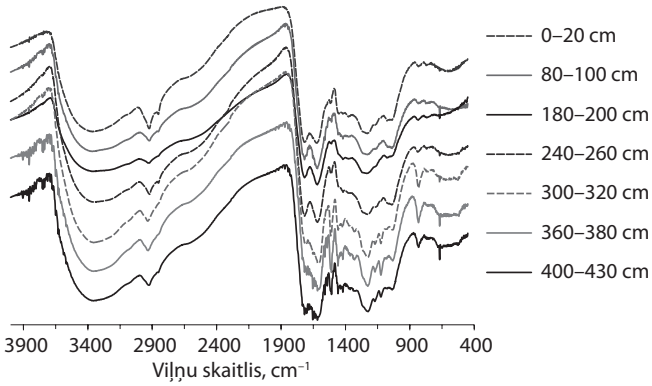
Pētīto HS FTIS spektri ir līdzīgi pēc to absorbcijas līniju novietojuma. Absorbcijas intensitātes atšķirības ir novērojamas relatīvās intensitātes izmaiņās atsevišķām absorbcijas līnijām, kas ir atkarīgs no parauga izcelsmes un tā struktūras. Analizētos kūdras HS FTIS spektrus var iedalīt spektra reģionos, līdzīgi kā citas izcelsmes HS, pēc to sniegtās informācijas par nozīmīgu funkcionālo grupu klātbūtni. Spektra reģionā $3600\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ ir novērojama plata absorbcijas josla, kura ir tipiska ne tikai dažādās izcelsmes HS, bet arī minerālu klātbūnei un norāda uz -OH grupu daudzumu analizētajā paraugā. Šo grupu avots ir ogļhidrāti, karbonskābes, fenoli un aromātiskie spirti. Sorbcija pie viļņu garuma 2920 cm^{-1} un $2860\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ raksturīga alifātiskajiem savienojumiem – metilgrupām, metilēngrupām un metoksilgrupām ($\text{CH}_3\text{-}$ un $\text{CH}_2\text{-}$). Salīdzinot ar kūdras HS, augšņu HS FTIS spektros novērojams, ka metilēngrupas $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$ atrodas salīdzinoši īsas virknes alkānu sastāvā ($n < 4$) (3.19., 3.20., 3.21., 3.22. attēls). HS, kūdras un augu FTIS spektros novērojamie alifātiskie savienojumi un -OH grupas apliecina izcelsmes organiskā materiāla nozīmību, jo kūdras veidojošo augu sastāvā esošās -OH, metilēngrupas, metilgrupas un metoksilgrupas 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 HS, kas izdalītas no citām vidēm (Abbt-Braun et al., 2004), var novērot, ka ūdeņu HS un FS ir izteikti augsts -OH grupu saturs, bet ļoti maz metilgrupu, metilēngrupu un metoksilgrupu.



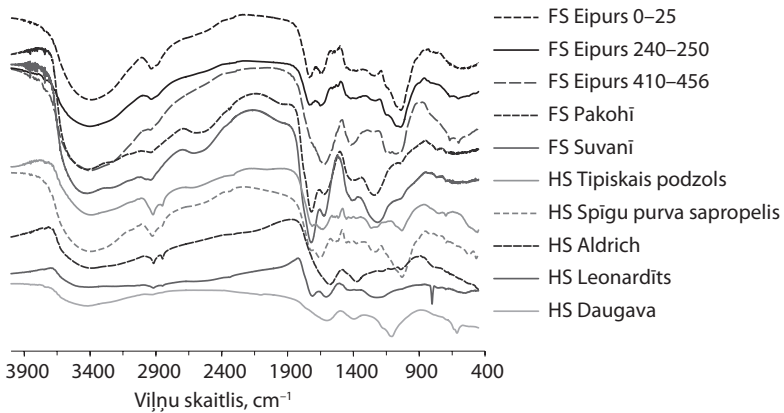
3.19. attēls. Dzelves purva humīnskābju Furjē transformācijas infrasarkanie spektri



3.20. attēls. Eipuru purva humīnskābju Furjē transformācijas infrasarkanie spektri



3.21. attēls. Dižpurva humīnskābju Furjē transformācijas infrasarkanie spektri

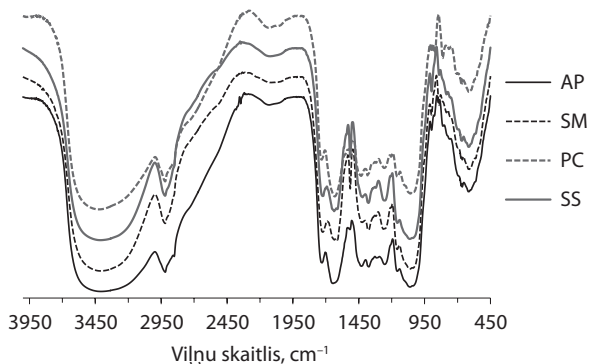


3.22. attēls. No dažādiem avotiem (augšnes, kūdras, oglēm, sapropēļa, leonardīta, ūdens) izdalīto humīnskābju un fulvoskābju Furjē transformācijas infrasarkanie spektri

Karbonilgrupas (C=O saites) karboksilgrupās, aldehīdos, ketonos un esteros raksturo intensīvas absorbcijas līnijas reģionā ap 1700 cm^{-1} ($1735\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$). Sorbcijas intensitāte ir atkarīga no organiskā materiāla konjugācijas pakāpes, funkcionālo grupu klātbūtnes un ūdeņraža saitēm. 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 krokvācelīte (*Aulacomnium palustre*) sastāvā var identificēt nelielu daudzumu aromātisko esteru, ketonu un aldehīdu. Rezultātā visu pētīto purva profila virsējo slāņu (tos veido fuskuma sfagni un spilves) (3.19., 3.20., 3.21. attēls) kūdrā un tās HS ir raksturīgs augsts karbonilgrupu daudzums, bet profilu dziļākajos slāņos to alifātiskie savienojumi ir degradējušies un ir identificējams aromātiskuma pieaugums. Šāda alifātiskuma/aromātiskuma mainība tika novērota, arī izmantojot ^{13}C KMR spektroskopiju. Nozīmīga loma Eipura profila apgabalā 2,5–3,6 m ir koku klātbūtnei (pamatā priedes) kūdras sastāvā, kas izpaužas kā paaugstināts karbonskābju saturs kūdrā un daļēji arī humīnskābēs.

Spektra reģionā $1690\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ ir novērojama amīdu klātbūtne ($1650\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ un $1550\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$). Reģions $1625\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$ atbilst aromātisko C=C absorbcijai ketonos, karbonilgrupās un hinonu grupās. Pētītā kūdra un kūdras HS ir relatīvi līdzīgas savā starpā ar tendenci palielināties šai absorbcijas joslai, pieaugot purva profila dziļumam. Priedes organiskais materiāls nodrošina aromātisko gredzenu, amīdu un karbonskābju klātbūtni kūdras HS. Aromātisko struktūru pieaugums zemāk novietotajos kūdras slāņos tika konstatēts gan ar UV spektrometriju, gan ^{13}C KMR spektroskopiju.

Spektra reģionā $1470\text{--}1370\text{ cm}^{-1}$ ir novērojama C-H un O-H saišu saliekšanās, kā arī absorbcijas maksimums, kas raksturīgs C-O. Alkāni identificējami gan augos, gan kūdrā, gan kūdras HS, taču karbonskābes raksturīgas priežu kūdrai un profila zemākajiem slāņiem. Visiem pētītajiem profiliem ir raksturīgs alifātiskuma un fenolu daudzuma samazinājums, taču Dižpurva profila zemāk novietotajos slāņos šis samazinājums FTIS spektros nav tik izteikts, tas nozīmē, ka kūdras un kūdras HS struktūrā ir vairāk karbonskābes un Dižpurva HS – arī fenolu savienojumu.



3.23. attēls. Kūdru veidojošo sūnu (AP – *Alicantum palustris*; SM – *Sphagnum magellanicum*; PC – *Polytrichum commune*; SS – *Sphagnum squarrosum*) Furjē transformācijas infrasarkanie spektri

Pie viļņu garumiem 1270–1265 cm^{-1} kūdras paraugiem ir novērojama absorbcijas josla aromātiskajiem esteriem (C-O), tā savukārt nav novērojama HS, taču tām ir izteikts absorbcijas palielinājums pie 1225–1223 cm^{-1} – tas raksturīgs valences svārstībām, kas atbilst COOH grupām.

Viļņu garums zem 1000 cm^{-1} raksturo ogļhidrātu saturu un to lomu HS molekulās. Sorbcija pie 1080 cm^{-1} norāda uz OH deformāciju vai C-O izstiepšanos fenolu un alkoholu OH grupās, bet pie 1040 cm^{-1} norāda uz C-O izstiepšanos polisaharīdos. 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 polisaharīdu tiek hidrolizēti.

Izmantojot FTIS spektroskopiju, pētītajās HS ir novērojamas būtiskas funkcionālo grupu daudzuma izmaiņas, kuras ietekmē HS diaģenēze un humifikācijas process un kuras uzskatāmi apliecina HS un kūdru veidojošās veģētācijas FTIS spektru salīdzinājums (3.23. attēls). Organiskā materiāla sadalīšanās transformācijas sākumā novērojams ogļhidrātu hidroksilgrupām, polisaharīdiem un alkāniem raksturīgo signālu samazinājums un sorbcijas pieaugums spektra reģionos 1725–1700 un 1690–1500 cm^{-1} , tas atbilst karbonskābēm, amīdiem un aromātiskajiem savienojumiem (ketoni, hinoni u. c.), raksturojot organiskā materiāla kondensāciju un konjugāciju (Chen et al., 2002). Līdzīgas izmaiņas humifikācijas procesu gaitā identificētas arī Šveices purvu profilos ar būtiskām izmaiņām ap 1700, 1600, 1400–1300 un 1040 cm^{-1} (Cocozza et al., 2003; Zacccone et al., 2007).

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

^1H KMR spektroskopija ir vienkāršākā KMR metožu grupa, kas ir būtiska izdalīto HS raksturošanai. HS šķīdumu spektru uzņemšanai parasti sagatavo $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$ (1–5%) vai $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ šķīdumā (Choudhry et al., 1989). Protonu ķīmisko nobīdi (δ) ^1H KMR spektros, izsakot to miljonās daļas, mēra attiecībā pret tetrametilsilāna ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) signālu. ^1H KMR signāli pētīto HS spektros ir plaši un neregulāri, tāpēc δ vērtība tiek noteikta signāla augstākajiem punktiem. Ķīmiskās nobīdes signāls pētītajās humīnskābēs parasti ir intervālā no 0 līdz 10 m. d. Pētīto humusvielu signāla raksturu ietekmē tikai nedaudz atšķirīgu struktūru klātbūtne HS molekulās un HS molekulu makromolekulārās īpašības, kuras nosaka signālu paplašināšanās efektu (Chien et al., 1998; Hertkorn et al., 2002). ^1H KMR spektri ļauj identificēt daudz nozīmīgu funkcionālo struktūras elementu HS uzbūves sastāvā (3.13. tabula), tajā skaitā metilgrupas, metilēngrupas, aminogrupas, aromātiskos savienojumus, amīdu un amīnu slāpekļa savienojumus (Dudarchik et al., 1997).

Tipiski kūdras ^1H KMR spektri attēloti 3.24., 3.25. un 3.26. attēlā, un tajos atzīmēti galvenie funkcionālo struktūru elementu protonu signāli. Pētītajos kūdras HS ^1H KMR spektros par pirmo spektra reģionu var uzskatīt ķīmiskās nobīdes signālus reģionā starp 0 un 1,8 m. d. Signālu nosaka protoni alifātisko savienojumu struktūrā (alifātiskie protoni). Pieļaujams, ka alifātiskie protoni ietilpst metilsavienojumu, etilsavienojumu un garākās virknes alifātisko savienojumu sastāvā. Ķīmisko nobīdi signālu intervālā no 1,8 līdz 3,3 m. d. nosaka alifātiskie protoni, kas ir saistīti α struktūrā skābeklī ar elektronegatīvām

funkcionālajām grupām (piemēram, -COOH) vai ar aromātiskiem gredzeniem. Ķīmiskā nobīde starp 3,3 un 5,5 m. d. raksturo protonus, kas saistīti ar oglekļa atomiem, kuri ir tieši saistīti ar skābekli vai slāpekli. Tipiski signālu klātbūtni ¹H KMR spektros šajā intervālā nosaka protoni ogļhidrātu struktūrā (īpaši ņemot vērā to, ka slāpekļa savienojumu pētītajās HS ir maz). Signāli spektra intervālā starp 6 un 9 m. d. raksturīgi protoniem aromātiskajos savienojumos (Choudhry et al., 1989; Malcom et al., 1994).

3.13. tabula

Ķīmiskās nobīdes (δ) vērtības ¹H KMR spektros humusvielu struktūru veidojošajām funkcionalajām grupām (Dudarchik et al., 1997)

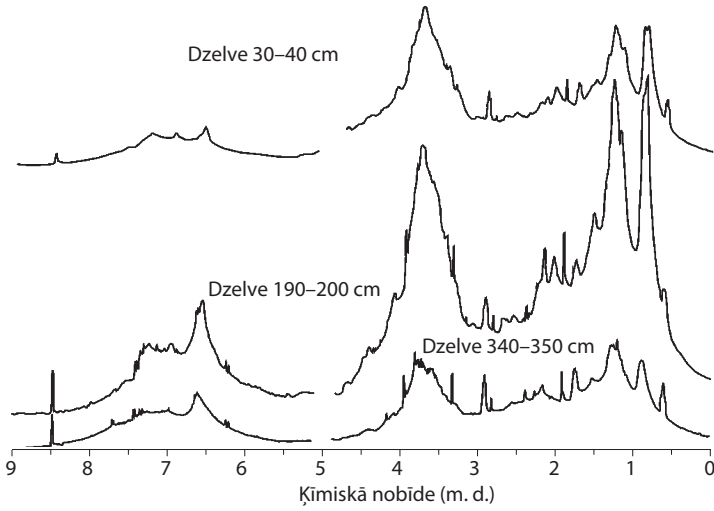
δ , m. d.	Struktūrelements/funkcionālā grupa
1,2	CH ₃ -; -CH ₂ - (alkilgrupas)
2,5	-CH ₃ -CO-; Ar-CH ₃ -
3,71	Ar-O-CH ₃ ; -CH ₂ -O-
~ 7	Protoni aromātiskos savienojumos
7,08 (triplets)	Protoni slāpekļa savienojumos
9,2	-OH
1-4,5	Alifātiskās struktūras
6-9	Aromātiskās struktūras

3.14. tabula

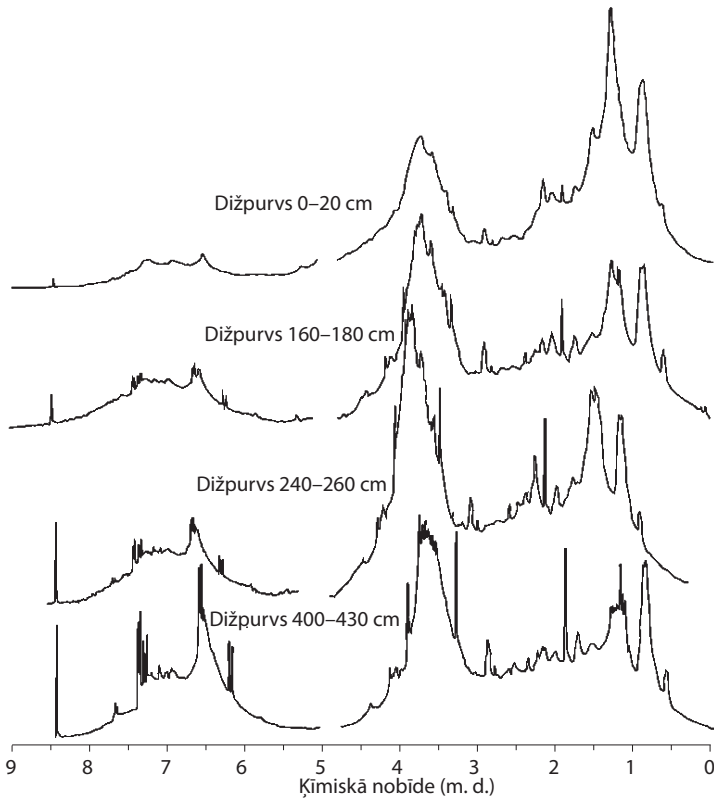
Augstā purva kūdras, ūdeņu, lignīta un ogļu humīnskābju un fulvoskābju ¹H KMR spektra protonu signālu izvietojums (%)

Humīnskābe	R-H (0,6-1,9)	=C-C-H (1,9-3,2)	O-C-H (3,4-4,4)	Ar-H (6,5-8,5)
Dzelve 30-40	25,7	18,3	45,2	10,8
Dzelve 340-350	19,5	14,5	34,3	32,5
Dižpurvs 0-20	31,1	19,3	37,2	11,7
Dižpurvs 400-430	13,7	11,4	36,9	38,2
Eļņurs 0-25	30,4	21,1	36,7	11,2
Eļņurs 220-230	27,8	18,4	37,1	17,1
Eļņurs 410-456	14,8	13,6	39,9	31,7
Ogļu HS (Tehum)	24,6	27,3	16,3	31,8
Ūdens HS (Nordic)	26,1	11,5	30,7	31,6
Ūdens FS (Nordic)	22,2	36,0	21,3	21,3
Daugavas HS	9,2	42,3	34,4	14,2
Salacas HS	18,4	31,4	32,5	17,7
Baltezera HS	12,3	43,1	34,7	9,8
Inčupes HS	13,6	37,9	41,9	6,6
Leonardīta HS*	25,0	20,0	15,0	40,0
Lignīta HS*	15,0	40,0	15,0	30,0

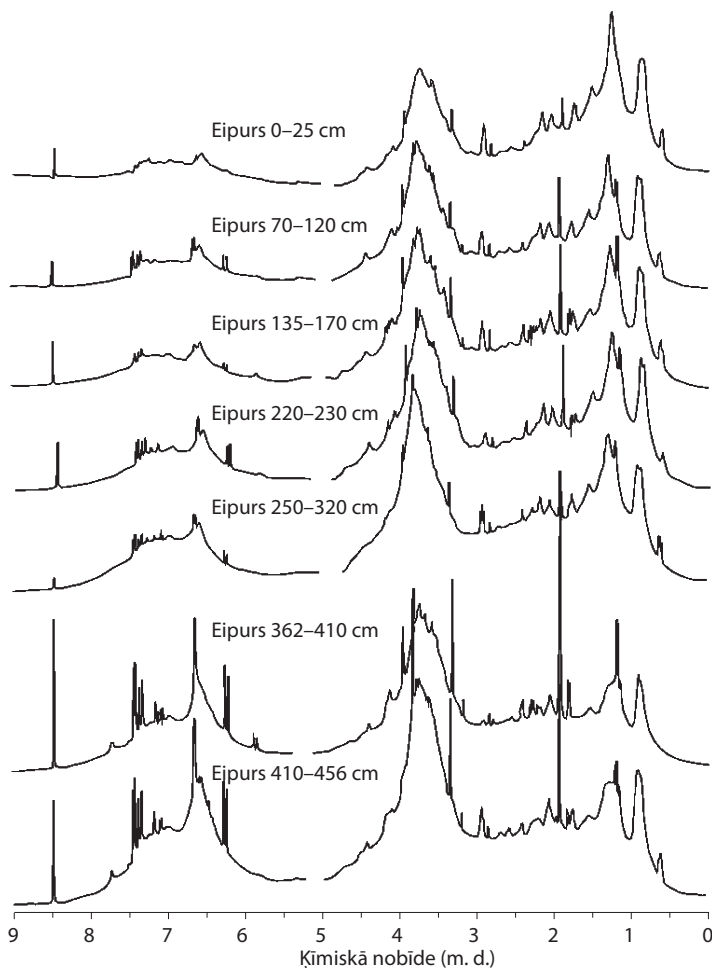
* Francioso et al., 2001.



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



3.25. attēls. Dižpurva kūdras humīnskābju ^1H KMR spektri



3.26. attēls. Eipuru purva kūdras humīnskābju ^1H KMR spektri

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.

Salīdzinot kūdras HS ^1H KMR spektrus ar citas izcelsmes (ūdeņu, augsnes lignīta, ogļu) HS ^1H KMR spektriem (3.14. tabula), nav novērojamas ievērojamas atšķirības starp kūdras HS un citas izcelsmes HS. Atšķirīgākas ir no lignīta un leonardīta izdalītās HS, kurām ir nedaudz augstāks aromātiskums un līdzīgi ar ogļu HS – zemāks ogļhidrātu daudzums nekā citām pētītajām HS.

Kā redzams 3.14. tabulā, 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 Eipuru purva profilā (3.26. attēls), 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 karboksilgrupām (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 huminskābju aromātiskums palielinās. 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 Eipuru purva profilā no 88,2% augšējā slānī līdz 68,3% purva apakšējos slāņos. Līdzīgas signālus svārstības novērojamas arī Dižpurva (3.25. attēls) un Dzelves purva profilos (3.24. 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 signāliem ir augsta izšķirtspēja, un tos var iedalīt astoņos spektra reģionos pēc oglekļa atomu piederības dažādām strukturālajām vienībām. 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 saistīts ar heteroatomiem (slāpekļa un skābekļa) ciklisko polisaharīdu sastāvā (OC-O, N). Reģions 110–140 m. d. atbilst ogleklīm aromātiskajos savienojumos ar alkilgrupām, bet 140–160 m. d. atbilst ogleklīm aromātiskajos savienojumos 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 ogleklīm hinonos un ketonos (C=O) (Francioso et al., 2001; González Pérez et al., 2004; Spaccini et al., 2006; Amir et al., 2010).

Visas pētītās kūdras huminskābes parāda līdzīgu alifātisko (C-H, C-N, O- CH_3 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. Aromātiskums kūdras HS variē 13–33,8%, bet kūdru 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 augstāko augu atliekas.

^{13}C 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 (3.15. tabula). Sūnu un kūdras sastāvā ir

augsts ogļhidrātu daudzums, tie tiek uzskatīti par viegli degradējamiem, taču pētīto kūdras HS un sūnu ^{13}C 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 esteros 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, tas nozīmē, ka karboksilgrupas veidojas organisko vielu transformācijas sākuma stadijā purva augšējos slāņos (akrotelmā).

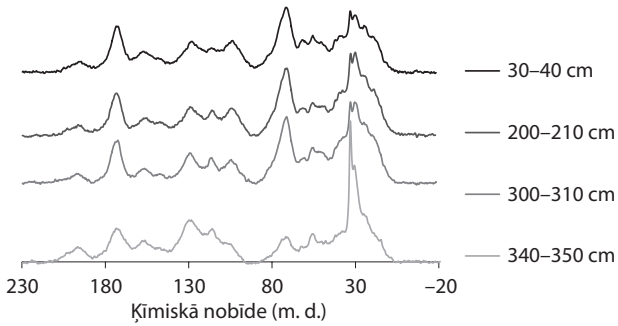
3.15. tabula

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

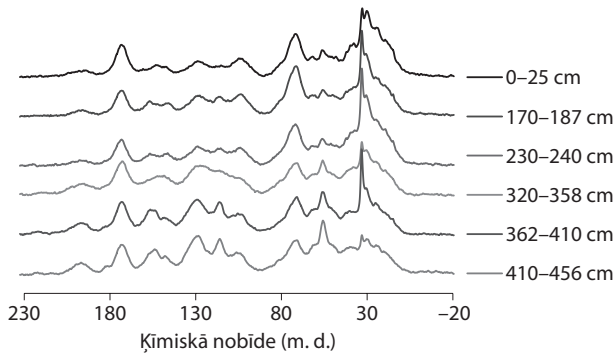
Humīnskābe	220–190 m. d.	190–160 m. d.	160–140 m. d.	140–110 m. d.	110–90 m. d.	90–60 m. d.	60–50 m. d.	50–0 m. d.	Alifātiskums*	Aromātiskums**
	C=O	>CO-O, N	C _{Ar} -O, N	C _{Ar}	OC-O, N	C-O, N	-OCH ₃	CH _n		
Dzelve 30–40	2,5	12,4	6,2	13,8	7,9	19,8	6,7	30,6	65,0	20,0
Dzelve 200–210	2,5	10,2	5,7	12,6	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.

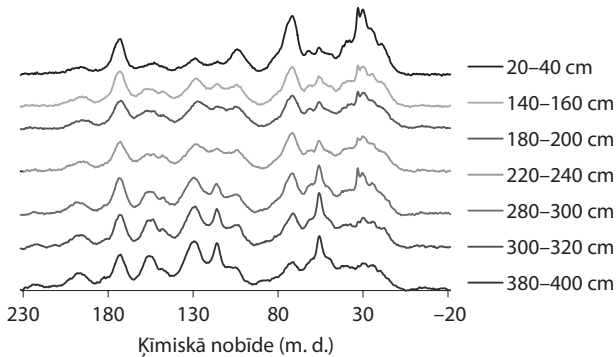
** Aromātiskums – signālu platība no 110 līdz 160 m. d.



3.27. attēls. Dzelves purva kūdras humīnskābju ^{13}C KMR spektri



3.28. attēls. Eipuru purva kūdras humīnskābju ^{13}C KMR spektri



3.29. attēls. Dižpurva purva kūdras humīnskābju ^{13}C KMR spektri

^{13}C KMR spektru izpēte parāda, ka organiskā materiāla sastāvs purvā ir atkarīgs no kūdru veidojošajiem augiem, kā arī humifikācijas procesiem. Purvos sastopamo sūnu sugu (*Sphagnum girgensohnii*, *Sphagnum magellanicum*, *Pleurozium schreberi*) struktūras izpēte, izmantojot ^{13}C KMR spektroskopiju (3.30. attēls; 3.17. 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% (3.31. attēls), 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.

3.16. tabula

Augstā purva kūdras, ūdeņu, leonardīta, augšņu, ogļu humīnskābju un fulvoskābju integrēto signālu platības ^{13}C KMR spektru reģionu signāliem (%)

Humīnskābes un fulvoskābes	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
Augšņu HS (Elliot)*	6	19	49		4	6	16		23	49
Augšņu HS (Tipiskais podzols)**	6	18	7	20	5	13	27	22	47	27
Tipiskās melnzemes HS**	4	19	12	45	4	3	57	9	19	57
Ogļu HS (Aldrich)***	1	8	40		1	2	49		52	40
Brūnogļu HS***	3	1	32		5	10	49		64	32
Ūdeņu HS (Suvanī upe)*	8	20	36		9	7	21		37	36
Leonardīta HS*	8	16	57		4	1	14		19	57
Ūdeņu FS (Suvanī upe)*	7	21	23		5	11	33		49	23
Kūdras FS (Pahokī purvs)*	7	29	33		3	9	20		32	33
Augšņu FS (Elliot)*	12	26	29		1	9	22		32	29

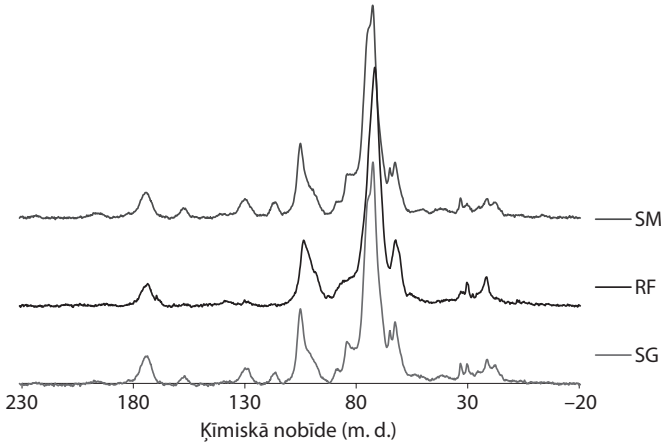
* IHSS references humīnskābes un fulvoskābes.

** Kholodov et al., 2011.

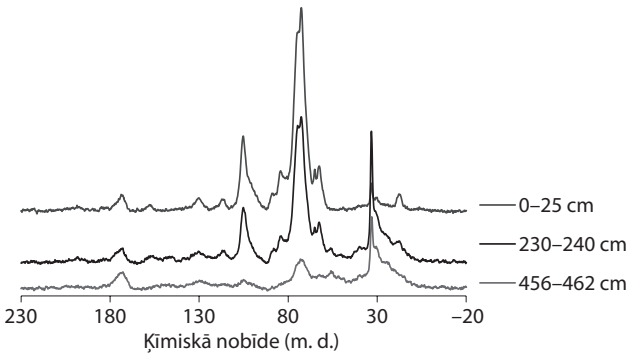
*** Choudhry et al., 1989.

^{13}C KMR spektru salīdzinājums augiem, kūdrai un attiecīgajām HS (3.27.–3.31. attēls, kuros attēlots kūdras veidojošo augu sastāvs, kūdras un no kūdras izdalīto humīnskābju sastāvs) apliecina organiskā materiāla strukturālās pārmaiņas humifikācijas gaitā. Nozīmīgākās izmaiņas pētītajos augu un kūdras ^{13}C KMR spektros novērojamas spektra reģionos, kuros novērojamas izmaiņas arī 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), rada alifātiskie savienojumi. Humifikācijas procesu sākumstadijā novērojama metoksilsavienojumu ($-\text{OCH}_3$) un ogļhidrātu degradācija, kas turpinās, humificējoties organiskajam materiālam (3.15. 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. (karbonilgrupas, karboksilgrupas, esteri un amīdi) un 190–220 m. d. (ketoni un hinoni), kaut gan norisinās to transformācija vēlākajās humificēšanās stadijās.



3.30. attēls. Augstā tipa purva kūdru veidojošās veģetācijas ^{13}C KMR spektri (SG – *Sphagnum girgensohnii*, SM – *Sphagnum magellanicum*, PS – *Pleurozium schreberi*)



3.31. attēls. Eipuru purva kūdras paraugu ^{13}C KMR spektri

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

3.17. tabula

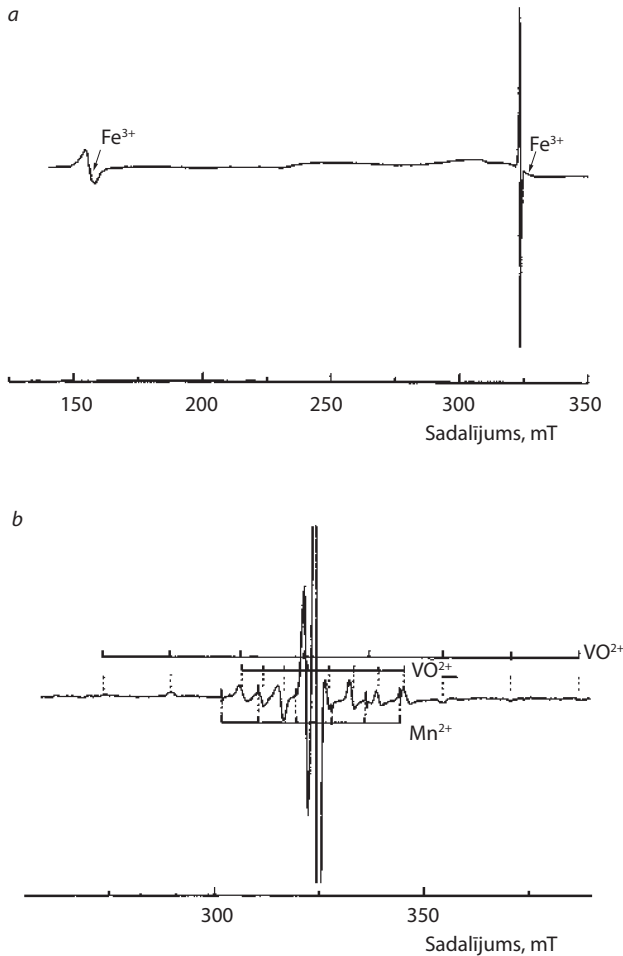
Kūdru veidojošo sūnu un Eipuru purva kūdras integrēto signālu platības ^{13}C KMR spektru reģionu signāliem (%)

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

Kūdras HS un no citām vidēm izdalīto HS un FS ^{13}C KMR spektru salīdzinājums parāda (3.16. tabula), ka tām ir ievērojamas strukturālas atšķirības, kas variē salīdzinoši plašās robežās. Vispirms jāatzīmē FS kā vielu grupas strukturālā līdzība, kā arī atšķirības no HS: augstāks karboksilgrupu daudzums, ketonu daudzums, līdzīgi kā augsnes HS, aromātiskums ar kūdras HS un zems alifātiskuma un ogļhidrātu daudzums. 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 struktūra ir ļoti līdzīga ar augšņu HS, savukārt brūnogļu struktūra ir līdzīgāka 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 nekā kūdrā un oglēs, taču atšķirībā no oglēm kūdras nogulumiem Latvijā ir relatīvi mazāks vecums, tātad transformācijas laiks.

3.9. Kūdras humusvielu elektronu paramagnētiskās rezonances spektrometrija

Pētīto HS paraugu EPR spektri ir vienkāršas formas un relatīvi līdzīgi savā starpā. Visiem spektriem dominē izteikts, šaurs un simetrisks Lorenca rezonances signāls. Semihinona radikālis ($g = \sim 2,004$) un signāla platums ir ļoti līdzīgi visām pētajām HS, tas norāda uz to saistību ar aromātiskām struktūrām un tikai nelielām radikāļu struktūru izmaiņām kūdras profilā (3.18. tabula) (Kļaviņš, 1998). Visiem EPR spektriem ir asimetrisks plašs signāls centrā pie $g = 2,038$, kas ir attiecināms uz Fe^{+3} joniem, kā arī neizteiktas rezonances signāli pie $g = 4,26$ un $g = 9,4$, kas attiecināmi uz dzelzs joniem, kuri izkārtoti simetriski, veidojot rombveida struktūru. Veicot EPR mērījumus ar vāju mikroviļņu jaudu (1–2 kārtas augstāka nekā parasti), tika novērotas ļoti sīkas struktūras: divas astoņskaldņu struktūras ar sadalījumu 5,75 un 17,3 mT, kas attiecināmas perpendikulāri un paralēli izkārtotiem V^{4+} , bet seši šauri signāli ar sadalījumu pie 8,7 mT attiecināmi uz Mn^{2+} (3.32. attēls).



3.32. attēls. Kūdras humīnskābju (Dzelve, 190–200 cm) elektronu paramagnētiskās rezonances spektri (skenēšanas diapazons 5000 G): a) pilns spektrs; b) ierosināšanas spektrs

EPR spektru raksturojums (g vērtības un signāla platums) norāda uz kūdras HS līdzību savā starpā, ir tikai relatīvi nelielas izmaiņas spektra raksturlielumos. EPR rezultāti izmantoti kompostēšanas apstākļu un to radīto izmaiņu raksturošanai, norādot, ka humifikācijas gaitā palielinās brīvo radikāļu daudzums, kā arī novērojama izteikta Fe^{+3} reducēšanās par Fe^{+2} (Almendros, 1989; Jezierski et al., 2000). Tomēr organiskās vielas veidojošie augi un humifikācijas procesu gaita purvos ir atšķirīga no kompostēšanas, jo kūdras HS veidošanās gaitā purvā zemāk novietotajos slāņos brīvo radikāļu daudzums samazinās. Nesapārotu elektronu koncentrācija pētītajās kūdras HS svārstās no $(1,2 \pm 0,2) \times 10^{17}$ līdz $(4,0 \pm 0,2) \times 10^{17}$ (3.18. tabula), kas ir līdzīgi ar citām kūdras HS (Jezierski et al., 2000; Cocozza et al., 2003), taču zemāka nekā augsnes un ūdeņu HS (Senesi et al., 1994; Paul et al., 2006). Līdzīgi kā citos pētījumos (Cocozza et al., 2003; Šīre, 2010), brīvo radikāļu

koncentrācija pieaug, palielinoties kūdras profila dziļumam tā virsējos slāņos, bet sāk samazināties kūdras profila dziļākajos slāņos. Ir pamats uzskatīt, ka šis atšķirības nosaka gan atšķirības izejmateriāla sastāvā, gan humifikācijas apstākļos. Ja augstā purva kūdrū veido sūnaugu paliekas, kurās lignīna fragmentu daudzums ir visai zems (Schellekens et al., 2011), tad tieši lignīnu veidojošās aromātiskās struktūras, kuru daudzums augstākajā veģetācijā (tajā skaitā zālaugu kompostā) var kalpot par avotu hinona – semihinona radikāļiem. No otras puses, humifikācija notiek purva katotelma anaerobajā vidē, kad reducējošā vidē oksidēšanās procesi nenotiek un līdz ar to brīvo radikāļu struktūru veidošanās nenotiek. Līdz ar šiem procesiem kūdras profilā, palielinoties tā dziļumam, novērojama fenolu degradācija (Zaccone et al., 2008), kas kopā ar lignīnu var kalpot par avotu hinona – semihinona radikāļiem (Rosa et al., 2005).

3.18. tabula

Kūdras huminskābju elektronu paramagnētiskās rezonanses spektru parametri

Huminskābe	g vērtība	ΔH , Gs	[PMC], spins/g	n konjug., CH, \geq
Eiņurs 0–25	2,0037	3,42	$(1,2 \pm 0,2) \times 10^{17}$	44
Eiņurs 135–170	2,0035 2,0065	3,27	$(3,3 \pm 0,4) \times 10^{17}$	48
Eiņurs 230–240	2,0034 2,0067	3,32	$(3,4 \pm 0,4) \times 10^{17}$	47
Eiņurs 320–358	2,0037 2,0072	3,52	$(3,2 \pm 0,3) \times 10^{17}$	42
Dzelve 30–40	2,0035	3,60	$(2,3 \pm 0,3) \times 10^{17}$	40*
Dzelve 340–350	2,0035 2,0070	3,57	$(4,0 \pm 0,2) \times 10^{17}$	41
Diņpurvs 0–20	2,0038 2,0074	3,50	$(1,7 \pm 0,2) \times 10^{17}$	42
Diņpurvs 240–260	2,0035 2,0070	3,50	$(2,3 \pm 0,2) \times 10^{17}$	42
Diņpurvs 400–430	2,0036	3,70	$(1,7 \pm 0,2) \times 10^{17}$	38

*Asimetriskis pīķis (signāls). Rezonanses signāls tika raksturots: g vērtība – spektroskopiskā sadalījuma vērtība; ΔH – signāla platums; G [PMC] – nesapārotu elektronu koncentrācija, izteikta uz HS masas vienību; n – protonu daudzums, kas saistīts ar nesapārotiem elektroniem (raksturo polikonjugācijas platību). Jo augstāka ir n vērtība, jo augstāka ir HS aromātiskuma pakāpe.

Atšķirības brīvo radikāļu daudzumā starp kūdras profila vidusdaļu, augšējiem slāņiem un apakšējo daļu var radīt augstāks metālu saturs purva virspusē un zemāk novietotajos slāņos (Silamiķele, 2010) un pieaugošs N saturs kūdras profila zemākos slāņos (Kalbitz et al., 1999; Jezierski et al., 2000). Gan vides pH, gan metālu jonu koncentrācija būtiski ietekmē brīvos radikāļus, jo var veidot dažādus kompleksus vai helātus ar metālu joniem. Visbiežāk metālu joni tiek saistīti kompleksos ar skābekli saturošām kūdras HS funkcionālajām grupām un kūdras HS sastāvā esošajiem N saturošajiem savienojumiem (Jezierski et al., 2000), kaut gan tropiskajās augsnēs veiktie pētījumi liecina par ļoti vāju EPR parametru un C/N korelāciju (Rosa et al., 2005).

3.10. Kūdras humusvielu pirolīze – gāzes hromatogrāfija/ masspektrometrija

Pirolīzes – gāzes hromatogrāfiju/masspektrometriju izmanto HS strukturālo komponentu raksturošanai (Schulten et al., 1999; Poirier et al., 2005). HS tiek pirolizētas, veidojoties gaistošiem strukturālajiem komponentiem, kurus nosaka masspektrometrā. Augstais CO₂ daudzums (3.19. tabula), gaistošajos savienojumos norāda uz nestabilāko HS strukturālo savienojumu oksidāciju pirolīzes procesu gaitā. Kūdras HS oksidācijas līmenis ir ievērojami augstāks (> 30%), salīdzinot ar koksni (~ 5%) (Klavins, 1998).

Ogļhidrāti ir nozīmīgs briofītu 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 gvajacilatvasinājumu un siringilatvasinājumu pieaugumu purva profilā līdz tā vidusdaļai, jo purva profila dziļākajos slāņos ir sastopami lignīnu saturoši vaskulārie augi, to parāda ne tikai botāniskā sastāva analīze, bet arī gvajacilatvasinājumu un siringilatvasinājumu attiecības pieaugums purva profila apakšējos slāņos. Purva profila virsējā slānī augstā gvajacilatvasinājumu un siringilatvasinājumu attiecība liecina par aerobo apstākļu ietekmi, jo atšķirībā no anaerobiem apstākļiem aerobos apstākļos norisinās aktīva siringilatvasinājumu degradācija (piemēram, augsnes) (Schellekens et al., 2009). Humifikācijai anaerobos apstākļos purvos ir raksturīgs arī siringilatvasinājumu, alkānu (C₁₆–C₂₆) un mikrobiālas izcelsmes produktu (toluola un piridīna) pieaugums (Schellekens et al., 2009).

Lipīdu raksturo dažāda garuma virknes alifātiskie ogļūdeņraži (C₁₆–C₃₅) (Fabbri et al., 1998; Poirier et al., 2005), kurus tādās anaerobās vidēs kā purvi 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). Kūdrai, kas veidojusies no *Sphagnum* sūnām, raksturīgi tādi skābekli saturoši steroli kā androsterols, stigmasterols, kamestanols un sitosterols (Avsejs et al., 1998; Hajje et al., 2006), veidojot alifātiskas virknes savienojumus (C₂₉–C₃₀) (Allard, 2006; Hajje et al., 2006). Augsts lipīdu daudzums liecina par anaerobu vidi (3.19. tabula), kā arī zemu kūdras sadalīšanās pakāpi, ko apliecina Eipura kūdras profila sadalīšanās pakāpes analīze (2.2. attēls). Eipurā purva nogulumu datēšana liecina, ka nav notikusi strauja organiskā materiāla akumulācija klimatiskā optimuma laikā (pirms 5000–8000 gadiem), tas var izskaidrot zemo lipīdu daudzumu profila zemākajos slāņos, kaut gan vaskulāros augos un to degradācijas produktos lipīdi ir augstākā koncentrācijā. Šajā periodā, kad nenotika strauja materiāla akumulācija, tādi vaskulāro augu terpenoīdi kā kaurāni (Venkatesan et al., 1986) tika pakļauti oksidācijai un biodegradācijai, to apliecina ketonu daudzuma pieaugums ¹³C KMR spektros (3.15. tabula). Mērenos klimatiskajos apstākļos veidotajā organiskajā materiālā (kūdrā) vairāk ir novērojami tricikliski diterpenoīdi: hopāni un hopēni (Venkatesan et al., 1986), tas izskaidro augsto lipīdu koncentrāciju Eipurā purva HS, kas izdalītas no 230–240 cm dziļuma. Šajā laikā notika intensīva organiskā materiāla akumulācija, nenotiekot straujai oksidācijai un biodegradācijai.

HS izpētē nozīmīga ir lignīna satura noteikšana, kā arī tā daudzuma izmaiņas humifikācijas procesu gaitā. Ar pirolīzi – gāzu hromatogrāfiju/masspektrometriju analīzē lignīna degradācijas produktu klātbūtni, taču pētīto kūdras HS struktūras aromātiskumu

veido fenolu savienojumi, kuru izcelsme nav lignīna degradācija, bet varētu būt polikliskie ogļūdeņraži, proteīni, mikrobiālās un augu izcelsmes polifenoli (Fabbri et al., 1998), kā arī polisaharīdu degradācijas produktu un to starpproduktu demetoksilēšanās (Schellekens et al., 2009). Izņēmums ir kūdras HS, kuras izdalītas no Eipuru purva pamatnes (410–456 cm) un 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 ogļhidrātu un lipīdu, savukārt zemāku daudzumu N saturošu savienojumu, tas norāda 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 mikrobiālās izcelsmes cukuriem, pirolīzes produktos ir novērojams etiķskābes un furfurola pieaugums. Izņēmums ir purva profila apakšējie slāņi, kuriem ir cits botāniskais sastāvs (vaskulārie augi), kā arī būtiska gruntsūdeņu ietekme, kas nereti var būt ar skābekli piesātināti, būtiski ietekmējot anaerobo sistēmu.

3.19. 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 – gvajacilatvasinājumi un siringilatvasinājumi; 2 – S/G: gvajacilatvasinājumu un siringilatvasinājumu 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 (Zacccone 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 (C_{29} – C_{30}), kuri ir noturīgāki pret mikrobioloģisko degradāciju (aromātiskās taukskābes un dikarboksilskābes (C_{16})) (Hajje et al., 2006), un atšķirīgas vi- des apstākļu ietekmē veidotās kūdras HS makromolekulas atšķiras no citām organiskas izcelsmes nogulumos izdalītajām HS.

3.11. Kūdras humusvielu termogravimetriskā analīze

Pētītajām kūdras HS un kūdrai ir raksturīga 2–5 eksotermisko pīķu sistēma (3.33.–3.36. attēls), kas ir raksturīga augu izcelsmes organiskajiem materiāliem un nav atkarīga no parauga atšķaidījuma, uzrādot nevis nepilnīgu traucētu oksidēšanos, bet gan atsevišķu ķīmisko reakciju secīgu norisi (Mitchell et al., 1965). Raksturīgākie DTA un DTG pīķu diapazoni ir ~ 100 °C, 170–250 °C, 250–360 °C, 390–430 °C, 390–530 °C un 480–530 °C, kas ievērojami atšķiras purva profila HS, kaut gan izcelsmes kūdras sastāvs ir relatīvi homogēns. Tas liecina par ievērojamu organiskā materiāla transformāciju humifikācijas gaitā. Lai gan pirolītiskās sadalīšanās ātruma temperatūras diapazoni dažkārt tieši nesakrīt ar endotermisko un eksotermisko pīķu temperatūras diapazonu, tomēr nenoliedzami tie ir tieši atkarīgi viens no otra, jo, notiekot intensīvai higroskopiskā ūdens iztvaikošanai ~ 100 °C, alifātisko vai aromātisko savienojumu degradācijai ir novērojams materiāla sarakuma ātruma pieaugums.

Pētītajos kūdras profilos kūdras pirolītiskajai degradācijai ir raksturīgi 3–4 eksotermiski pīķi un endotermiskais pīķis pie ~ 100 °C (3.33., 3.34. attēls). Eksotermiskais paugstinājums temperatūras diapazonā 100–200 °C ir vājš un neizteiksmīgs, taču pirmais eksotermiskais pīķis novērojams temperatūras diapazonā 250–360 °C ar relatīvi nelielu temperatūras kritumu, palielinoties purva profila dziļumam, kurā novērojama pīķa maksimāla intensitāte (3.20. tabula). Eksotermiskais pīķis saistāms ar relatīvi mazāk kondensētu struktūru (celulozes u. c. polisaharīdu, alifātisko savienojumu un polāro funkcionālo grupu) degradāciju, savukārt temperatūras kritums, kurā novērojama maksimālā intensitāte, ir saistāms ar kūdras sastāvu. Pieaugot purva profila dziļumam, ir novērojams dažāds kūdras botāniskais sastāvs un sadalīšanās pakāpe, kā arī DTA liknes raksturs purva profila augstāk novietotajos slāņos ir līdzīgāks ogļhidrātiem un tiem līdzīgu savienojumu monomēriem – ksilozei un galakturonskābei, bet zemāk novietotajos slāņos – poliheterosaharīdiem (pektīnam) (Mitchell et al., 1965). Bez ogļhidrātu degradācijas būtiska ietekme uz pirmo eksotermisko pīķi un tā nobīdi augstākas temperatūras virzienā ir kūdras sastāvā esošajām HS, to daudzumam, sastāvam un funkcionālo grupu saturam, turklāt ir novērojama pirmā eksotermiskā pīķa korelācija ar kūdras humifikācijas un sadalīšanās pakāpi (Almendros et al., 1982; Francioso et al., 2003). Dzelves purva kūdrai, pieaugot profila dziļumam, novērojams temperatūras pieaugums, pie kura atrodas eksotermiskie pīķi, tas skaidrojams ar augsto polisaharīdu daudzumu un relatīvi augstu termolabilo struktūru daudzumu (Almendros et al., 1982). Pētīto kūdras profilu termogravimetrisko parametru (eksotermiskā pīķa augstuma, novietojuma, masas zuduma) savstarpējā korelācija ar karboksilgrupu saturu, kūdras sadalīšanās un humifikācijas pakāpi, elementsastāvu ir nedaudz zemāka nekā citu autoru pētījumos (Francioso et al., 2003), taču līdz ar HS kūdras sastāvā norāda uz to nozīmību kūdras diaģenēzē. Zemāka savstarpējā korelācija,

no vienas puses, skaidrojama ar pilnu kūdras profilu salīdzināšanu (iekļauti gan augstā tipa, gan zemā tipa kūdras slāņi), bet, no otras puses, ar to homogenitāti (Dzelves purvs), kas analizē veido homogēnu datu kopu. Pētīto purvu profilu eksotermiskie pīķi un to novietojums ir samērā līdzīgs, taču Dzelves purva profilam ir novērojams arī neliels eksotermiskais maksimums pie 240 °C, tas ir salīdzināms ar citu autoru pētījumiem (Francioso et al., 2005) un skaidrojams ar anaerobā vidē notiekošo humificēšanos un iespējamo celulozes uzkrāšanos un degradāciju temperatūras ietekmē.

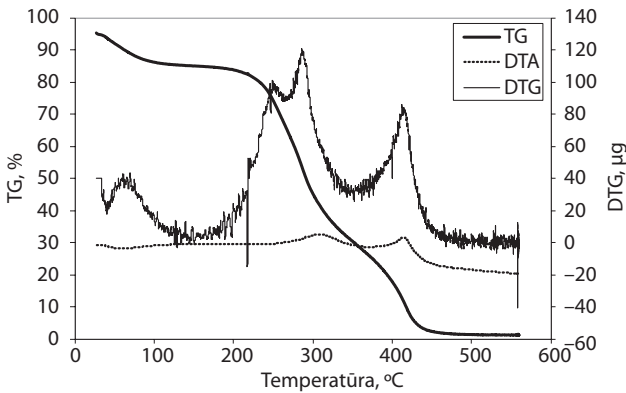
3.20. tabula

Eipuru purva kūdras termogravimetriskie parametri: eksotermiskā pīķa augstums (Ekso, uV) un novietojums (Ekso, °C), masas zudums (%)

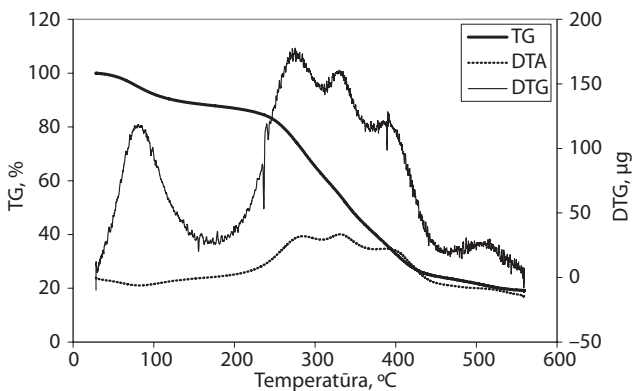
Eipurs, kūdra	Ekso1 (°C)	Ekso1 (uV)	Ekso2 (°C)	Ekso2 (uV)	Ekso3 (°C)	Ekso2 (uV)	Δ masa Ekso1 (%)	Δ masa Ekso2 (%)	Δ masa Ekso3 (%)
0–25 cm	315	5	410	3			50	20	
25–50 cm	310	3	410	2			40	27	
50–70 cm	310	5	420	3			50	27	
70–120 cm	310	21	420	40			40	35	
120–135 cm	310	20	500	105			30	38	
135–170 cm	310	25	420	33			44	38	
170–187 cm	310	25	400	42			47	38	
187–220 cm	310	22	400	175			43	32	
220–230 cm	310	25	400	210			47	35	
230–240 cm	310	22	385	18			48	38	
240–250 cm	300	67	430	60			45	33	
250–320 cm	310	25	410	210			38	40	
320–358 cm	310	25	410	210			42	30	
358–362 cm	300	65	400	200			35	40	
362–410 cm	300	48	360	25	430	35	45	25	5
410–456 cm	300	56	345	52	385	22	37	20	17
456–462 cm	285	32	325	34	400	23	32	7	22
R ² ar kūdras sadalīšanās pakāpi	0,2614	0,1698	0,0283	0,2734	0,129	-	0,4561	0,0011	-
R ² ar D ₅₄₀	0,6481	0,3997	0,3877	0,0785	0,3169	-	0,3165	0,1394	-

Otrs eksotermiskais maksimums ir saistāms ar aromātisko struktūru un C-C saišu degradāciju (Francioso et al., 2005). Profila slāņos, kuri veidojušies no augstākajiem augiem, humificētajam materiālam ir līdzīgāka struktūra lignīnam, savukārt Eipura profila zemāk novietotajiem slāņiem pēc to termogravimetrijas parametriem kūdrā ir identificējama mikrobiālo struktūru (proteīnu) klātbūtne (Mitchell et al., 1965). Atšķirībā no HS kūdras pilnīgas pirolītiskās degradācijas temperatūra nepārsniedz 430 °C, kurā sadalās arī kūdras sastāvā esošie aromātiskie un termiski stabilākie savienojumi. Eipura kūdras profila

vidusdaļā, kas veidojusies no spilvju – sfagnu, priežu un koku kūdras, ir raksturīga izteikti strauja termālā degradācija 380–400 °C. Šī straujā termālā degradācija ir vairāku secīgu transformācijas reakciju sekas, kā arī sasniegtais superkritiskās temperatūras diapazons kūdras organiskajam materiālam. Paaugstinoties temperatūrai, notiek skābekļa daudzuma samazināšanās, jo degradējas vai esterificējas karbonilgrupas un karboksilgrupas, kā arī samazinās mitruma daudzums. Paralēli alifātiskuma samazinājumam palielinās kūdras bitumu, vasku, bezskābekļa aromātisko savienojumu daudzums un oglekļa procentuālais daudzums, tādējādi norādot uz organiskā materiāla pārveidošanos. Ēteri izzūd līdz 330 °C, bet, temperatūrai pārsniedzot 380 °C un izzūdot mitruma līdzsvaram (< 2,4%), notiek superkritiskā reakcija, kad cietās fāzes materiāls pāriet gāzveida un šķidrā stāvoklī, tādējādi strauji iztvaikojot (Mursito et al., 2012). Šajā kūdras profila diapazonā kūdras sastāvā ir vairāk spilvju, kas var radīt augstāku kūdras šķiedrainību.

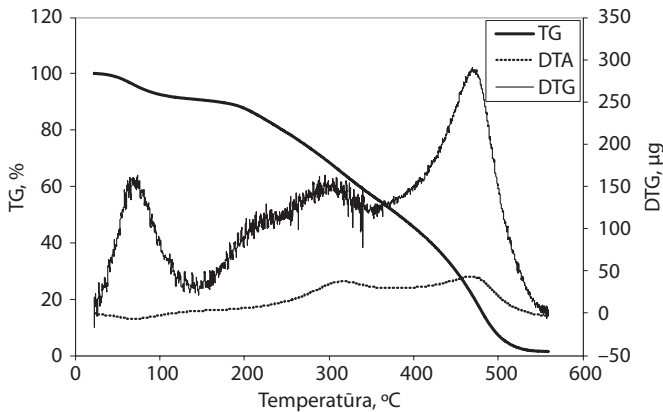


3.33. attēls. Masas zuduma (TG), masas zuduma ātruma (DTG) un eksotermiskās/endotermiskās materiāla degradācijas (DTA) līknes Eipuru purva kūdrai 0–25 cm dziļumā

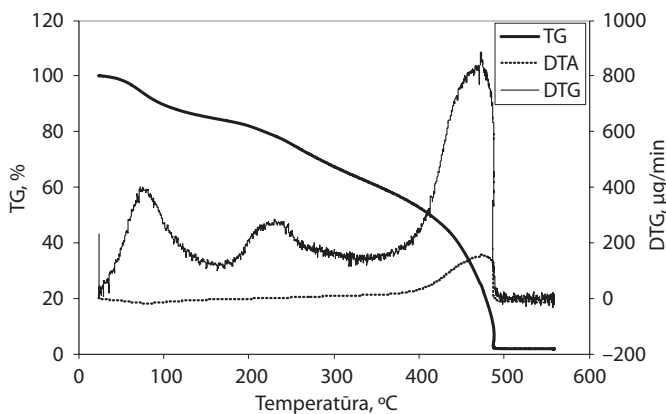


3.34. attēls. Masas zuduma (TG), masas zuduma ātruma (DTG) un eksotermiskās/endotermiskās materiāla degradācijas (DTA) līknes Eipuru purva kūdrai 456–462 cm dziļumā

Pētīto kūdras HS pirolitiskajā degradācijā novērojama higroskopiskā ūdens iztvaikošana pie aptuveni 100 °C, kas izpaužas kā masas zudums un tā ātruma pieaugums līdz ar nelielu endotermisko efektu (3.35., 3.36. attēls). Higroskopiskā ūdens iztvaikošanai un tā ātrumam ir novērojamas atšķirības starp dažāda sastāva kūdru un attiecīgajām HS, tas, no vienas puses, ir atkarīgs no parauga sagatavošanas un uzglabāšanas, bet, no otras puses, apliecina, ka kūdras sastāvā ir mazāks higroskopiskā ūdens apjoms nekā kūdras HS. Atšķirības ūdens iztvaikošanā norāda uz atšķirīgo ūdens saistīšanās veidu: nekovalenti saistītais un strukturāli saistītais ūdens, turklāt kūdrā ūdens molekulas dominējoši ir saistītas vāji, bet humusvielu molekulās veido būtisku to struktūras elementu.



3.35. attēls. Masas zuduma (TG), masas zuduma ātruma (DTG) un eksotermiskās/endotermiskās materiāla degradācijas (DTA) liknes kūdras HS, kas izdalītas no Eipuru purva 0–25 cm dziļumā



3.36. attēls. Masas zuduma (TG), masas zuduma ātruma (DTG) un eksotermiskās/endotermiskās materiāla degradācijas (DTA) liknes kūdras HS, kas izdalītas no Eipuru purva 456–462 cm dziļumā

Pieaugot temperatūrai, ir novērojams neliels DTG pieaugums temperatūras diapazonā 170–250 °C, savukārt eksotermiskais paaugstinājums šajā temperatūras diapazonā ir vājš un neizteiksmīgs, taču izteiksmīgs eksotermiskais pīķis novērojams temperatūras diapazonā 250–360 °C ar attiecīgu DTG pīķi temperatūras diapazonā 250–340 °C. Eksotermiskā pīķa maksimālā intensitāte kūdras HS novērojama pie 315 °C ar tendenci samazināties pīķa augstumam un platībai, pieaugot purva profila dziļumam (3.21. tabula). Tas ir saistāms ar ogļhidrātu sadalīšanos, alifātisko struktūru un HS funkcionālo grupu (metoksilgrupas, metilēngrupas un karboksilgrupas) degradāciju un transformāciju (Esteves et al., 1999; Francioso et al., 2003). Šis eksotermiskais pīķis raksturo organiskā materiāla humificēšanos un transformāciju, ko atspoguļo arī šī pīķa augstā korelācija ar organiskā materiāla humifikācijas pakāpi (3.21. tabula) (Almendros et al., 1982; Francioso et al., 2003). Relatīvi zemā korelācija šī pīķa parametriem ar atsevišķu funkcionālo grupu koncentrāciju HS struktūrā liecina par to kompleksu transformāciju un iespējamu esterifikāciju, pieaugot temperatūrai (Kučerík et al., 2006), kā arī šī pīķa augstuma un platības samazinājums ir proporcionāls viegli hidrolizējamo savienojumu un celulozes daudzuma samazinājumam, pieaugot purva profila dziļumam (Fuchsman, 1980), tomēr ļaujot izmantot šo eksotermisko pīķi organiskā materiāla transformācijas raksturošanai. Šī pīķa masas zudums apliecina ievērojamās kūdras un attiecīgo kūdras HS strukturālās atšķirības, kūdras masas zudumam temperatūras diapazonā 250–360 °C vidēji sasniedzot 42%, savukārt kūdras HS 17–25%, kas saistāms ar atšķirīgu struktūras alifātiskumu (3.17. tabula) un tā atšķirībām (Mitchell et al., 1965). Pirmā eksotermiskā pīķa masas zuduma samazinājumam purva profilā ir novērojams proporcionāls otra eksotermiskā pīķa masas zuduma pieaugums, apliecinot būtiskas strukturālās organiskā materiāla atšķirības purva profilos.

Otrs eksotermiskais pīķis novērojams temperatūras diapazonā 390–530 °C ar proporcionālu DTG pīķi, raksturojot kondensētu, poliaromātisku un poliheterociklisku savienojumu degradāciju HS struktūrā (Bergner et al., 1993; Francioso et al., 2003; Francioso et al., 2005; Kučerík et al., 2006). Eksotermiskā pīķa laukums, intensitāte un novietojums palielinās (3.21. tabula), pieaugot purva profila dziļumam un daļēji saistāms ar materiāla humifikācijas pakāpi un strukturālajām izmaiņām (3.22. tabula). Šāda transformācija liecina par lignīnam līdzīgu struktūru veidošanos purva profila zemāk novietotajos slāņos (Francioso et al., 2003), kā arī mazāku apjomu viegli hidrolizējamo savienojumu, tas, no vienas puses, ir atkarīgs no izcelsmes kūdras sastāva, bet, no otras puses, no dominējošās materiāla transformācijas (3.3. attēls).

Otrā eksotermiskā pīķa parametriem piemīt nelielas atšķirības purva profilos, tās raksturo būtisku ietekmi uz organiskā materiāla anaerobās un aerobās degradācijas atšķirībām. Līdzīgi kā kūdras termogravimetrijas rezultātos, arī kūdras HS Dzelves purvā norāda uz materiāla anaerobu degradāciju un dominējošu materiāla akumulāciju. Dižpurva un Eipuru purva profilos ir izteiktāks akrotelms un mainīgs kūdras pieauguma ātrums pagātnē (Purmālis et al., 2013). Tas radījis organiskā materiāla struktūras atšķirības, galvenokārt alifātiskuma un aromātiskuma attiecības atšķirības, kuras uzskatāmi demonstrē otra eksotermiskā pīķa parametri (3.21. tabula). Šādas īpašību atšķirības var ietekmēt arī purvu izcelsme (Silamiķele, 2010) un ūdens režīms tajos, ar iespējamu pastiprinātu organiskā materiāla izskalošanos Eipuru purva un Dižpurva profilu apakšējos slāņos, tas saistāms ar novietojumu reljefā (Silamiķele, 2010). Tas izskaidro atšķirīgu otra eksotermiskā pīķa novietojumu temperatūras skalā, kā arī Eipuru purva profila slāņiem ar augstu sadalīšanās pakāpi šī

eksotermiskā piķa temperatūras diapazons, kurā notiek degradācija, ir šaurāks. Tas, no vienas puses, liecina par materiāla kondensācijas un degradācijas pakāpi, bet, no otras puses, arī par iespējamo viegli šķīstošo un hidrolizējamo savienojumu izskalošanos no purva masīva.

Kūdrā otra eksotermiskā piķa masas zudums vidēji ir 20%, taču Eipuru un Dzelves purva profilu HS ir 42%, bet Dižpurvā pat 57%. Atšķirības skaidrojamas ar atšķirīgu kūdras un kūdras HS struktūras aromātiskumu (3.15, 3.17. tabula), bet Dižpurvam attiecīgo starpību tikai daļēji veido izteiktāka aromātiskuma dominance. Galvenā nozīme ir atšķirīgajam Dižpurva kūdras botāniskajam sastāvam ar relatīvi augstāku sadalīšanās pakāpi (2.4. attēls), turklāt ar ievērojami izteiktāku akrotelmu, līdz ar to arī aerobās degradāciju ietekmi uz organiskā materiāla transformāciju.

3.21. tabula

Eipuru kūdras humīnskābju termogravimetriskie parametri:
eksotermiskā piķa laukums (DTG, mm²), masas zuduma ātruma piķa laukums (DTG, mm²),
eksotermiskā piķa augstums (Ekso, uV) un novietojums (Ekso, °C), masas zudums (%)

Eipurs, HS	DTG 170–250 (mm ²)	DTG 250–340 (mm ²)	DTG 390–530 (mm ²)	DTA 250–360 (mm ²)	DTA 390–530 (mm ²)	Ekso1 (°C)	Ekso1 (uV)	Ekso2 (°C)	Ekso2 (uV)	Δ masa Ekso1 (%)	Δ masa Ekso2 (%)
0–25 cm	32	54	640	460	810	315	38	470	43	25	33
25–50 cm	145	200	700	340	980	315	50	470	90	25	33
50–70 cm	30	55	580	230	940	315	42	495	70	23	50
70–120 cm	40	45	610	260	710	315	40	470	50	22	44
120–135 cm	20	10	400	110	810	315	20	490	40	16	43
135–170 cm	40	40	700	115	1050	315	35	480	75	21	50
170–187 cm	28	25	570	115	970	315	35	490	65	22	59
187–220 cm	20	5	500	170	880	315	33	485	53	22	51
220–230 cm	3	8	220	60	300	315	25	485	40	20	50
230–240 cm	18	12	500	150	920	315	28	490	40	21	53
240–250 cm	0	0	32	270	890	315	32	480	39	22	49
250–320 cm	12	4	510	100	780	315	25	485	40	18	49
320–358 cm	0	38	1500	50	22 050	315	25	495	125	16	58
358–362 cm	0	22	1100	10	1600	315	20	480	120	15	63
362–410 cm	111	0	1450	8	20 080	315	15	505	120	16	63
410–456 cm	0	0	1450	38	22 000	315	25	505	150	17	62
456–462 cm	150	0	1700	50	27 300	315	10	480	160	16	52
R ² ar kūdras sadalīšanās pakāpi	-	0,1321	0,323	0,4998	0,2352	-	0,4998	0,0347	0,328	0,6605	0,2689
R ² ar D ₅₄₀	-	0,2606	0,5987	0,6117	0,6549	-	0,7073	0,1752	0,6268	0,7106	0,4823

Būtiskuma līmenis $p = 0,05$.

Izceltās vērtības ir ar augstu savstarpējo korelāciju.

Eipuru purva kūdras humīnskābju termogravimetrisko parametru (eksotermiskā pīka laukums (DTG, mm²), masas zuduma ātruma pīka laukums (DTG, mm²), eksotermiskā pīka augstums (Ekso, uV) un novietojums (Ekso, °C), masas zudums (%)) pāru korelācijas ar ¹³C kodolmagnētiskās rezonanses spektroskopijas rezultātiem

	DTG 170–250 (mm ²)	DTG 250–340 (mm ²)	DTG 390–530 (mm ²)	DTA 250–360 (mm ²)	DTA 390–530 (mm ²)	Ekso1 (uV)	Ekso2 (°C)	Ekso2 (uV)	Δ masa Ekso1 (%)	Δ masa Ekso2 (%)
220–190 m. d.	0,2276	0,26	0,8424	0,2556	0,8637	0,593	0,0289	0,8881	0,586	0,0671
190–160 m. d.	0,3369	0,0008	0,4546	0,0033	0,4211	0,3134	0,1569	0,3408	0,1757	0,5751
160–140 m. d.	0,1218	0,5622	0,7624	0,7759	0,7992	0,6078	0,5056	0,8705	0,8629	0,4201
140–110 m. d.	0,0801	0,4748	0,8227	0,7278	0,857	0,5908	0,5128	0,886	0,9057	0,2964
110–90 m. d.	0,1467	0,264	0,4125	0,2018	0,4623	0,611	0,0279	0,3198	0,4801	0,136
90–60 m. d.	0,0652	0,2272	0,7457	0,3055	0,7644	0,5741	0,2183	0,6034	0,7264	0,0331
60–50 m. d.	0,0001	0,2895	0,4389	0,2649	0,4432	0,1779	0,5508	0,4845	0,4057	0,559
50–0 m. d.	0,1155	0,3968	0,8416	0,5746	0,856	0,5213	0,3543	0,9476	0,7669	0,0627
Alifā- tiskums*	0,1738	0,3961	0,9443	0,5894	0,9686	0,6873	0,2675	0,9833	0,8833	0,3505
Aromā- tiskums**	0,0904	0,4988	0,8107	0,7434	0,8459	0,5979	0,5133	0,886	0,8987	0,6125

Būtiskuma līmenis $p = 0,05$.

Izceltās vērtības ir ar augstu savstarpējo korelāciju.

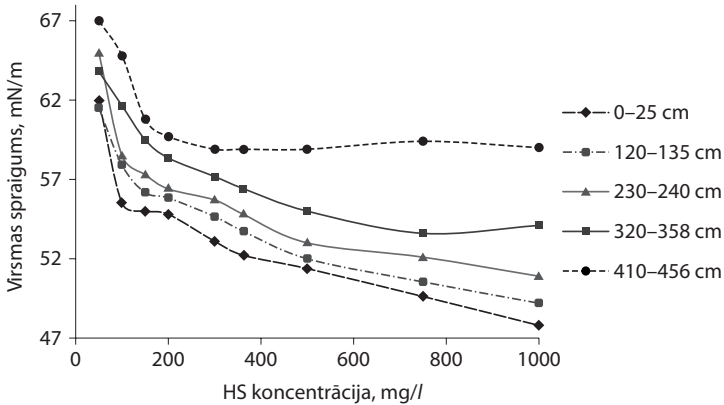
Augstā kūdras HS aromātiskuma savstarpējā korelācija ar termogravimetrijas parametriem (3.22. tabula) liecina par HS struktūras kondensāciju humifikācijas procesos, kā arī relatīvi paaugstinātu aromātiskumu, proporcionāli samazinoties HS alifātiskumam, to skaitā transformējoties un esterificējoties temperatūras ietekmē (Kučerík et al., 2006).

Veiktā kūdras un kūdras HS termogravimetrisko parametru analīze apliecina, ka tie var sniegt būtisku informāciju humifikācijas procesu un organiskā materiāla transformācijas raksturošanai, taču masas zuduma ātruma (DTG) rezultāti atsevišķos gadījumos ir mazāk informatīvi un dublējas ar eksotermisko pīku raksturlielumiem.

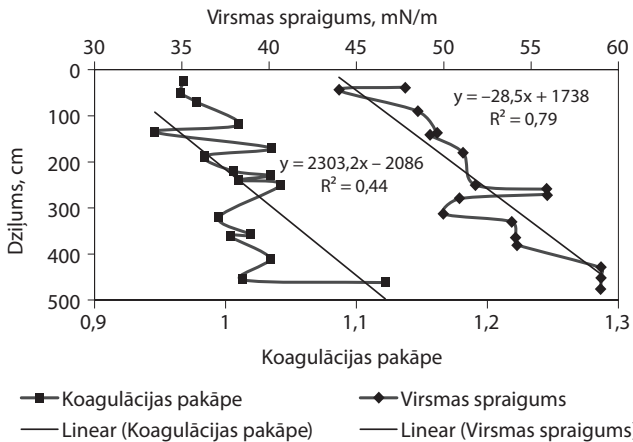
Purvu profilos novērojamas būtiskas termogravimetrijas parametru atšķirības, no vienas puses, tie raksturo kūdras botāniskā sastāva nozīmību organiskā materiāla diaģenēzē, bet, no otras puses, liecina par humifikāciju kā dominējošu transformācijas procesu, ko apliecina relatīvi augstā korelācija ar tādiem transformāciju raksturojošiem parametriem kā elementsastāva attiecības H/C un N/C gan pētītajos purvu profilos, gan citu autoru pētījumos (Bergner et al., 1993; Gonet et al., 1998).

3.12. Kūdras humusvielu virsmas aktivitātes izpēte

Kūdras HS izpēte apliecina, ka tās spēj samazināt to šķīdumu virsmas spraigumu, turklāt šī spēja samazinās, pieaugot purva profila dziļumam, līdz ar to arī vecumam un humifikācijas pakāpei. Pieaugot HS koncentrācijai no 50 līdz 1000 mg/l, virsmas spraigums samazinās no 62 līdz 47,8 mN/m purva profila virsējā slānī un no 67 līdz 59 mN/m purva profila pamatnē (3.37. attēls). To ietekmē HS strukturālās izmaiņas humifikācijas gaitā, respektīvi, pieaugot purva profila dziļumam, samazinās to alifātiskums (3.15. tabula), kopējais skābums, HS molekulmasa un fenolu hidroksilgrupu koncentrācija, bet palielinās karboksilgrupu koncentrācija (3.43. attēls) un aromātiskums.

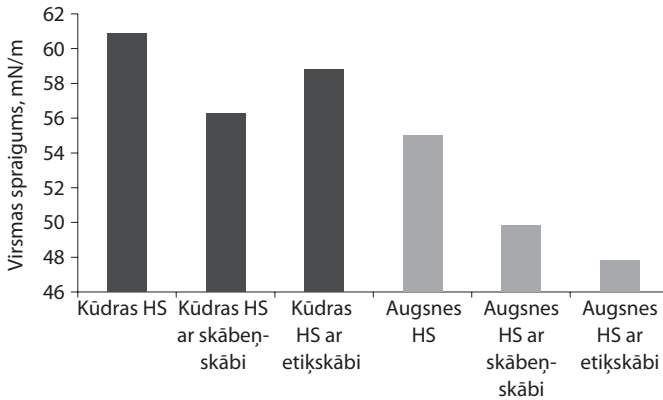


3.37. attēls. Eipuru purva kūdras humīnskābju spēja ietekmēt to šķīdumu virsmas spraigumu atkarībā no kūdras slāņa izvietojuma purvā

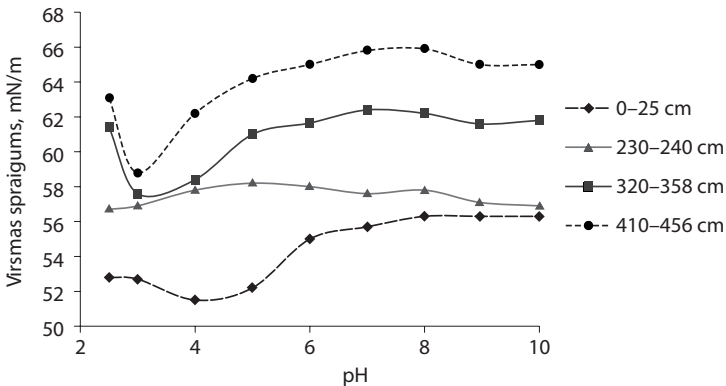


3.38. attēls. Eipuru purva profila kūdras humīnskābju spēja ietekmēt to šķīdumu virsmas spraigumu (1000 mg/l) un to koagulācijas pakāpe

HS amfifilo dabu un spēju veidot micellas apliecina ne tikai virsmas spraiguma mērījumi, bet arī atšķirīgā HS spēja koagulēties, kas samazinās, pieaugot purva profila dziļumam (3.38. attēls). Tas ir skaidrojams ar purva profila augšējos slāņos esošo HS sastāvu, kuru veidotā struktūra ir alifātiskāka un ar lielāku molekulmasu (3.23., 3.24. tabula) (Tombácz et al., 1999), turklāt humifikācijas gaitā ir novērojama supramolekulāro agregātu degradācija, veidojot mazākas un stabilas ar ūdeņraža saitēm saistītas HS uzbūves formas (Piccolo et al., 2001). To apliecina arī kūdras un augsnes HS mijiedarbība ar monokarbonskābēm un dikarbonskābēm (Piccolo et al., 2003), samazinot molekulāro agregātu izmēru un ietekmējot virsmas spraigumu (3.39. attēls). Iespējams, ka šie mazmolekulārie savienojumi, veidojot kompleksus ar HS, ietekmē vājos saistīšanās spēkus (Van der Vālsa un C-H saites) un rada apstākļus, ka HS šķīdumā dominē nevis supramolekulāra, bet micelāra struktūra, kas samazina šķīdumu virsmas spraigumu.

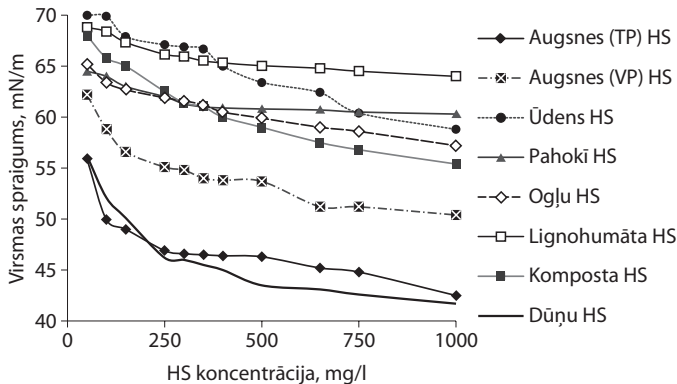


3.39. attēls. Kūdras un augsnes humīnskābju (250 mg/l) spēja ietekmēt to šķīdumu virsmas spraigumu kompleksos ar skābeņskābi un etiķskābi



3.40. attēls. Eipuru purva kūdras humīnskābju spēja ietekmēt to šķīdumu virsmas spraigumu atkarībā no kūdras slāņa izvietojuma purvā un šķīduma pH

Virsmas spraiguma samazinājums, pieaugot HS koncentrācijai, no vienas puses, izskaidrojams ar micellu daudzumu un funkcionālo grupu koncentrāciju, bet, no otras puses, tas saistāms ar molekulu izmēru un micelāru agregātu veidošanos. Individuālu molekulu izmērs var variēt no 8 līdz 13 nm, bet to agregāti līdz pat 300 nm (Plaschke et al., 1999), savukārt aprēķinātās molekulāro lielumu vērtības Pahokī kūdras HS liecina, ka pie HS koncentrācijas 50 mg/l molekulu izmērs sasniedz 6,5 nm, bet pie 1000 mg/l šis izmērs sasniedz 32,1 nm.



3.41. attēls. Tipiskā podzola (TP), velēnu podzolaugnsnes (VP), ogļu, ūdens, lignohumāta, kūdras HS (Pahokī), komposta un notekūdeņu dūņu HS spēja ietekmēt to šķīdumu virsmas spraigumu atkarībā no koncentrācijas

3.23. tabula

Dažādas izcelsmes humīnskābju elementsastāvs un īpašības

Humīnskābe	Elementsastāvs, %				-COOH, mmol/g	ArOH, mmol/g	Aromātiskums, %	E ₄ /E ₆
	C	H	N	O				
Ogļu HS	60,70	3,70	1,50	34,10	2,15	1,17	16,3	4,51
Pahokī kūdras HS	58,84	3,60	3,74	36,62	8,1	1,8	21,6	3,93
Lignohumāta HS	56,34	3,73	0,32	39,61	-	-	-	4,0
Tipiskā podzola augnsnes HS	53,78	5,43	3,04	37,75	5,5	0,57	22,9	3,83
Velēnu podzolaugnsnes HS	45,41	4,34	3,34	46,91	4,9	0,52	19,9	3,73
Trūdainās glejaugsnes HS	39,13	4,27	3,41	53,19	4,4	0,84	17,8	3,71
Daugavas ūdens HS	23,19	2,25	0,65	73,91	1,0	4,39	9,5	8,97
Olaines kūdras HS	49,12	4,68	2,84	43,36	4,2	3,82	20,2	5,95
Livānu kūdras HS	50,93	4,85	3,35	40,87	5,1	0,36	10,7	2,73
Ķemeru kūdras HS	52,33	4,71	1,95	41,01	4,8	2,41	10,5	2,48
Spīgu purva sapropeļa HS	42,09	4,63	3,55	49,73	3,5	1,7	11,4	2,51
Komposta HS	46,29	4,15	3,41	46,15	5,7	1,22	9,7	4,12
Notekūdeņu dūņu HS	52,76	6,85	6,48	33,91	2,5	2,68	16,2	3,22

Pētījumā izmantoto dažādas izcelsmes humīnskābju īpašības

Humīnskābe	$K_{PEG/W}$	KMK, g/l	$T_{3400}/$ T_{2900}	$T_{3400}/$ T_{1600}	$\Delta\gamma/\Delta C$	Γ , mol/cm ²	M_n , Kdal	HS virsmas spraigums (100 mg/l), mN/m
Ogļu HS	6,70	0,69	0,746	1,047	-0,006	$7,42 \cdot 10^{-5}$	-	63,4
Pahokī kūdras HS	1,98	-	-	-	-0,010	$2,47 \cdot 10^{-5}$	-	64,0
Lignohumāta HS	31,20	0,61	0,690	0,965	-0,013	$4,53 \cdot 10^{-5}$	-	68,4
Tipiskā podzola augsnes HS	8,21	0,20	0,912	0,977	-0,021	$1,21 \cdot 10^{-4}$	22	50,0
Velēnu podzolaugsnis HS	4,39	0,44	0,819	0,895	-0,028	$1,61 \cdot 10^{-4}$	18	64,0
Trūdainās glejauksnes HS	5,47	0,21	0,893	0,987	-0,015	$1,04 \cdot 10^{-4}$	21	58,8
Daugavas ūdens HS	0,69	0,18	0,806	0,968	-0,001	$1,02 \cdot 10^{-4}$	1,2	69,9
Olaines kūdras HS	13,20	-	0,862	0,940	-0,012	$5,44 \cdot 10^{-5}$	32,1	62,4
Līvānu kūdras HS	5,25	0,34	0,882	0,980	-0,014	$9,07 \cdot 10^{-5}$	30,6	55,1
Ķemeru kūdras HS	14,61	0,32	0,869	0,932	-0,012	$8,27 \cdot 10^{-5}$	30,7	63,5
Spīgu purva sapropeļa HS	4,39	0,39	0,810	0,899	-0,002	$4,51 \cdot 10^{-5}$	32,0	61,0
Komposta HS	2,96	0,46	0,868	0,974	-0,025	$1,04 \cdot 10^{-4}$	16,1	65,8
Notekūdeņu dūņu HS	14,00	0,28	0,944	1,020	-0,039	$1,20 \cdot 10^{-4}$	9,0	52,1

Virsmas spraigumu ietekmē HS šķīduma pH, pieaugot spējai samazināt virsmas spraigumu un samazinoties pH vērtībām, kas atšķiras dažādām kūdras un citas izcelsmes HS (3.40. attēls). Tas skaidrojams ar karboksilgrupu neitralizāciju un hidrofobuma pieaugumu, pieaugot pH (Yates et al., 1999), bet pie ļoti zemām pH vērtībām (< 2) HS šķīdība strauji samazinās, līdz ar to arī spēja veidot micellas. Atšķirības purva profilā nosaka ne tikai HS strukturālas izmaiņas, bet arī mazāka izmēra HS frakcijām ir augstāka funkcionālo grupu koncentrācija, turklāt aktīvi veidojas ūdeņraža saites, tādējādi mainot HS amfifilo raksturu HS, kas izdalītas no purva profila dziļākajiem slāņiem.

Salīdzinājums ar HS, kas izdalītas no citām vidēm, apliecina (3.41. attēls; 3.23., 3.24. tabula) kūdras HS atšķirības no tām – gan pēc spējas ietekmēt virsmas spraigumu, gan pēc to īpašībām, gan atšķirīgās diaģenēzes. Rūpnieciski ražotajiem preparātiem un ūdeņu HS spēja samazināt šķīdumu virsmas spraigumu ir daudz zemāka, jo ūdeņu HS ir ar zemu molekulu masu un ievērojami augstāku fenolu hidroksilgrupu koncentrāciju, bet zemu karboksilgrupu koncentrāciju, kas varētu kavēt strauju micellu veidošanos šķīdumā. Rūpnieciski ražotie preparāti tiek izdalīti no akmeņoglēm, kas nosaka to īpašību atšķirības no citām vidēm izdalītajām HS pēc vecuma, oglekļa satura, relatīvās aromātiskuma/alifātiskuma attiecības, molekulu masas, ekstrakcijas metodikas u. c. Izteiktas virsmas aktīvo vielu īpašības demonstrē HS, kas izdalītas no tipiskās podzolaugsnis. Lai gan tām ir nedaudz zemāka molekulu masa par kūdras HS (3.24. tabula), tomēr ir izteikti sabalansētāka hidrofobuma un polāro grupu attiecība, turklāt tās veidojušās aerobā vidē intensīvas humifikācijas apstākļos, ko apliecina arī no notekūdeņu dūņām izdalītās HS. Lai gan tām ir pat trīs reizes zemāka molekulu masa, līdzīgs hidrofobums un aromātiskums ar kūdras HS, bet ievērojami atšķiras polāro grupu attiecība un augstais metilgrupu un

metoksilgrupu daudzums. Ar šādām īpašībām apveltītu vielu spējas samazināt virsmas spraigumu apliecina arī citu autoru pētījumi (Tombác et al., 1999; Chilom et al., 2009), kuros norādīts, ka HS šķīdumu agregācijas un koagulācijas procesus veicina HS ar lielākām molekulām, augstāku alifātiskumu un zemāku skābekli saturošu funkcionālo grupu daudzumu.

Liknes kritums ($\Delta\gamma/\Delta C$) ir augstāks augsnes HS, komposta un dūņu HS, jo tās ir relatīvi jaunas HS, taču veidojušās aerobā vidē ar ievērojami ātrāku humificēšanos, kas nosaka augstāku to aromātiskumu un zemāku molekulmasu par kūdras HS (3.23., 3.24. tabula). Augstais liknes kritums minētajām HS varētu būt saistāms ar to spēju veidot klasterus, kā arī augstais slāpekļa saturs augšņu HS var paaugstināt to kompleksveidošanās spējas (Tipping, 2002). Gibsa absorbcijai – Γ ir tieša saistība ar HS molekulmasu un liknes kritumu, augstas vērtības sasniedz augšņu, komposta, notekūdeņu dūņu un ūdeņu HS, kas, līdzīgi liknes kritumam, ir saistāms ne tikai ar relatīvajām funkcionālo grupu attiecībām un koncentrāciju, bet arī ar to spēju veidot klasterus.

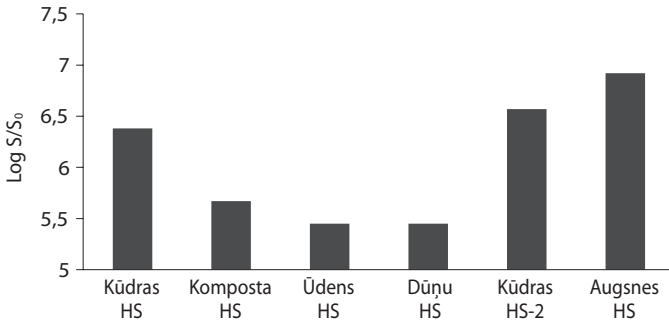
3.25. tabula

Korelācija starp principiālās komponentu analīzes faktoriem un humīnskābju īpašībām, kā arī to spēju ietekmēt šķīdumu virsmas spraigumu

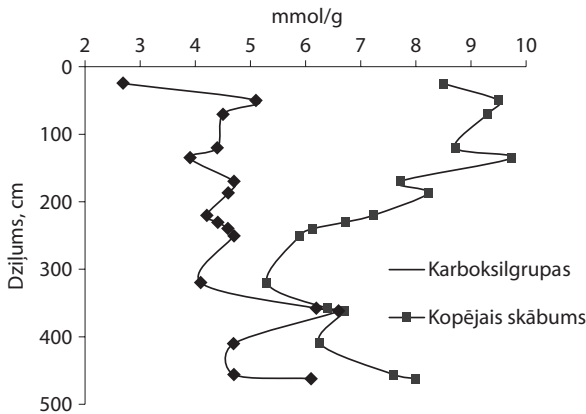
Faktori	Komponenti			Faktoru veidotās grupas		
	1	2	3	1	2	3
E_4/E_6	-0,794	-0,077	0,498	$K_{PEG/W}$	KMK	T_{3400}/T_{1600}
$K_{PEG/W}$	0,771	0,429	-0,338	H/C	O/C	O
KMK	-0,206	0,092	-0,732	Γ	$\Delta\gamma/\Delta C$	Aromātiskums
O/C	-0,720	0,418	0,393	Kopējais skābums	C	Fenolu hidroksilgrupas
H/C	0,461	0,449	0,431	COOH	T_{3400}/T_{2900}	
$\Delta\gamma/\Delta C$	-0,890	-0,239	0,050	M_w	H	
Γ	0,287	0,688	0,003		N	
T_{3400}/T_{2900}	0,551	-0,499	0,231		M_w	
T_{3400}/T_{1600}	0,105	0,708	-0,262			
C	0,183	-0,067	-0,925			
H	0,866	0,059	-0,019			
N	0,822	-0,295	0,318			
O	-0,448	0,097	0,826			
COOH	0,254	-0,865	-0,091			
Fenolu hidroksilgrupas	-0,540	0,210	0,005			
Kopējais skābums	-0,079	-0,800	-0,269			
Aromātiskums	0,854	0,189	-0,064			
M_w	-0,802	-0,346	0,094			

Ekstrakcijas metode: principiālā komponentu analīze.

Rotācijas metode: *Varimax* ar Kaizera normalizāciju. Rotācijai veikti 5 atkārtējumi.



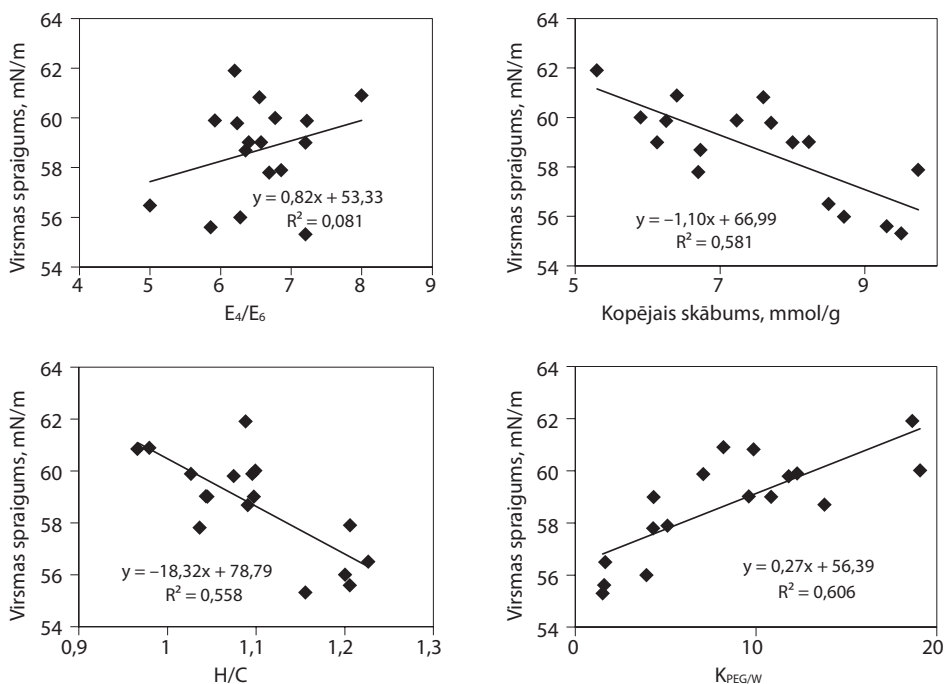
3.42. attēls. Dažādas izcelsmes humīnskābju (2 g/l) spēja šķīdināt antrahinonu



3.43. attēls. Eipuru purva profila kūdras humīnskābju karboksilgrupu koncentrācija un kopējais skābums

Kūdras HS īpašības ietekmē to uzbūves alifātiskums atšķirībā no citas izcelsmes HS, kuras satur izteikti daudz aromātisku struktūru. Dabiskas izcelsmes HS, to skaitā kūdras HS, spēju samazināt virsmas spraigumu ietekmē nozīmīgi to īpašības raksturojoši parametri: elementsastāva attiecība H/C (raksturo alifātiskumu), hidrofobums un tādas skābekli saturošas funkcionālās grupas kā hidroksilgrupas un karboksilgrupas un to relatīvā attiecība ar metilgrupām un metoksilgrupām, kā arī to daudzuma mainība humifikācijas gaitā. Turklāt augsta pozitīvi vērsta savstarpējā korelācija ir alifātiskumam un kopējam HS skābumam, bet negatīvi vērsta korelācija ir hidrofobumam (3.44. attēls). Lai gan nozīmīga loma micellu veidošanā ir gan aromātiskumam, gan karboksilgrupām, tomēr to savstarpējā korelācija ar spēju samazināt virsmas spraigumu ir niecīga. Tas liecina, ka micelāro agregātu veidošanos nosaka nevis kādas konkrētas HS īpašības, bet gan dažādu īpašību kopums un to savstarpējā attiecība, līdz ar to HS spēju ietekmēt virsmas spraigumu nevar pilnvērtīgi izmantot to molekulārās struktūras raksturošanai. Rūpnieciski ražotiem preparātiem būtiskāks ir aromātiskums, hidrofobums (pozitīvi vērsts) un relatīvais hidroksilgrupu, metilgrupu un metoksilgrupu daudzums, savukārt modificētām HS būtisks ir

aromātiskums un skābekli saturošo funkcionālo grupu koncentrācija. Principiālā komponentu analīze (3.25. tabula), iekļaujot dažādas izcelsmes HS, to skaitā kūdras, demonstrē, ka skābekļa koncentrācija, molekulmasa un E_4/E_6 ir negatīvi saistītas ar virsmas aktivitāti raksturojošo liknes kritumu, savukārt KMK ir pozitīva saistība ar H/C, Gibsa absorbciju, relatīvo hidroksilgrupu un karboksilgrupu attiecību un tādiem hidrofobumu raksturojošiem parametriem kā $K_{PEG/w}$, aromātiskums, oglekļa un ūdeņraža koncentrācija. Šis salīdzinājums norāda uz nozīmīgu alifātisku virknes savienojumu klātbūtni un to lomu dabiskas izcelsmes HS uzvedības veidošanā, to skaitā kūdras HS ietekmē arī augstais ogļhidrātu saturs izcelsmes organiskajā materiālā.



3.44. attēls. Eipuru purva profila kūdras humīnskābju īpašību korelācija ar to spēju samazināt šķīdumu virsmas spraigumu

Virsmas spraiguma kinētika pētītajām kūdras HS būtiski neatšķiras, ir izteikts virsmas spraiguma samazinājums pēc 60 minūtēm ar nelielu līdzsvaru no 90 līdz 120–150 minūtēm, kad novērojama supramolekulāru agregātu un klasteru veidošanās, kas izpaužas kā virsmas spraiguma samazinājums, līdzsvaru sasniedzot pēc 270 minūtēm.

Spēja šķīdināt mazšķīstošas hidrofobas organiskās vielas (antrahinons) ievērojami atšķiras dažādām HS (3.42. attēls), un šķīdība būtiski palielinās, pieaugot HS koncentrācijai, kas pārsniedz 500 mg/l. Arī šķīdību ietekmē dažādu HS funkcionālo īpašību kopums, ietverot relatīvo hidrofobuma un hidrofiluma attiecību, molekulu izmēru, aromātiskumu, spēju veidot klasterus, kā arī HS vecumu un humifikācijas pakāpi.

**Pētīto purvu (Dižpurva, Dzelves un Eipuru purva) profilu kūdras humīnskābju hidrofobums
(polietilēnglikola/ūdens sadalījums)**

Eipuru purva HS, m	Kpeg/w	Dzelves purva HS, m	Kpeg/w	Dižpurva HS, m	Kpeg/w
0,0–0,25	1,66	0,0–0,10	4,98	0,0–0,20	6,18
0,25–0,50	1,51	0,10–0,20	7,37	0,20–0,40	15,51
0,50–0,70	1,61	0,20–0,30	9,30	0,60–0,80	27,10
0,70–1,20	3,93	0,30–0,40	8,63	0,80–1,00	23,76
1,20–1,35	5,09	0,40–0,50	7,15	1,00–1,20	26,89
1,35–1,70	11,80	0,50–0,60	6,65	1,20–1,40	15,42
1,70–1,87	9,58	0,60–0,70	7,04	1,40–1,60	12,13
1,87–2,20	12,25	0,70–0,80	7,19	1,60–1,80	24,83
2,20–2,30	13,77	0,80–0,90	2,78	1,80–2,00	19,62
2,30–2,40	10,82	0,90–1,00	2,71	2,00–2,20	14,00
2,40–2,50	19,07	1,00–1,10	2,70	2,20–2,40	16,01
2,50–3,20	18,63	1,10–1,20	7,00	2,40–2,60	16,10
3,20–3,58	8,19	1,20–1,30	7,30	2,60–2,80	14,88
3,58–3,62	4,32	1,30–1,40	6,80	2,80–3,00	5,22
3,62–4,10	7,09	1,40–1,50	7,30	3,00–3,20	7,83
4,10–4,56	9,86	1,50–1,60	7,70	3,20–3,40	15,18
4,56–4,62	4,33	1,60–1,70	5,10	3,40–3,60	16,77
		1,70–1,80	5,70	3,60–3,80	14,90
		1,80–1,90	7,20	3,80–4,00	12,37
		1,90–2,00	10,60	4,00–4,30	8,06
		2,00–2,10	4,20		
		2,10–2,20	4,30		
		2,20–2,30	4,50		
		2,30–2,40	6,20		
		2,40–2,50	5,30		
		2,50–2,60	9,30		
		2,60–2,70	9,80		
		2,70–2,80	10,30		
		2,80–2,90	5,70		
		2,90–3,00	6,20		
		3,00–3,10	13,00		
		3,10–3,20	17,60		
3,20–3,30	12,80				
3,30–3,40	12,50				
3,40–3,50	6,70				

Dižpurvā hidrofboms (3.26. tabula) variē plašā diapazonā, augstākas vērtības sašnedzot profila vidusdaļā, bet zemākās – purva virskārtas un pamatnes slāņos. Izteiktāks hidrofboma samazinājums novērojams Dižpurva profila slāņiem ar zemāku sadalīšanās pakāpi, izņemot purva pamatni, kurā dominē citi ķīmiskie un fizikālie procesi. Izteikti augstāks hidrofboms ir purva profila slāņos, kur novērojama botāniskā sastāva maiņa, sevišķi, kad bijis lēnāks pieaugums ātrums un ilgāka aerobā degradācija. Dzelves purva profilā hidrofboma variabilitāte ir daudz zemāka un augstākās vērtības novērojamas purva pamatnē. Līdzīgi kā Dižpurvā, zemāks hidrofboms novērojams purva profila slāņos, kuros ir bijis augsts kūdras pieauguma ātrums ar nepilnīgu degradāciju, līdz ar to arī augstāku fenolu hidroksilgrupu koncentrāciju. Eipuru purvā novērojama tāda pati hidrofboma mainības atkarība no izcelsmes kūdras sadalīšanās pakāpes un botāniskā sastāva, un, kaut gan sfagnu kūdras sadalīšanās pakāpe purva profila vidusdaļā ir zemāka, tas, atšķirībā no akrotelma, nav izmainījis HS hidrofbomu. Tas, no vienas puses, liecina par klimatisko apstākļu mainību pagātnē un tā ietekmēto botāniskā sastāva variabilitāti (Zaccone et al., 2007; Silamiķele, 2010), bet, no otras puses, apliecina, ka sfagnu kūdra ar tās sastāvu un specifiski mikrobiālo vidi samazina organiskā materiāla degradācijas ātrumu.

SECINĀJUMI

Funkcionālo grupu un uzbūves pamatvienību mainība kūdras humīnskābēs ir atkarīga no kūdras veidojošās veģetācijas, mikrobioloģiskās degradācijas un humifikācijas produktu kombinācijas. Kaut gan kūdras botāniskajam sastāvam ir būtiska loma humusvielu struktūras veidošanā, tomēr dominējošs virzītājspēks ir humifikācijas procesu kopums, tai skaitā gan aerobo, gan anaerobo mikroorganismu darbība. Kūdras HS veidošanās sākumposmā norisinās sākotnējā organiskā materiāla degradācija aerobā vidē, tās ilgums un intensitāte atšķiras dažādos purvos. Ar ūdeni piesātinātajā 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 produktu, tādējādi nosakot kūdras humusvielu uzbūves atšķirības. Pieaugot kūdras profila dziļumam un kūdras sadalīšanās pakāpei, ir novērojams aromātiskās uzbūves savienojumu daudzuma pieaugums, kā arī oglekļa un slāpekļa daudzuma 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 – augstāks karboksilgrupu daudzums, ketonu daudzums, kas līdzīgs augsnes HS, aromātiskums, kas līdzīgs kūdras HS, un zems alifātiskuma un ogļhidrātu daudzums. 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 struktūra ir ļoti līdzīga augšņu HS, savukārt brūnogļu struktūra ir līdzīgāka 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 augstāks nekā kūdrā un oglēs, taču, atšķirībā no oglēm, kūdras nogulumiem Latvijā ir relatīvi mazāks vecums, tātad transformācijas laiks, tāpēc kūdras humusvielas atrodas organiskā oglekļa transformācijas cikla vidū.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. 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
2. Alberts J. J., Takács M. (2004) Total luminescence spectra of IHSS standard and reference fulvic acids, humic acids and natural organic matter: comparison of aquatic and terrestrial source terms. *Organic Geochemistry*, 35, 243-256
3. 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
4. Alianiello F., Baroccio F. (2004) Molecular weight fractions of soil and peat humic substances analyzed by isoelectric focusing. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 35 (19-20), 2825-2835
5. 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
6. Allard B., Derenne S. (2007) Oxidation of humic acids from an agricultural soil and a lignite deposit: Analysis of lipophilic and hydrophilic products. *Organic Geochemistry*, 38 (12), 2036-2057
7. Almendros G. (1989) An analysis of some wheat straw humification factors and their bearing on the response to compost of soil and plant. *Science of The Total Environment*, 569, 81-82
8. Almendros G., Gonzalez-Vila F. J., Haider K. M., Knicker H., Lüdermann H. D. (1991) Analysis of ¹³C and ¹⁵N CPMAS NMR-spectra of soil organic matter and composts. *Federation of European Biochemical Societies*, 282 (1), 119-121
9. Almendros G., Polo A., Vizcayno C. (1982) Application of thermal analysis to the study of several Spanish peats. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 24, 175-182
10. Amir S., Hafidi M., Bailly J. R., Revel J. C. (2003) Characterization of humic acids extracted from sewage sludge during composting and of their Sephadex gel fractions. *Agronomie*, 23, 269-275
11. Amir S., Hafidi M., Bailly J. R., Revel J. C. (2003) 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
12. Amir S., Jouraiphy A., Meddich A., El Gharous M., Winterton P., Hafid 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
13. 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
14. Anderson M. A., Hung A., Mills D., Scott M. S. (1995) Factors affecting the surface tension of soil solutions and solutions of humic acids. *Soil Science*, 160, 111-116.
15. Anderson S. J. (1997) Proton and ¹⁹F NMR spectroscopy of pesticide intermolecular interactions. In: *Nuclear magnetic resonance spectroscopy in environmental chemistry*. (Eds. M. Nanny, R. A. Minear, J. A. Leenheer). New York: Oxford University Press, 51-73
16. Anson L., Klavins M., Eglite L. (2013) Use of peat-based sorbents for removal of arsenic compounds. *Central European Journal of Chemistry*, 11 (6), 988-1000

17. Avena M. J., Wilkinson K. J. (2002) Disaggregation kinetics of a peat humic acid: mechanism and pH effects. *Environmental Science & Technology*, 36 (23), 5100-5105
18. Avsejs L. A., Nott C. J., Maxwell J. R., Evershed R. P. (1998) Hydroxy and ketonic androstanes: a new class of sterol diagenetic product in peat. *Organic Geochemistry*, 28 (11), 749-753
19. Baran A. (2002) Characterization of carex peat using extinction values of humic acids. *Bioresource Technology*, 85 (1), 99-101
20. Barančikova G., Senesi N., Brunetti G. (1997) Chemical and spectroscopic characterization of humic acids isolated from different Slovak soil types. *Geoderma*, 78, 251-266
21. Barker J. D., Sharp M. J., Turner R. J. (2009) Using synchronous fluorescence spectroscopy and principal components analysis to monitor dissolved organic matter dynamics in a glacier system. *Hydrological Processes*, 23, 1487-1500
22. Barriquello M. F., Saab S. D., Filho N. C., Martin-Neto L. (2010) Electron paramagnetic resonance characterization of a humic acid-type polymer model. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21 (12), 2302-2307
23. Bergner K., Albano C. (1993) Thermal analysis of peat. *Analytical Chemistry*, 65, 204-208
24. Black W. A. P., Cornhill W. J., Woodward F. N. (1955) A preliminary investigation on the chemical composition of sphagnum moss and peat. *Journal of Applied Chemistry*, 5 (9), 484-492
25. Blackford J. J., Chambers F. M. (1993) Determining the degree of peat decomposition for peat-based paleoclimatic studies. *International Peat Journal*, 5, 7-24
26. Blondau C. (2002) Carbon cycling in peatlands – a review of processes and controls. *Environmental Reviews*, 10, 111-134
27. Borgmark A. (2005a) Holocene climate variability and periodicities in south-central Sweden, as interpreted from peat humification analysis. *Holocene*, 15, 387-395
28. 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
29. Borgmark A., Schoning K. (2005) A comparative study of peat proxies from two eastern central Swedish bogs and their relation to meteorological data. *Journal of Quaternary science*, 21, 109-114
30. Bortiatynski J. M., Hatcher P. G., Knicker H. (1996) NMR techniques (C, N, and H) in studies of humic substances. In: Humic and Fulvic acids, Chapter 5. *American Chemical Society*, 144-166
31. Bracewell J. M., Robertson G. W., Williams B. L. (1980) Pyrolysis—mass spectrometry studies of humification in a peat and a peaty podzol. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2 (1), 53-62
32. Bragazza L., Siffi C., Iacumin P., Gerdol R. (2007) Mass loss and nutrient release during litter decay in peatland: The role of microbial adaptability to litter chemistry. *Soil Biology and Biochemistry*, 39 (1), 257-267
33. Burdon J. (2001) Are the traditional concepts of the structures of humic substances realistic? *Soil Science*, 166 (11), 752-769
34. Cavani L., Ciavatta C., Gessa C. (2003) Identification of organic matter from peat, Leonardite and lignite fertilisers using humification parameters and electrofocusing. *Bioresource Technology*, 86 (1), 45-52
35. Cegarra J., Garcia D., Navarro A., Bernal M. P. (1994) Effects of heat on the alkali extraction of humic substances from peat. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 25 (15-16), 2685-2695
36. Celi L., Schnitzer M., Nègre M. (1997) Analysis of carboxyl groups in soil humic acids by a wet chemical method, Fourier-transform infrared spectrophotometry, and solution-state carbon-13 nuclear magnetic resonance. A comparative study. *Soil Science*, 162 (3), 189-197
37. Chambers F. M., Charman D. J. (2004) Holocene environmental change: contributions from the peatland archive. *The Holocene*, 14 (1), 1-6
38. Charman D. (2002) *Peatlands and environmental change*. Plymouth, University of Plymouth, 301.

39. 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
40. 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
41. Chen J., LeBoeuf J. E., Dai S., Gu B. (2003) Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions. *Chemosphere*, 50 (5), 639-647
42. Chen Y., Schnitzer M. (1978) The surface tension of aqueous solutions of soil humic substances. *Soil Science*, 125, 7-15
43. 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
44. Chien Y. Y., Bleam W. F. (1998) Two-dimensional NOESY nuclear magnetic resonance study of pH-dependent changes in humic acid conformation in aqueous solution. *Environmental Science & Technology*, 32, 3653-3658
45. Chien Y. Y., Kim E., Bleam W. F. (1997) Paramagnetic relaxation of antrazine solubilized by humic micellar solutions. *Environmental Science & Technology*, 31, 3204-3208
46. Chilom G., Bruns A. S., Rice J. A. (2009) Aggregation of humic acid in solution: Contributions of different fractions. *Organic Geochemistry*, 40 (4), 455-460
47. Chimitdorzhieva G. D., Andreeva D. B., Korsunov V. M. (2002) Humic acids of low peat and brown coal. *Doklady Biochemistry and Biophysics*, 384 (1-6), 189-192
48. Chin Y., Aiken R. G., Danielsen M. K. (1997) Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: the role of molecular weight and aromaticity. *Environmental Science & Technology*, 31 (6), 1630-1635
49. 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
50. Choudhry G., Webster G. R. B. (1989) Soil organic matter chemistry. Part 1. Characterization of several humic preparations by proton and carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 23, 227-242
51. Ciavatta C., Montecchio D., Francioso O., Manunza B., Govi M., Gessa C. (1997) Potentiometric and spectroscopic study of peat fulvic acids. In: *The role of humic substances in the ecosystems and in environmental protection* (Eds. J. Drozd, S. S. Gonet, N. Senesi, J. Weber). Wroclaw, Poland, 79-84
52. Cilenti A., Provenzano M. R., Senesi N. (2005) Characterization of dissolved organic matter from saline soils by fluorescence spectroscopy. *Environmental Chemistry Letters*, 3 (2), 53-56
53. Coates J. (2000) Interpretation of infrared spectra, a practical approach. In: Meyers R. A. (Ed.). *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley and Sons Ltd., 10815-10837
54. Coccozza 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
55. Conte P., Agretto A., Spaccini R., Piccolo A. (2005) Soil remediation: humic acids as natural surfactants in the washings of highly contaminated soils. *Environmental Pollution*, 135 (3), 515-522
56. Conte P., Piccolo A. (1999) High pressure size exclusion chromatography (HPSEC) of humic substances: molecular sizes, analytical parameters and column performance. *Chemosphere*, 38 (3), 517-528
57. Conte P., Spaccini R., Piccolo A. (2004) State of the art of CPMAAS ¹³C-NMR spectroscopy applied to natural organic matter. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 44, 215-223
58. Costa A. S., Passos E. A., Garcia C. A. B., Alves J. P. H. (2011) Characterization of dissolved organic matter in the Piau river estuary, Northeast Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22 (11), 2139-2147

59. Czechowski F., Golonka I., Jezierski A. (2004) Organic matter transformation in the environment investigated by quantitative electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy: studies on lignins. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60 (6), 1387-1394
60. Deshmukh A. P., Chefetz B., Hatcher P. G. (2001) Characterization of organic matter in pristine and contaminated coastal marine sediments using solid-state ^{13}C NMR, pyrolytic and thermochemolytic methods: a case study in the San Diego harbor area. *Chemosphere*, 45 (6-7), 1007-1022
61. Duarte R. M. B. O., Pio C. A., Duarte A. C. (2004) Synchronous Scan and Excitation-Emission Matrix Fluorescence Spectroscopy of Water-Soluble Organic Compounds in Atmospheric Aerosols. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 48 (2), 157-171
62. Dudarchik V. M., Prokhorov S. G., Smychnik T. P., Strigutskii V. P., Terentév A. A. (1997) On the role of hydrogen bonds in the paramagnetism in peat humic acids. *Colloid Journal*, 59, 287-290
63. Dudarchik V. M., Smychnik T. P., Skakovsky E. D. (1997) Investigating the fractions of peat humic acids and their destruction products by ^1H -NMR spectroscopy. *Solid Fuel Chemistry*, 31 (5), 95-100
64. Eggins B. R., Palmer F. L., Byrne J. A. (1997) Photocatalytic treatment of humic substances in drinking water. *Water Research*, 31 (5), 1223-1226
65. Eglīte L. (2007) *Humusvielas, to mijiedarbība ar augsni veidojošajiem komponentiem un humusvielu imobilizācija*. Latvijas Universitāte: LU Akadēmiskais apgāds, 160
66. Engebretson R. R., von Wandruszka R. (1994) Microorganization in dissolved humic acids. *Environmental Science & Technology*, 28, 1934-1941
67. Engebretson R. R., von Wandruszka R. (1996) Quantitative approach to humic acid associations. *Environmental Science & Technology*, 30, 990-997.
68. Esteves V. I., Duarte A. C. (1999) Thermogravimetric properties of aquatic humic substances. *Marine Chemistry*, 63, 225-233
69. 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
70. Fasurová N., Pospíšilová L. (2010) Characterization of soil humic substances by ultraviolet-visible and synchronous fluorescence spectroscopy. *Journal of Central European Agriculture*, 11 (3), 351-357
71. Fernandes A. N., Giovanela M., Esteves V. I., Sierra M. M. S. (2010) Elemental and spectral properties of peat and soil samples and their respective humic substances. *Journal of Molecular Structure*, 971 (1-3), 33-38
72. Ferrari G. M., Mingazzini M. (1995) Synchronous fluorescence spectra of dissolved organic matter (DOM) of algal origin in marine coastal systems. *Marine Ecology Progress Series*, 125, 305-315
73. 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
74. Fong S. S., Mohamed M. (2007) Chemical characterization of humic substances occurring in the peats of Sarawak, Malaysia. *Organic Geochemistry*, 38, 967-976
75. Francioso O., Ciavatta C., Montecchio D., Tugnoli V., Sanchez-Cortes S., Gessa C. (2003) Quantitative Estimation of Peat, Brown Coal and Lignite Humic Acids Using Chemical Parameters, ^1H -NMR and DTA Analyses. *Bioresource Technology*, 88, 189-195
76. Francioso O., Montecchio D., Gioacchini P., Ciavatta C. (2005) Thermal analysis (TG-DTA) and isotopic characterization of humic acids from different origins. *Applied Geochemistry*, 20, 537-544
77. 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

78. Fuchsman C. H. (1980) *Peat industrial chemistry and technology*. N. Y., Academic press, 279
79. Garnier-Sillam E., Hariyento S., Bourezgui Y. (1999) Humic substances in peats. *Analysis*, 27 (5), 405-408
80. Gašparovic B., Čosovič B. (2003) Surface-active properties of organic matter in the North Adriatic Sea, Estuarine, Estuar. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 58, 555-566
81. Geyer W., Hemidi F. A.-H., Brüggemann L., Hanschmann G. (2000) Investigation of soil humic substances from different environments using TG-FTIR and multivariate data analysis. *Thermochimica Acta*, 361, 139-146
82. Ghaly R. A., Ugursal V. I., Ghaly A. E., Mansaray K. G. (1999) Thermal degradation of diesel-contaminated peats in an air atmosphere. *Energy Sources*, 21, 417-432
83. Gierlach-Hladoň T., Szajdak L. (2010) Physico-Chemical Properties of Humic Acids Isolated from an Eriophorum-Sphagnum Raised Bog. In: *Mires and Peat* (Ed. M. Kļaviņš). Riga, University of Latvia Press
84. Glatzel S., Kalbitz K., Dalva M., Moore T. (2003) Dissolved organic matter properties and their relationship to carbon dioxide efflux from restored peat bogs. *Geoderma*, 113, 397-411
85. Glatzel S., Lemke S., Gerold G. (2006) Short-term effects of an exceptionally hot and dry summer on decomposition of surface peat in a restored temperate bog. *European Journal of Soil Biology*, 42 (4), 219-229
86. Gondar D., López R., Fiol S., Antelo J. M., Arce F. (2006) Cadmium, lead, and copper binding to humic acid and fulvic acid extracted from an ombrotrophic peat bog. *Geoderma*, 135, 196-203
87. 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
88. Gonet S. S., Cieslewicz J. (1998) Differential thermal analysis of sedimentary humic acids in light of their origin. *Environment International*, 24 (5/6), 629-636
89. González J. A., González-Vila F. J., Almendros G., Zacanda M. C., Polvillo O., Martín F. (2003) Preferential accumulation of selectively preserved biomacromolecules in the humus fractions from a peat deposit as seen by analytical pyrolysis and spectroscopic techniques. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68-69, 287-298
90. González Pérez M., Martín-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, ¹³C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. *Geoderma*, 118, 181-190
91. Grassi M., Gatti G. (1995) Nuclear magnetic resonance methods in environmental chemistry. *Annali di Chimica*, 85 (9/10), 487-502
92. Guetzloff T. F., Rice J. A. (1994) Does humic acid form a micelle? *Science of Total Environment*, 152, 31-35
93. Guetzloff T. F., Rice J. A. (1996) Micellar nature of humic colloids. In: *Proceedings American Chemical Society symposium series 651*. Humic and fulvic acids isolation, structure and environmental role. Washington, 18-25
94. Guignard C., Lemée L., Amblès A. (2000) Characterization and differentiation of humic acids and humin from two peat samples. In: *Proceedings of 10th International meeting of International humic substances society*. Toulouse, France, 241-244
95. Guignard C., Lemée L., Amblès A. (2005) Lipid constituents of peat humic acids and humin. Distinction from directly extractable bitumen components using TMAH and TEAAc thermochemistry. *Organic Geochemistry*, 36, 287-297
96. Hajje N., Jaffé R. (2006) Molecular characterization of Cladium peat from the Florida Everglades: biomarker associations with humic fractions. *Hydrobiologia*, 569, 99-112
97. Hänninen K. (2010) Historical and current progress in understanding the origin and structure of humic substances. *Chemistry and Ecology*, 26, 1-11

98. Hänninen K., Knuutinen J., Mannila P. (1993) Chemical characterization of peat fulvic acid fractions. *Chemosphere*, 27 (5), 747-755
99. Hatcher P. G., Maciel G. E., Dennis L. W. (1981) Aliphatic structure of humic acids; a clue to their origin. *Organic Geochemistry*, 3 (1-2), 43-48
100. Hatcher P. G., Spiker E. C., Orem W. H. (1986) Organic geochemical studies of the humification process in low-moor peat. In: *Peat and water: aspects of water retention and dewatering in peat* (Ed. C. H. Fuchsman). London, Elsevier, 195-213
101. Hayes M. H. B., MacCarthy P., Malcolm R. L., Swift R. S. (1989) *Humic substances II. In search of structure*. John Wiley & Sons, Chichester, UK, 746
102. Hetkorn N., Permin A., Perminova I., Kovalevskii D., Yudov M., Petrosyan V., Kettrup A. (2002) Comparative analysis of partial structures of a peat humic and fulvic acid using one- and two-dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of Environmental Quality*, 31 (31), 375-387
103. Hudson M., Baker A., Reynolds D. (2007) Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters – a review. *River Research and Applications*, 23 (6), 631-649
104. 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
105. Jezierski A., Czechowski F., Jerzykiewicz M., Chen Y., Drozd J. (2000) Electron paramagnetic resonance (EPR) studies on stable and transient radicals in humic acids from compost, soil, peat and brown coal. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 56, 379-385
106. Jezierski A., Czechowski F., Jerzykiewicz M., Drozd J. (2000) EPR investigations of structure of humic acids from compost, soil, peat and soft brown coal upon oxidation and metal uptake. *Applied Magnetic Resonance*, 18, 127-136
107. Jones M. N., Bryan N. D. (1998) Colloidal properties of humic substances. *Advances in Colloid and Interface Science*, 78 (1), 1-48
108. Jug T., Franko M. (2013) Fluorescence quenching as an indicator of the conformational change of humic acids. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 25 (12), 994-1001
109. Kalaitzidis S., Georgakopoulos A., Christanis K., Iordanidis A. (2006) Early coalification features as approached by solid state ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70 (4), 947-959
110. Kalbitz K., Geyer S. (2002) Different effects of peat degradation on dissolved organic carbon and nitrogen. *Organic Geochemistry*, 33 (3), 319-326
111. 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
112. Kalbitz K., Geyer W., Geyer S. (2000) A comparative characterization of dissolved organic matter by means of original aqueous samples and isolated humic substances. *Chemosphere*, 40 (12), 1305-1312
113. Kang S., Amarasiriwardena D., Veneman P., Xing B. (2003) Characterization of ten sequentially extracted humic acids and a humin from a soil in Western Massachusetts. *Soil Science*, 12, 880-887
114. Kawahigashi M., Fujitake N., Tsurudome T., Suzuki S., Otsuka H. (1997) Changes in configurations and surface active properties of humic acid with increasing concentration of NaCl. In: *Proceedings of the 8th IHSS meeting. The role of humic substances in the ecosystems and in environmental protection*. Wroclaw, Poland, 127-133
115. Keeler C., Maciel G. E. (2000) ¹³C NMR spectral editing of humic material. *Journal of Molecular Structure*, 550-551, 297-305
116. Kemp W. (1991) *Organic spectroscopy*. Edinburgh, Heriot-Watt University, 393

117. Kholodov V. A., Konstantinov A. I., Kudryavtsev A. V., Perminova I. V. (2011) Structure of humic acids in zonal soils from ^{13}C NMR data. *Eurasian Soil Science*, 44 (9), 976-983
118. 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
119. Klavins M. (1998) *Aquatic humic substances*. Riga: University of Latvia
120. Klüpfel L., Piepenbrock A., Kappler A., Sander M. (2014) Humic substances as fully regenerable electron acceptors in recurrently anoxic environments. *Nature Geoscience*, 7, 195-200
121. Kļaviņš M. (2010) Kas ir kūdra. Pieejams: [http://www.lu.lv/vpp/zeme/kudra/parkudru/\(skatits 20.11.2014.\)](http://www.lu.lv/vpp/zeme/kudra/parkudru/(skatits%2011.2014.))
122. Kögel-Knabner I. (1993) Biodegradation and humification processes in forest soils. In: *Soil Biochemistry* (Eds. J. M. Bollag, G. Stotzky). Marcel Dekker, New York, 101-135
123. Kononova M. M. (1966) *Soil organic matter, its nature, its role in soil formation and in soil fertility*. 2nd English ed. Oxford: Pergamon
124. Kretzschmar R., Christl I. (2001) Proton and metal cation binding to humic substances in relation to chemical composition and molecular size. In: *Humic substances: structures, models and functions* (Eds. E. A. Ghabbour, G. Davies). The Royal Society of Chemistry, 153-164
125. Kucerik J., Kamenarova D., Valkova D., Pekar M., Kislinger J. (2006) The role of various compounds in humic acid stability studied by TG and DTA. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 84 (3), 715-720
126. Kumke M. U., Specht C. H., Brinkmann T., Frimmel F. H. (2001) Alkaline hydrolysis of humic substances – spectroscopic and chromatographic investigations. *Chemosphere*, 45 (6-7), 1023-1031
127. Lam T. B. T., Iiyama K., Stone B. A. (1992) Cinnamic acid bridges between cell wall polymers in wheat and phalaris internodes. *Phytochemistry*, 31 (4), 1179-1183
128. Lamom 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
129. Lehtonen K., Hänninen K., Ketola M. (2001) Structurally bound lipids in peat humic acids. *Organic Geochemistry*, 32, 33-43
130. Leinweber P., Schulten H. R. (1992) Differential thermal analysis, thermogravimetry and in-source pyrolysis mass spectrometry studies on the formation of soil organic matter. *Thermochimica Acta*, 200, 151-167
131. Li L., Huang W., Peng P., Sheng G., Fu J. (2003) Chemical and Molecular Heterogeneity of Humic Acids Repetitively Extracted from a Peat. *Soil Science Society of America Journal*, 67 (3), 740-746
132. Lishtvan I. I., Korol N. T. (1975) Basic Properties of Peat and Methods for Their Determination. *Nauka I Teknika*. Minsk. (in Russian)
133. 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
134. 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
135. MacCarthy P. (2001) The principles of humic substances. *Soil Science*, 166 (11), 738-751
136. Maia C. M. B. F., Fukamachi C. R. B., Piccolo A., Mangrich A. S. (2012) EPR and DRIFT spectroscopic characterization of humic fractions during composting of sawdust and paper mill sludge. *Brazilian Journal of Foresty Research*, 32 (70), 1-6
137. 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

138. Malcom R. L., Hayes T. (1994) Organic solute changes with acidification in lake Skjervatjern as shown by ^1H NMR spectroscopy. *Environment International*, 20, 299-305
139. Mangrich A. S., Lermen A. W., Santos E. J., Gomes R. C., Coelho R. R. R., Linhares L. F., Senesi N. (1998) Electron paramagnetic resonance and ultraviolet-visible spectroscopic evidence for copper porphyrin in actinomycete melanins. *Biology and Fertility of Soils*, 26, 341-345
140. McDonnell R., Holden N. M., Ward S. M., Collins J. F., Farrell E. P., Hayes M. H. B. (2001) Characteristics of Humic Substances in Heathland and Forested Peat Soils of the Wicklow Mountains. *Biology and Environment: Proceedings of the Royal Irish Academy*, 101B (3), 187-197
141. Miano T. M., Senesi N. (1992) Synchronous excitation fluorescence spectroscopy applied to soil humic substance chemistry. *The Science of the Total Environment*, 117/118, 41-51
142. Milori D. M. B. P., Neto L. M., Bayer C., Mielniczuk J., Bagnato V. S. (2002) Humification Degree of Soil Humic Acids Determined by Fluorescence Spectroscopy. *Soil Science*, 167, 739-749
143. Mitchell B., Knight A. (1965) The Application of Differential Thermal Analysis to Plant Materials. *Journal of Experimental Botany*, 16 (46), 1-15
144. Montecchio D., Francioso O., Carletti P., Pizzeghello D., Chersich S., Previtali F., Nardi S. (2006) Thermal analysis (TG-DTA) and drift spectroscopy applied to investigate the evolution of humic acids in forest soil at different vegetation stages. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 83, 393-399
145. Moore P. D., Webb J. A. (1978) *An Illustrated Guide to Pollen Analysis*. Hodder and Stoughton, London, 133
146. Mursito A. T., Hirajima T. (2012) Hydrothermal Treatment of Hokkaido Peat – An Application of FTIR and ^{13}C NMR Spectroscopy on Examining of Artificial Coalification Process and Development. In: *Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology* (Ed. Theophanides Theophile), 179-190
147. Nasir S., Sarfaraz T. B., Vincent Verheyen T., Chaffee A. L. (2011) Structural elucidation of humic acids extracted from Pakistani lignite using spectroscopic and thermal degradative techniques. *Fuel Processing Technology*, 92, 983-991
148. Nomals P. (1936). *Latvijas purvi. Latvijas zeme, daba, tauta*. Riga, Valters un Rapa, 259-320
149. Ortiz J. E., Torres T., Delgado A., Julià R., Lucini M., Llamas F. J., Reyes E., Soler V., Valle M. (2004) The palaeoenvironmental and palaeohydrological evolution of Padul Peat Bog (Granada, Spain) over one million years, from elemental, isotopic and molecular organic geochemical proxies. *Organic Geochemistry*, 35 (11-12), 1243-1260
150. Page S. E., Wüst R. A. J., Weiss D., Rieley J. O., Shotyk W., Limin S. H. (2004) A record of Late Pleistocene and Holocene carbon accumulation and climate change from an equatorial peat bog (Kalimantan, Indonesia): implications for past, present and future carbon dynamics. *Journal of Quaternary Science*, 19 (7), 625-635
151. Painter T. J. (1998) Carbohydrate polymers in food preservation: an integrated view of the Maillard reaction with special reference to discoveries of preserved foods in *Sphagnum*-dominated peat bogs. *Carbohydrate Polymers*, 36 (4), 335-347
152. Painter T. J. (2003) Concerning the wound-healing properties of *Sphagnum* holocellulose: the Maillard reaction in pharmacology. *Journal of Ethnopharmacology*, 88 (2-3), 145-8
153. Pajęczkowska J., Sułkowska A., Sułkowski W. W., Jędrzejczyk M. (2003) Spectroscopic study of the humification process during sewage sludge treatment. *Journal of Molecular Structure*, 651-653, 141-149
154. Paul A., Stösser R., Zehl A., Zwirnmann E., Vogt R. D., Steinberg C. (2006) Nature and Abundance of Organic Radicals in Natural Organic Matter: Effect of pH and Irradiation. *Environmental Science & Technology*, 40 (19), 5897-5903
155. Perminova I. V., Frimmel F. H., Kovalevskii D. V., Abbt-Braun G., Kudryavtsev A. V., Hesse S. (1998) Development of a predictive model for calculation of molecular weight of humic substances. *Water Research*, 32 (3), 872-881

156. Perminova I. V., Frimmel F. H., Kudryavtsev A. V., Kulikova N. A., Abbt-Braun G., Hesse S., Petrosyan V. S. (2003) Molecular weight characteristics of humic substances from different environments as determined by size exclusion chromatography and their statistical evaluation. *Environmental Science & Technology*, 37, 2477-2485
157. Peuravuori J., Koivikko R., Pihlaja K. (2002) Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. *Water Research*, 36, 4552-4562
158. Peuravuori J., Pihlaja K. (1997) Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Analytica Chimica Acta*, 337, 133-149
159. Peuravuori J., Ingman P., Pihlaja K. (2003) Critical comments on accuracy of quantitative determination of natural humic matter by solid state ¹³C NMR spectroscopy. *Talanta*, 59 (1), 177-89
160. Peuravuori J., Monteiro A., Eglite L., Pihlaja K. (2005) Comparative study for separation of aquatic humic-type organic constituents by DAX-8, PVP and DEAE sorbing solids and tangential ultrafiltration: elemental composition, size-exclusion chromatography, UV-vis and FT-IR. *Talanta*, 65, 408-422
161. Piccolo A. (2001) The supramolecular structure of humic substances, *Soil Science*, 166 (11), 810-832
162. Piccolo A., Conte P., Cozzolino A. (2001) Chromatographic and spectrophotometric properties of dissolved humic substances compared with macromolecular polymers. *Soil Science*, 166, 174-185
163. Piccolo A., Conte P., Spaccini R., Chiarella M. (2003) Effects of some dicarboxylic acids on the association of dissolved humic substances. *Biology and Fertility of Soils*, 37, 255-259
164. Piccolo A., Nardi S., Concheri G. (1996) Macromolecular changes of humic substances induced by interaction with organic acids. *European Journal of Soil Science*, 47, 319-328
165. Plaschke M., Römer J., Klenze R., Kim J. I. (1999) In situ AFM study of sorbed humic acid colloids at different pH. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 160, 269-279
166. 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
167. Popov A., Borisova T. (2000) Adsorption of dicarboxylate anion at the water/1,2 - dichloroethane interface. Influence of counterions nature. *Journal of Colloid and Interface Science*, 236, 20-27
168. 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
169. Purmalis O., Kļaviņš M., Silamiķele I. (2013) Kūdras uzkrāšanās intensitāte augstajos purvos. *Latvijas Universitātes 70. zinātniskā konference "Vides zinātne"*, 170
170. Qiang T., Xiaoquan S., Zheming N. (1993) Comparative characteristic studies on soil and commercial humic acids. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 347, 330-336
171. Quideau S. A., Chadwick O. A., Benesi A., Graham R. C., Anderson M. A. (2001) A direct link between forest vegetation type and soil organic matter composition. *Geoderma*, 104, 41-60
172. Richard C., Guyot G., Trubetskaya O., Trubetskoj O., Grigatti M., Cavani L. (2009) Fluorescence analysis of humic-like substances extracted from composts: influence of composting time and fractionation. *Environmental Chemistry Letters*, 7 (1), 61-65
173. Robalds A., Klavins M., Dreijalte L. (2013) Sorption of thallium(I) ions by peat. *Water Science & Technology*, 68 (10), 2208-2213
174. Rosa A. H., Simões M. L., Camargo de Oliveira L., Rocha J. C., Neto L. M., Milori D. M. B. P. (2005) Multimethod study of the degree of humification of humic substances extracted from different tropical soil profiles in Brazil's Amazonian region. *Geoderma*, 127, 1-10

175. Rustschev D., Atanasov O. (1983) Thermal and group analysis of peat. *Journal of Thermal Analysis*, 27, 439-442
176. Sain-Jimenez C. (1994) Analytical pyrolysis of humic substances: pitfalls, limitations and possible solutions. *Environmental Science & Technology*, 28 (11), 1773-1780
177. Schaumann G. E. (2006) Soil organic matter beyond molecular structure Part I: Macromolecular and supramolecular characteristics. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 169 (2), 145-156
178. Scheffer R. A., Van Logtestijn R. S. P., Verhoeven J. T. A. (2001) Decomposition of *Carex* and *Sphagnum* litter in two mesotrophic fens differing in dominant plant species. *Oikos*, 92 (1), 44-54
179. Schellekens J., Buurman P., Fraga I., Martinez-Cortizas A. (2011) Holocene vegetation and hydrologic changes inferred from molecular vegetation markers in peat, Penido Vello (Galicia, Spain). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 299, 56-69
180. 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
181. Schnitzer M., Lévesque M. (1979) Electron spin resonance as a guide to the degree of humification of peats. *Soil Science*, 127 (3), 140-145
182. Schulten H.-R., Gleixner G. (1999) Analytical pyrolysis of humic substances and dissolved organic matter in aquatic systems: structure and origin. *Water Research*, 33 (11), 2489-2498
183. 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
184. Senesi N. (1990) Application of electron spin resonance (EPR) spectroscopy in soil chemistry. *Advances in Soil Science*, 14, 77-130
185. Senesi N., Miano T. M., Provenzano M. R. (1991) Fluorescence spectroscopy as a means for distinguish fulvic and humic acids from aquatic, dissolved and sedimentary, and terrestrial sources. In: *Humic substances in the aquatic and terrestrial environment, proceedings of the lecture notes in earth sciences*, (Eds. B. Allard, H. Borén, A. Grimvall A). Linköping, 21-23 August 1989. Springer-Verlag, Berlin, 63-73
186. Senesi N., Miano T. M., Provenzano M. R., Brunetti G. (1989) Spectroscopic and compositional comparative characterization of I.H.S.S. reference and standard fulvic and humic acids of various origin. *The Science of the Total Environment*, 81/82, 143-156
187. 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
188. Senesi N., Sakellariadou F. (1994) Structural and functional chemical properties of marine and coastal sedimentary humic acids. *Environment International*, 20 (1), 3-9
189. Senesi N., Steelink C. (1989) Application of ESR spectroscopy to the study of the humic substance. In: *Humic Substances II. In Search of Structures* (Eds. M. H. B. Hayes, P. MacCarthy, R. L. Malcolm, R. S. Swift). Wiley, Chichester, 373-408
190. Senesi N., Loffredo E. 1999. The chemistry of soil organic matter. In: *Soil Physical Chemistry*. (Ed. D. L. Sparks), 2nd ed. CRC Press, Boca Raton, FL, 239-370.
191. Shah S. S., Jamroz N. U., Sharif Q. M. (2001) Micellization parameters and electrostatic interactions in micellar solution of sodium dodecyl sulfate (SDS) at different temperatures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 178 (1), 199-206
192. 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
193. Shirshova L. T., Kholodov A. L., Zolotareva B. N., Fominykh L. A., Yermolayev A. M. (2009) Fluorescence spectroscopy studies of humic substance fractions isolated from permanently frozen sediments of Yakutian coastal lowlands. *Geoderma*, 149 (1-2), 116-123

194. Shotyk W. (1988) Review of the inorganic geochemistry of peats and peatland waters. *Earth-Science Reviews*, 25 (2), 95-176
195. 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
196. Sierra M. M. D., Rauen T. G., Tormen L., Debacher N. A., Soriano-Sierra E. J. (2005) Evidence from surface tension and fluorescence data of a pyrene – assisted micelle – like assemblage of humic substances. *Water Research*, 39, 3811-3818
197. Silamiķele I. (2010) *Humifikācijas un ķīmisko elementu akumulācijas raksturs augsto purvu kūdrā atkarībā no tās sastāva un veidošanās*. Latvijas Universitāte: LU Akadēmiskais apgāds, 172
198. Sire J., Klavins M., Kreismanis J., Jansone S. (2009) Impact of the process of isolating humic acids from peat on their properties. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 36 (2), 345-355
199. Sivakova L. G., Lesnikova N. P., Kim N. M., Rotova G. M. (2011) Physicochemical properties of the humic substances of peat and brown coal. *Solid Fuel Chemistry*, 45 (1), 1-6
200. 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
201. Spaccini R., Piccolo A. (2009) Molecular characteristics of humic acids extracted from compost at increasing maturity stages. *Soil Biology & Biochemistry*, 41, 1164-1172
202. Steelink C. (1987) Review of ESR spectroscopy of humic substances. In: *NMR of humic substances and coal. Techniques, problems and solutions*. (Ed. R. L. Weshaw). Lewis publishers, USA, 47-70
203. Stevenson F. J., Cole M. A. (1999) *Cycles of Soils: Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur, Micronutrients*. John Wiley & Sons, 429
204. Stevenson F. J. (1994) *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. 2nd edition. Wiley & Sons, New York
205. Stevenson I. L., Schnitzer M. (1982) Transmission electron microscopy of extracted fulvic and humic acids. *Soil Science*, 133, 179-185
206. Stuart B. (2004) *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, New York, 242
207. Sun W. L., Ni J. R., Xu N., Sun L. Y. (2007) Fluorescence of sediment humic substance and its effect on the sorption of selected endocrine disruptors. *Chemosphere*, 66 (4), 700-707
208. Sutton R., Sposito G. (2005) Molecular structure in soil humic substances: The new view. *Environmental Science & Technology*, 39 (23), 9009-9015
209. Šīre J. (2010) *Composition and properties of rised bog peat humic acids*. Promocijas darbs. Latvijas Universitāte: LU Akadēmiskais apgāds, 138
210. Tan K. H. (2000) *Environmental soil science*. 2nd ed. N.Y.: Marcel Dekker
211. Tan K. H. (2003) *Humic Matter in Soil and the Environment: Principles and Controversies*. Marcel Dekker, Inc., New York
212. Tan K. H. (2005) *Soil sampling, preparation, and analysis*. 2nd edition. N.Y.: Taylor & Francis group, 623
213. Tan K. H. (2011) The new look and nanotube concept of humic acids. *Soil Science website*, Dr. Kim H. Tan. Available: <http://drkhtan.weebly.com> (15.09.2014.)
214. Tan K. H. (2014) *Humic matter in soil and the environment: principles and controversies*. 2nd edition. CRC Press, Taylor & Francis Group, NW, 463
215. Tareq S. M., Tanaka N., Ohta K. (2004) Biomarker signature in tropical wetland: lignin phenol vegetation index (LPVI) and its implications for reconstructing the paleoenvironment. *Science of the Total Environment*, 324 (1-3), 91-103
216. Tatzber M., Stemmer M., Spiegel H., Katzlberger C., Haberhauer G., Mentler A., Gerzabek M. H. (2007) FTIR-spectroscopic characterization of humic acids and humin fractions obtained by advanced NaOH, Na₄P₂O₇, and Na₂CO₃ extraction procedures. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 170 (4), 522-529

217. Terashima M., Fukushima M., Tanaka S. (2004) Evaluation of solubilizing ability of humic aggregate basing on the phase – separation model. *Chemosphere*, 57, 439-445
218. Terashima M., Fukushima M., Tanaka S. (2004) Influence of pH on the surface activity of humic acid: micelle-like aggregate formation and interfacial adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 247, 77-83
219. 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
220. 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
221. Tikhova V. D., Shakirov M. M., Fadeeva V. P., Dergacheva M. I. (1998) Specific features of humic acids from various soils as studied by thermal analysis and ¹³C NMR. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 71 (7), 1173-1176
222. Tipping E. (2002) *Cation binding by humic substances*. Cambridge University Press: Cambridge, UK
223. Tombácz E. (1999) Colloidal properties of humic acids and spontaneous changes of their colloidal state under variable solution conditions. *Soil Science*, 164 (11), 814-824
224. Twardowska I., Kyzioł J. (1996) Binding and chemical fractionation of heavy metals in typical peat matter. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 354 (5-6), 580-586
225. Uyguner C. S., Bekbolet M. (2005) Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV-Vis and fluorescence spectroscopy. *Catalysis Today*, 101 (3), 267-274
226. Uyguner C. S., Hellriegel C., Otto W., Larive C. K. (2004) Characterization of humic substances: implications for trihalomethane formation. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378 (6), 1579-1586
227. 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
228. Van Krevelen D. W. (1950) Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. *Fuel*, 29, 269-284
229. 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
230. 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
231. Vieyra F. E. M., Palazzi V. I., Sanchez de Pinto M. I., Borsarelli C. D. (2009) Combined UV-Vis absorbance and fluorescence properties of extracted humic substances-like for characterization of composting evolution of domestic solid wastes. *Geoderma*, 151 (3-4), 61-67
232. Vitt D. H., Wieder R. K. (2006) Functional characteristics and indicators of boreal peatlands. In: *Boreal Peatland Ecosystems* (Eds. D. H. Vitt, R. K. Wieder). Springer-Verlag Berlin Heidelberg
233. Wandruszka R. (1998) The micellar model of humic acid: evidence from pyrene fluorescence measurements. *Soil Science*, 163 (12), 921-930
234. Wandruszka R. (2000) Humic acids: Their detergent qualities and potential uses in pollution remediation. *Geochemical Transactions*, 2, 38-42
235. Warburton J., Holden J., Mills A. J. (2004) Hydrological controls of surficial mass movements in peat. *Earth-Science Reviews*, 67 (1-2), 139-156
236. Wersahw R. L. (1986) A new model for humic materials and their interactions with hydrophobic organic chemicals in soil – water and sediment – water systems. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1, 29-45

-
237. Wersahw R. L. (1990) The importance of humic substance – mineral particle complexes in the modelling of contaminant transportation sediment – water systems. In: *Organic substances and sediments in water. Vol. 1, Humics and soil* (Ed. R. A. Baker). Boca Raton: Lewis Publ., 23-35
 238. 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
 239. Wershaw R. L. (1993) Model for humus in soils and sediments. *Environmental Science & Technology*, 27, 814-816
 240. World energy council (2013) Survey of energy resources. Available: https://www.google.lv/?gws_rd=ssl#q=World+energy+council+2013+peat (20.10.2014.)
 241. 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
 242. Yates L. M., von Wandruszka R. (1999) Effects of pH and metals on the surface tension of aqueous humic materials. *Soil Science Society of America Journal*, 63, 1645-1649
 243. Yavitt J. B., Wieder R. K., Lang G. E. (1993) CO₂ and CH₄ dynamics of a sphagnum dominated peatlands in West Virginia. *Global Biogeochemical Cycles*, 7 (2), 259-274
 244. 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
 245. Zaccone C., Cocozza C., Shotyk W., Miano T. M. (2008) Humic acids role in Br accumulation along two ombrotrophic peat bog profiles. *Geoderma*, 146, 26-31
 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
 247. 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
 248. 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
 249. Zaccone C., Casiello G., Longobardi F., Bragazza L., Sacco A., Miano T. M. (2011) Evaluating the 'conservative' behaviour of stable isotopic ratios ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, and $\delta^{18}\text{O}$) in humic acids and their reliability as paleoenvironmental proxies along a peat sequence. *Chemical Geology*, 285 (1), 124-132
 250. Zavarzina A. G., Demin V. V., Nifanteva T. I., Shkinev V. M., Danilova T. V., Spivakov B. Y. (2002) Extraction of humic acids and their fractions in poly(ethylene glycol)-based aqueous biphasic systems. *Analytica Chimica Acta*, 452, 95-103
 251. Zavalova N. E., Konchits V. A. (2009) Thermographic characteristics of humic acids of sod-podzolic clay loam soil of Cisuralia. *Russian Agricultural Sciences*, 35 (1), 42-44
 252. Ziechmann W. (1994) *Humic Substances*. George August Universität Göttingen, Bibliographischer Institut. Wissenschaftsverlag, Mannheim

UNIVERSITY OF LATVIA
FACULTY OF GEOGRAPHY AND EARTH SCIENCES
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL SCIENCE



Oskars Purmalis

**PEAT HUMIC SUBSTANCES:
COMPOSITION AND INFLUENCING FACTORS
OF THEIR FORMATION**

SUMMARY OF DOCTORAL THESIS

Submitted for the degree of Doctor of Geography in Environmental Science,
Subfield of Environmental Protection

Rīga, 2015

The research for doctoral thesis was carried out at the Department of Environmental Science, Faculty of Geography and Earth Sciences, University of Latvia, from 2010 to 2014, and it has been supported by the European Social Fund within the project “Support for Doctoral Studies at University of Latvia”, No. 2009/0138/1DP/1.1.2.1.2./09/IPIA/VIAA/004.



IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Also support from ESF project “Interdisciplinary team of young scientists for research of bog resources, sustainable use and protection in Latvia (PuReST)”, No. 2014/0009/1DP/1.1.1.2.0/13/APIA/VIAA/044 is acknowledged.

Supervisor: Prof., *Dr. habil. chem.* **Māris Kļaviņš**

Reviewers:

Prof., *Dr. chem.*, Latvia University of Agriculture, **Viesturs Kreicbergs**
Assoc. Prof., *Dr. geogr.*, University of Latvia, **Laimdota Kalniņa**
Assoc. Prof., PhD, Tallinn University of Technology **Viia Lepane**

The thesis will be defended at a public session of the Doctoral Committee of Environmental Science, University of Latvia, at the Faculty of Geography and Earth Sciences of the University of Latvia (10 Alberta Street, Riga, Latvia) on March 27, 2015 at 13:00.

The thesis is available at the Library of the University of Latvia (19 Raina Blvd., Riga, Latvia).

Chairman of the Doctoral Committee:

Prof., *Dr. biol.* **Viesturs Melecis**, University of Latvia

Promotion Council:

Prof., *Dr. biol.* **Viesturs Melecis**
Assoc. prof., *Dr. biol.* **Gunta Sprinģe**, Secretary
Prof., *Dr. habil. chem.* **Māris Kļaviņš**
Prof., *Dr. geogr.* **Olģerts Nikodemus**
Prof., *Dr. habil. chem.* **Andris Zicmanis**
Prof., *Dr. chem.* **Arturs Viksna**
Researcher, *Dr. chem.* **Linda Dobkeviča**

© University of Latvia, 2015

© Oskars Purmalis, 2015

ANNOTATION

In doctoral thesis humic substances (HS) isolated from three different ombrothrophic bog profiles in Latvia with different degree of humification, age, origin, botanical composition are studied. HS which were isolated from different environments including industrially produced and reference ones are compared with peat HS. Multi-parameter characterization of macromolecular properties of peat HS were performed in order to analyze structural changes and properties of HS during decay and humification processes. Characterization of HS was used by various methods including fluorescence spectroscopy, FTIR, NMR and UV spectrometry as well as analysis of the elemental composition, functional group content, hydrophobicity, thermogravimetric parameters and others. The results show the structural changes of macromolecular properties of HS during humification affecting their properties, behavior in the environment as well as complexing properties in contact with environmental pollutants. Formation of HS in bogs is greatly influenced by botanical composition of peat; also important is the presence of microbial biota and their metabolites with such transformation processes of organic matter as humification and coalification. Degradation of organic material, enzymatic reactions and synthesis of refractory compounds are ongoing simultaneously. Results have proven that relatively aliphatic material during transformation becomes aromatic with increasing amount of carbon and carboxylic acidity.

Keywords: peat, humic substances, humification, transformation of organic carbon

CONTENTS

Introduction	125
1. Literature review	130
1.1. Humic substances and their structure	130
1.2. Humification of organic matter	130
1.3. Precursors of humic substances	131
1.4. Research of properties of peat and its humic substances	132
2. Materials and methods	133
2.1. Sampling	133
2.2. Characterization of peat and its humic substances	137
3. Results and discussion	139
3.1. Elemental composition of peat	139
3.2. Elemental composition of peat humic substances	140
3.3. Elemental ratios of peat humic substances	140
3.4. UV-Vis spectrometry of peat humic substances	142
3.5. Fluorescence spectroscopy of peat humic substances	143
3.6. FT-IR spectrometry of peat humic substances	146
3.7. Proton (¹ H) nuclear magnetic resonance spectrometry of peat humic substances	147
3.8. ¹³ C nuclear magnetic resonance spectroscopy of peat humic substances	148
3.9. Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of peat humic substances	152
Conclusions	154
References	155

INTRODUCTION

Topicality of thesis

Peat is a light brown to black organic material formed under waterlogged conditions from partial decomposition of mosses and other bryophytes, sedges, grasses, shrubs, or trees (Cocozza et al., 2003). Total area of bogs on Earth is approximately 4×10^6 km² which is around 3% of the terrestrial area, and around 87% of those are in boreal and subarctic regions (Vitt, 2006). Bog areas are used for agricultural production and afforestation (about 40% of the total area are wetlands), industrial peat extraction (approximately 0.1% of the total area of bogs) (World energy council, 2013), nature conservation as well as for reconstruction of environmental, paleoenvironmental and climatic conditions (Zaccone et al., 2007; Hughes et al., 2012). The wetlands are also storages of organic carbon. Industrial extraction of peat resources is mostly done for energy and agricultural production, significantly less usage can be linked to medicine, industrial manufacturing and production of humic substances (HS). Research of organic material in bogs increases the level of understanding about organic carbon transformation during humification; it significantly improves knowledge about peat and its HA properties. Therefore it contributes to the creation of innovative agricultural products and new fields of application.

HS represent a significant part (which may exceed 50%) of the peat mass thus representing a significant portion of importance in biogeochemical cycle of the organic material (Jones et al., 1998; Tan, 2003). The formation of HS includes the humification of plant tissues and biomolecules in the presence of microorganisms: abiotic, biotic and pyrolytic material degradation (Wershaw, 2004). Synthesis of HS is the result of degradation, synthesis and enzymatic reactions, also interaction of compounds present in the environment (Tan, 2003). Microorganisms consume and use for their metabolism a large part of carbohydrates, lipids, nucleic acids and proteins, but presence of various humification conditions largely influence composition of organic matter. Different environmental and humification conditions are responsible for the formation of HS with typical properties and origin (soil, coal, bogs, sediment, aquatic sources). HS can be described as being yellow to black in color, of high molecular weight and refractory. HS are the most common organic compounds on Earth and play a major role in the global carbon biogeochemical cycle (Sutton et al., 2005).

Topicality of research of peat humic substances

Particularly important research is done on HS isolated from full peat profiles, because in such stable and anaerobic environment as bogs are, transformation processes of organic matter differ a lot from that in other sources. Studies of full peat profiles also allow to tracking of changes in the structure of organic matter during humification

process. Previous studies of peat HS confirm their aliphatic structure and polysaccharides as a major design element, but are not fully explaining the increase of aromaticity during humification, as well as the influence of vegetation. Although properties and structure of HS have been studied before, the HS isolated from full peat bog profiles are studied considerably less (Anderson et al., 1986; Coccoza et al., 2003; Sierra et al., 2005; Zaccone et al., 2007; Sire, 2010). The actuality of research is high as in Latvia 10.8% of territory is occupied by bogs, thus containing 0.4% of the world's total peat reserves (Sire, 2010). Studies of structure and properties of peat HS, besides creating better understanding of transformation of organic material, are also important as an applied research considering industrial production needs in order to obtain products with desirable characteristics.

Applications of humic substances include but are not limited to stimulating of the plant growth, therapeutic purposes, antimicrobial dressings, feed additives, drilling fluids, additives for asphalt and concrete production, environment remediation.

Hypothesis

The formation of peat humic substances and their structure is determined by the bog vegetation, whereas humification process by itself has only a secondary role.

Aim of the thesis

The aim of the thesis is to study comparatively development and properties of humic substances (particularly humic acids) isolated from full bog profiles as well as the influence of humification conditions to the formation of them using multi-parameter physical-chemical analysis methods.

Tasks of the thesis

1. Extract humic acids from 3 different bogs in Latvia, perform a complex characterization and compare properties of humic and fulvic acids in peat with humic acids isolated from other sources.
2. Clarify the importance of humification processes in development of properties of peat humic acids.
3. Analyze the link between peat genesis and composition of peat humic acids.

Scientific novelty and potential practical applications

In PhD thesis complex characterization of peat humic acids isolated from full peat profiles and influence of humification processes to properties and structural components of peat humic acids were performed. Coherences among properties of peat humic acids, peat composition, peat forming biota and other factors were studied.

Characterization of peat humic substances in peat profile provides valuable information about the structural changes of organic matter during humification as well as about the formation of humic acids. Composition and structural features of humic substances is a precondition to development of materials for industrial applications and

new products. Identification of properties of humic acids can be used for innovative solutions, e.g., content of aromatic and hydrophilic functional groups alter their ability to form complexes with environmental pollutants. Knowledge about properties and structural units can be used for modification and synthesis to create desired properties of the material for achieving higher efficiency in various application fields. Humic substances have the ability to form complexes with metal ions, radionuclides, insoluble hydrophobic organic substances, petroleum products and non-metallic materials and this property can be used for the binding of environmental pollutants. Formation of complexes with pollutants and toxicants is the property widely used in environmental remediation.

Approbation

The results of the doctoral thesis are published in 8 scientific articles, presented in 18 reports at international conferences and in 11 reports at local conferences in Latvia.

Scientific Publications:

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. Kļaviņš 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

Reports Presented at the International Conferences:

1. Purmalis O., Kļaviņš 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., Kļaviņš M., Ansonē 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., Kļaviņš 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. Kļaviņš, M., Silamiķele I., Purmalis, O. and Ansonē 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., Ansonē L., Robalds A., Silamiķele 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, AIIC 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

Author's contribution

The author has studied peat profiles of three full raised bogs in Latvia. Each peat profile was divided into layers with different botanical composition and peat decomposition degree. From corresponding peat samples using recommendations of IHSS 75 different samples of humic acids were extracted. Complex characterization of peat humic acids was done at the Department of Environmental Sciences, Faculty of Geography and Earth Sciences, University of Latvia, but individual properties and structural components of HS were studied at Faculties of Chemistry and Biology, University of Latvia as well as at Latvian Institute of Organic Synthesis, Latvian State Institute of Wood Chemistry, University of Wolfgang Goethe (Germany, Frankfurt), Tallinn University of Technology (Estonia) and finally ²¹⁰Pb dating of peat samples was carried out at the University of Maine (USA).

1. LITERATURE REVIEW

1.1. Humic substances and their structure

Humic substances are an operationally defined category of naturally occurring, biogenic, heterogeneous organic substances that can generally be characterized as being yellow to black in color, of high molecular weight and refractory. They are forming during decomposition of organic material as a result of microbial metabolism and are one of the most abundant organic compounds on Earth, as well as they play a major role in the global carbon biogeochemical cycle (Sutton et al., 2005). They are widely distributed in the environment and can be found in soil, peat, coal, aquatic sediments, water, and play an important role in the environment by taking part in sequestration of organic carbon, improving soil fertility, oxidation and reduction processes, as well as form complexes with environmental pollutants, thereby affecting their fate in the environment (Terashima et al., 2003; Sutton et al., 2005). Humic substances can be divided into three fractions: a) humin – the fraction of humic substances that is not soluble in water at any pH; b) humic acid (HA) – not soluble in water under acidic conditions (below pH 2), but become soluble at higher pH; c) fulvic acid – soluble under all pH conditions (Stevenson, 1994; Sutton et al., 2005).

Although there are different concepts for the structural description of humic substances, however widely generalized hetero-structural concept of HS is used that characterizes substances with one or more aromatic ring compounds linked with ethers, esters, aliphatic compounds, carboxyl and hydroxyl groups (Stevenson, 1994; Zaccone et al., 2011).

1.2. Humification of organic matter

Humification can be defined as the transformation of numerous groups of substances (proteins, carbohydrates, lipids etc.) and individual molecules present in living organic matter into groups of substances with similar properties (humic substances) (Francioso et al., 2003). Humification includes different biochemical reactions and is strongly related to element cycles in environment (Tan, 2003; Tan, 2014), as well as it plays an important role in the diagenesis of fossil carbon deposits (Houghton, 2003). Humification of living organic matter is a complex subject of study considering the high variability of environmental conditions under which it decays, slow pace of humification reactions and a large number of organic molecules composing living organic matter, as well as their structural differences. It can be supposed that humification conditions (temperature, redox conditions, pH, mineralization and other parameters) have impact on the structure and properties of refractory intermediate transformation products of living organic matter – humic substances (Barančikova et al., 1997; Remaury et al., 1999).

The components of plant tissue during humification process can undergo three possible types of degradation reactions: abiotic, biotic and pyrolytic degradation of organic material (Wershaw, 2004). These products are involved in interactions of microorganisms and their metabolites. This means that HS are formed from different compounds: lignin, tannins, cellulose and other carbohydrates, proteins and microbial metabolites, amino acids, waxes, lipids (Fuchsman, 1980; Tan, 2003; Tan, 2014).

During humification decrease of methoxyl groups and amount of polysaccharides in structure of humic substances is observed (Kögel-Knabner, 1993; Allard, 2006), but quite often aromaticity increases as well as the amount of lipids and furans as a degradation product of polysaccharides (Lu et al., 2001; Tan, 2003, Wershaw, 2004; Allard, 2006). Humification process also diminishes the number of carboxyl groups and aldehydes, reduces amount of oxygen in lignin and aromatic compounds (Kögel-Knabner, 1993) and it is affected by both the type of vegetation and its diversity and environmental conditions.

1.3. Precursors of humic substances

Plant biopolymers and other compounds that are essential to the formation of the structure and composition of humic substances are called precursors.

Precursors of HS are lignin, carbohydrates, phenols and polyphenols, quinones, plant polyesters, aliphatic acids, vegetable waxes, amino acids, proteins, amino sugars, tannins, terpenes, lipids, sterols, nucleic acids, plant hormones (auxine, etc.), vitamins and, nowadays, we can also mention the man-made organic and inorganic substances (Tan, 2003; Wershaw, 2004, Allard, 2006; Tan, 2014).

Cellulose and hemicellulose play an important role in humification because they are forming most of peat-forming vegetation, as well as lignin and its transformation products which can be associated with vascular plants (Tan, 2003). From these compounds during humification as transformation products, there are phenol and polyphenol compounds, providing a significant part of the structure of HS, and they can transform (decarboxylation and demethylation) into quinones. Transformation products of lignin besides phenolic compounds contain also aromatic amines and other simpler compounds that can form complexes with carbohydrates and proteins and take part in esterification reaction (Tan, 2003).

Best known and widely studied plant polyesters are cutin and suberin which are the main source of lipids, whose amount and distribution in organic material depend on the conditions of humification (Allard, 2006). It is because part of lipids are relatively quickly degrading under aerobic conditions, but such lipid fractions as sterols, terpenes, waxes and paraffin are relatively resistant to degradation (Tan, 2003). Sterols and steroids found in peat bogs are the main reasons for using peat in balneology and therapeutic purposes (Ziechmann, 1994). With the increase of the depth of peat profile and humification degree, amount of stable compounds as waxes and bitumen is growing (Kļaviņa et al., 2011). The ability of sphagnum peat to inhibit microbial activity has an important role because of the presence of, e.g., secondary metabolites (tannins) (Wershaw, 2004).

1.4. Research of properties of peat and its humic substances

Already during early stages of research of peat and its HS it was understood that those are formed from carbohydrates and contain carboxyl, hydroxyl groups and phenols, as well as carbon ranging from 55 to 67%, while the oxygen is ranging from 28 to 36% (Fuchsman, 1980). Peat HS compared to lignin and leonardite HS have a distinct amount of oxygen-containing functional groups (-COOH, O-CH₃, -C=O and phenolic hydroxyl groups) related to the origin of carbohydrates, notwithstanding lignin and leonardite HS have significantly different aromatic moieties (polycyclic quinones and carbonyl amides) (Francioso et al., 2001). Aliphaticity and concentration of carboxyl groups of peat HS are higher in comparison to soil HS, but have lower aromaticity (Yamaguchi et al., 1998). During the peat formation even at one particular site, significant changes could have happened with vegetation, temperature, amount of precipitation and, correspondingly, with bog hydrological conditions and land use in the basin of wetland (Caseldine et al., 2000; Chapman et al., 2001; Zaccone et al., 2007). Therefore besides properties of peat HS the molecular descriptors of organic matter diagenetic processes should also be identified. Notwithstanding the importance of this subject, the relations between the properties of peat (especially in full peat profiles) and those of peat humic substances have been studied comparatively little (Anderson et al., 1986; Cocozza et al., 2003; Gondar et al., 2005; Zaccone et al., 2007; Sire, 2010). Research results confirm the importance of HS precursors such as cellulose, hemicellulose, lignin and tannins as the building elements of HS structure consisting of aliphatic part (polysaccharides, lipids, etc.) and aromatic part (phenolic compounds, lignin derivatives, etc.) (Wershaw, 1993). The variability of peat properties is less than that in properties of peat-forming living matter, thus revealing the dominant impact of humification process to the properties of peat. Correspondingly, composition of peat humic acids is little affected by differences in the composition of precursor living organic material.

Variety of techniques is used for the analysis of the structure and properties of humic substances including spectroscopic methods. Each method contributes to characterization of properties of HS and detection of structural changes during humification process. In the pyrolysis products of peat HS there is observed a higher amount of aliphatic hydrocarbons than in HS isolated from brown coal, soil and water (Lu et al., 2000). It is because humification process in bogs is happening in acidic and anaerobic environment. During humification under these conditions amount of carbohydrates decreases, whereas amount of aliphatic and aromatic compounds increases (Zaccone et al., 2008; Schellekens et al., 2009). In peat and corresponding peat HS there are significantly more syringyl derivatives and phenolic compounds than in soil HS due to the presence of lignin in organic material. These derivatives could be associated with degradation of melanoids, amino acids and polyphenols (Chefetz et al., 2002).

2. MATERIALS AND METHODS

Analytical grade reagents (Merck Co., Sigma-Aldrich Co., Fluka Chemie AG) were used without purification. For preparation of solutions, high purity water Millipore Elix 3 (Millipore Co.) 10-15 M Ω /cm was used throughout the study.

Peat profiles were obtained from well-characterized, typical raised bogs (Fig. 2.1.) – Eipurs, Dizpurvs and Dzelve. Studied bogs are located in lowlands, have similar origin although their lithology is largely different.

2.1. Sampling

Full peat profiles (from the surface to the underlying sediment) were obtained by using peat corer (*Eijkelkamp*) and the full profiles were cut into distinct layers (not more than 5 cm) considering different decomposition degree and botanical composition of sediments. From corresponding peat samples, HA were extracted by using procedures recommended by International Humic Substances Society (IHSS) (Tan, 2005). In total 75 peat HA samples were isolated and characterized, their comparison with humic and fulvic acids isolated from other environments was performed.



Figure 2.1. Sampling sites of peat humic acids: 1 – Dzelve Bog; 2 – Eipurs Bog; 3 – Dizpurvs Bog

Eipurs bog

Eipurs Bog is located in the central part of Latvia and occupies 179 hectares. The lowest part of Eipurs Bog is formed by fen wood-grass peat, *Hypnum* and sedge-*Hypnum* peat (Fig. 2.2.) (57°14'53.4" N; 24°37'00.3" E), layers are covered by transition type wood peat. The upper part of profile is represented by a 3.45 m thick layer of raised bog peat of different type and decomposition degree.

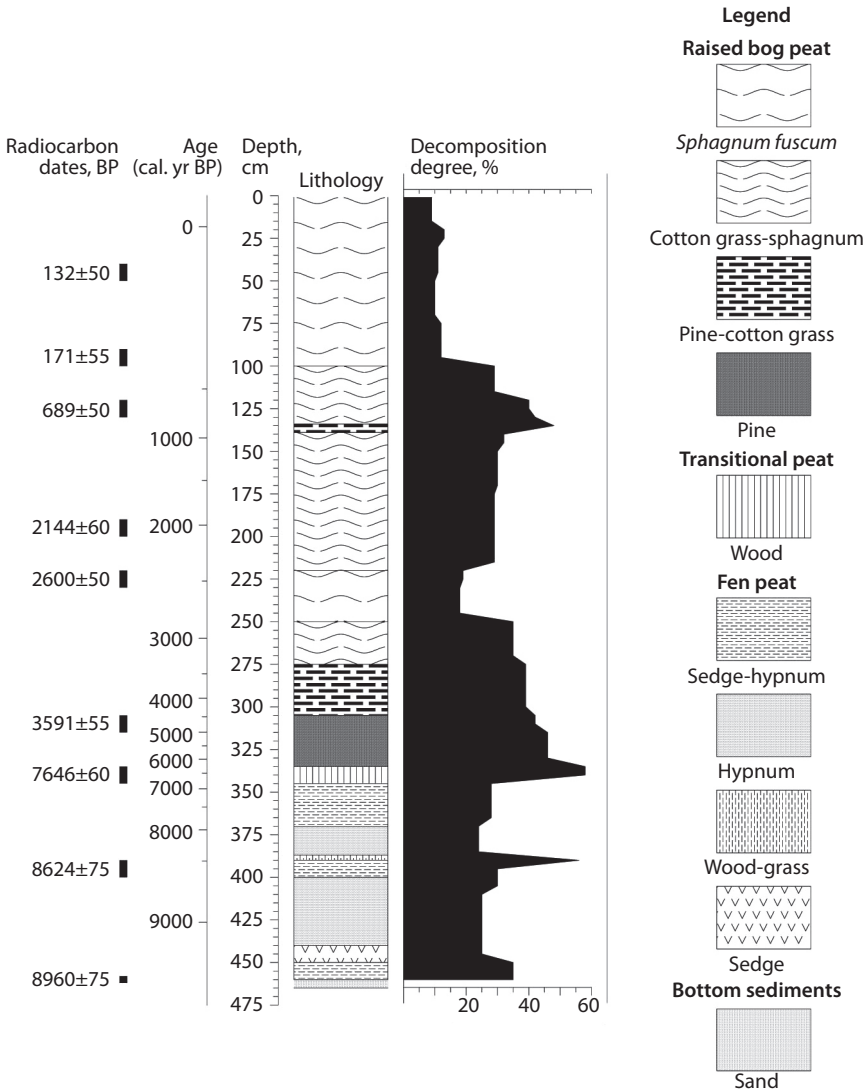


Figure 2.2. Peat stratigraphy, botanical composition and age in Eipurs Bog (prepared by Kuske E.)

Dzelve Bog

Dzelve Bog is located very close to Eipurs Bog in the central part of Latvia and occupies 1315 hectares. In Dzelve Bog a raised bog cotton grass peat layer covers the sandy bottom, overlaid by pine-cotton grass peat. The upper part of peat section is represented by a 3.2 m thick *Sphagnum fuscum* peat layer with a decomposition level of 9 to 17% (Fig. 2.3.) (57°13'58.2" N; 24°30'12.2" E).

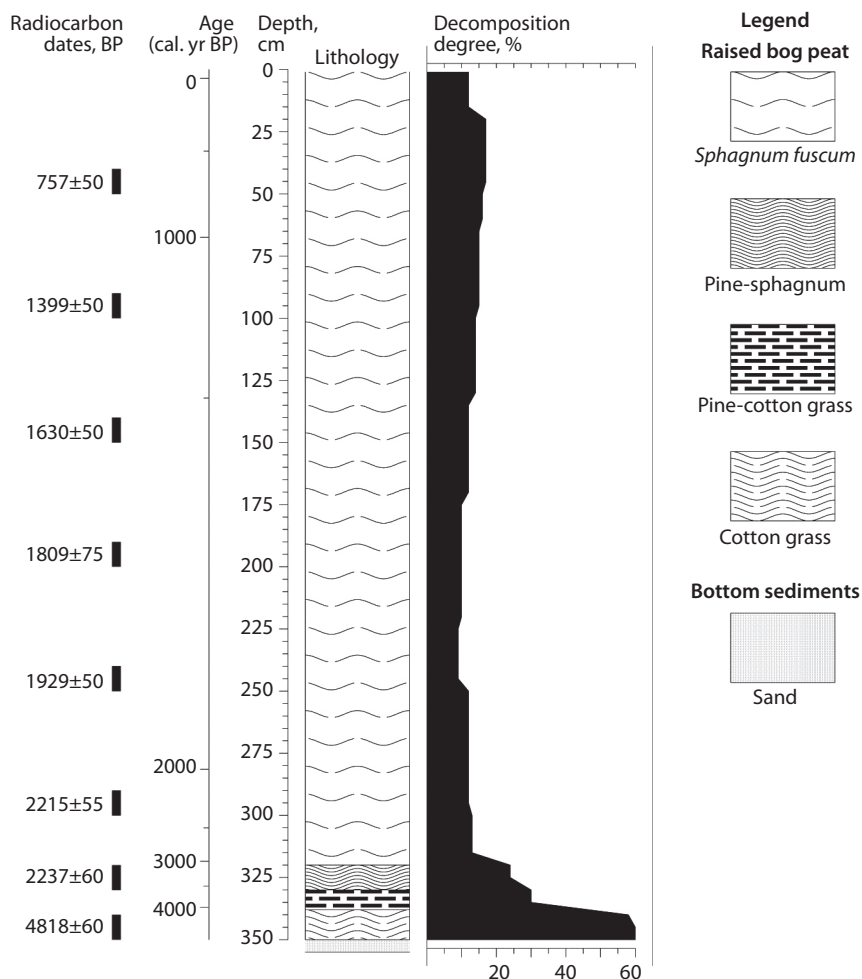


Figure 2.3. Peat stratigraphy, botanical composition and age in Dzelve Bog (prepared by Kuske E.)

Dizpurvs

The lowest part of Dizpurvs Bog is formed by fen sedge, sedge-grass, hypnum peat (Fig. 2.4.) (57°34'51.2"; 022°07'00.1"), and these layers are covered by transition type sedge-sphagnum peat. The upper part is represented by a 2.15 m thick layer of raised cotton-grass, sphagnum-cotton grass peat.

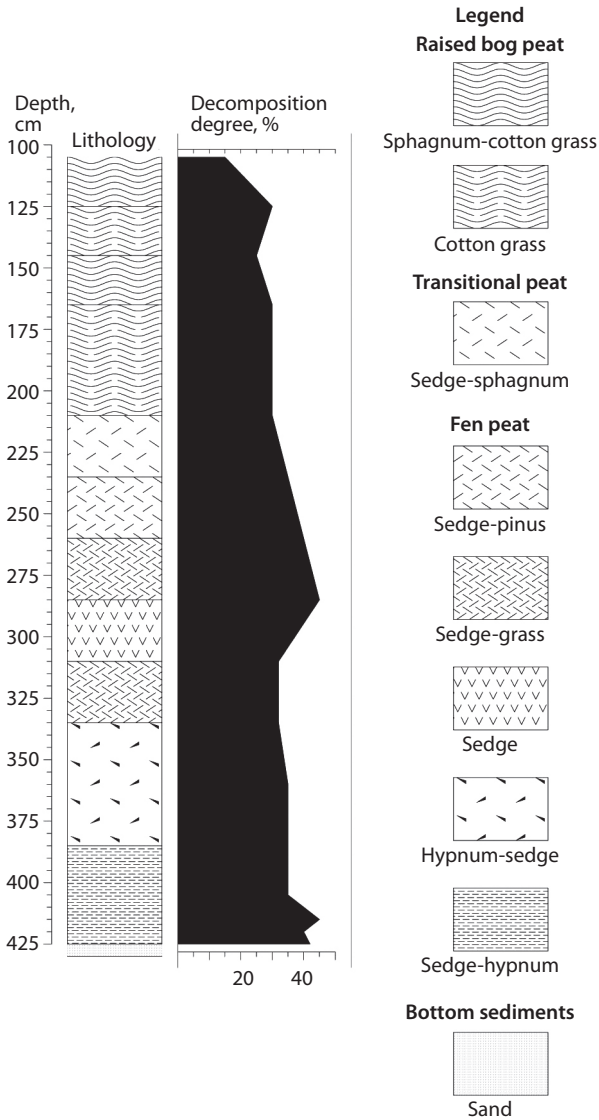


Figure 2.4. Peat stratigraphy and botanical composition in Dizpurvs Bog
(prepared by Kuske E.)

2.2. Characterization of peat and its humic substances

Elemental concentrations in the peat and humic acid samples (elemental analysis of C, H, N, S) were determined by combustion-gas chromatography technique by using an Elemental Analyzer Model EA-1108 (Carlo Erba Instruments). Ash content was measured after heating 50 mg of each peat sample at 750 °C for 8 h. Elemental composition was corrected considering the ash content and the oxygen amount was calculated as difference. Elemental analysis was used in order to calculate the elemental ratios.

Atomic ratios were calculated from elemental analysis, using the equation (1, 2, 3):

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

where M_X is the element molecular mass, and O, C, H% is the percentage of the element in the sample.

Humification degree – D_{540} (according to Blackford et al., 1993; and modified by – Borgmark, 2005). 1.00 g of peat sample was treated for 1½ hrs with 25 ml of 8% NaOH in 25 ml plastic tube in a boiling water bath (95 °C) and filtered. 12.5 ml of the filtrate were diluted to 100 ml and absorption was measured at 540 nm. The peat humification degree was expressed as absorption.

Fluorescence spectra were recorded by using *Perkin Elmer LS 55* fluorescence spectrometer. Aqueous solutions for each sample at a concentration of 5 mg/l, were adjusted to pH 8 with 0.5 M HCl. Emission spectra were recorded (scan speed 500 nm/min, with slit 10.0 nm over the wavelength range of 380 to 650 nm) at a fixed excitation wavelength of 350 nm. 3D fluorescence spectra were taken with a *Horiba Aqualog* both excitation and emission region at 240-600 nm, using a step of 3 nm and a scanning speed – 500 nm/min.

UV spectroscopy. UV-Vis spectra were recorded on a *Thermospectronic Helios γ* UV (Thermoelectron Co) spectrophotometer in a 1-cm quartz cuvette. The UV-Vis spectral ratios E_2/E_3 (Peuravuori et al., 1997) and E_4/E_6 ratio (Chen et al., 1977), i.e. the ratio of absorbance at 280 and 360, and 465 and 665 nm respectively, was determined for humic acid solutions 10 mg/l diluted in 0.05 M NaOH.

Absorbance ratios $E_{280/472}$, $E_{280/664}$, $E_{472/664}$ were calculated from UV-Vis absorbance at 280, 472 and 664 nm (Albrecht, 2011). Absorbance ratio $E_{270/400}$ was calculated from UV-Vis absorbance at 270 and 400 nm (Uyguner et al., 2005). Absorbance ratio $E_{254/436}$ was calculated from UV-Vis absorbance at 254 and 436 nm (Shirshova et al., 2006).

Specific absorbances A_{280} (Chin et al. 1994), A_{254} and A_{436} (Shirshova et al., 2006), A_{340} (Scott et al., 2001) were calculated based on UV-Vis absorbances at 280, 254, 436 and 340 nm, where values were normalized per mol C with units L/mol C/ cm of organic matter in solution (Chin et al. 1994).

The value of $\Delta \log K$ coefficient, $\Delta \log K = \log A_{400} - \log A_{600}$, was calculated to determine degree of humification (Fong et al., 2006).

Fourier transform infra-red (FTIR) spectra were recorded in the 4000 to 450 cm^{-1} wavenumber range using a *PerkinElmer Spectrum BX FTIR* spectrophotometer. Spectra were registered on KBr pellets obtained by pressing mixtures of 1 mg samples and 400 mg KBr with precautions taken to avoid moisture uptake.

Proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR) spectroscopy. HA samples were prepared by dissolving 15 mg of each sample in 9 ml 5% $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$. ^1H NMR spectra were taken with 400 MHz *Varian 400 MR* spectrometer and the chemical shifts were referenced to tetramethylsilane ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) signal.

^{13}C Nuclear magnetic resonance spectra. Solid-state ^{13}C -NMR spectroscopy was carried out using the technique of cross-polarization with magic angle spinning (CP/MAS). The spectra were recorded on a *Bruker Avance Wide bore 600 MHz* Solid state NMR spectrometer equipped with a 4 mm MAS double resonance probe. A 2 ms contact time and 2 s repetition time were used. The sample magic angle spinning was 10 kHz, and chemical shifts were referenced to Adamantane (left peak) at 38.48 ppm.

Pyrolysis – gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) was performed using a *Frontier Lab Micro Double-shot Pyrolyser Py-2020iD* (at 500 °C, heating rate 600 °C/s), directly coupled with a Shimadzu GC/MS – QP 2010 apparatus with column RTX-1701. Identification of individual compounds was performed using Library MS NIST 147.LI13. The summed molar areas of the relevant peaks were normalized to 100%, and the data for three repetitive pyrolysis experiments were averaged.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Elemental composition of peat

Research of peat elemental composition confirms substantial influence of the origin of vegetation and its composition (Lamlom et al., 2003; Thomas et al., 2007; Maksimova et al., 2013), particularly with regard to carbon and nitrogen concentrations affected by both – hydroxyphenol (vascular plant origin) ability to bind nitrogen compounds (Kalbitz et al., 1999; Burdon, 2001) and microbial inhibition by *Sphagnum* which also affects nitrogen uptake (Verhoeven et al., 1995; Silamişkele, 2010).

Besides the origin of vegetation, another important factor is the age of the organic material (peat). Age determines for how long the material has been under the influence of aerobic and anaerobic as well as abiotic and biotic factors (Wershaw, 2004). Through time peat loses a part of its oxygen and is enriched with carbon.

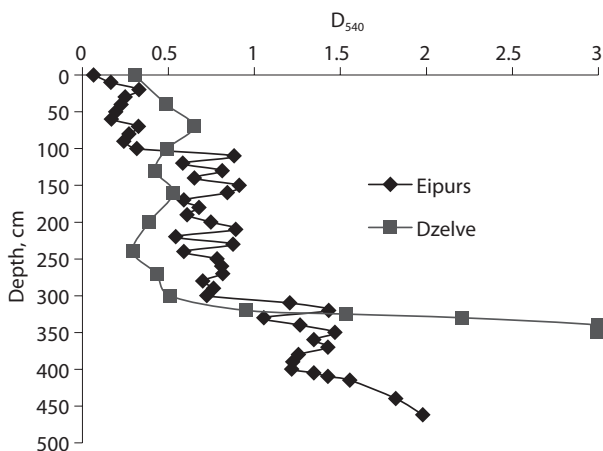


Figure 3.1. Changes of humification index – D_{540} (adsorption of peat extract at 540 nm) versus depth in peat from Dzelve and Eipurs bogs

Elemental ratios and their variability of the studied peat profiles are comparable to research results from bogs in other regions and also among different bog types (Baran, 2002; Cocozza et al., 2003; Gondar et al., 2005; Zacccone et al., 2007). Variability of H/C and O/C ratio is lower than the variability of organic material's decomposition degree, botanical composition and diversity fluctuations. One of the key principles of

transformation of organic material is coalification along with humification processes (Fig. 3.1) and difference in the origin of plants and their composition (Kalaitzidis et al., 2006) (Fig. 3.3.).

3.2. Elemental composition of peat humic substances

Elemental composition of peat humic substances in the studied peat profiles has high variability. The C concentrations range from 43 to 60%, H – from 4.2 to 5.7%, N – from 1.8 to 3.2%, S – from 0.2 to 1.7% and O – from 31 to 41%. (Table 3.6., 3.7., 3.8.). Similar to peat, the carbon amount in peat humic substances (HS) increases with the depth of the bog profile. Proportional to the increase in carbon amount in peat profile there is a decrease in oxygen content, emphasizing that during mineralization of organic matter bog ecosystems lose gases (CO_2 , CH_4). During the transformation process of oxygen containing organic material amount of phenolic compounds decreases, but amount of aliphatic hydrocarbons and heterocyclic condensed rings increases.

Elemental composition and variability of peat humic acids isolated from different ombrothropic bogs are similar to bogs in other regions and among different bog types (Zacone et al., 2007; Anderson et al., 1986; Qiang et al., 1993; Yamaguchi et al., 1998; Garnier-Sillam et al., 1999). Origin of vegetation, humification processes and transformation of organic material, all have significant influence on the elemental composition of peat humic acids. These results are similar to the Argentine bog research findings which are stating that the most important factor of formation of HS structure is the type of vegetation, second – environmental characteristics (both aerobic and anaerobic conditions), but third – the decomposition degree of the organic material (Schellekens et al., 2009). Elemental composition of the organic material is an important parameter, but it does not fully reflect the complexity of HS formation process with the involved substances and their groups. Therefore, in the context of these differences and the variability among HS structural components, the most important factor is humification of organic material, but the type of vegetation plays only a secondary role.

3.3. Elemental ratios of peat humic substances

Elemental ratios can be used to characterize the variability of properties of peat humic substances in peat profiles. The elemental ratio between H/C (Fig. 3.2) characterizes quantity of aliphatic structures and hydrogen reduction in HA molecules (dehydrogenation). With an increasing depth of peat profile a decrease of H/C ratio in both peat and peat HA was observed in samples, but due to the relatively higher carbon content in HA these values in peat are lower. H/C ratio decreases similarly to the amount of hydrogen in samples from Eipurs bog, but independently to the amount of carbon. It highlights the importance of humification to the transformation of organic matter, because with the increase in depth of peat profile the amount of aliphatic compounds decreases. O/C ratio in both peat and peat HS decreases within the depth profile of the bog, it is linked to the transformation of organic material which becomes more aromatic.

Variability of elemental ratios depends not only on peat humification processes, but also the botanical composition of peat, as mosses are formed mostly from carbohydrates. However, in taller plants (trees, grasses, etc.) there is a higher proportion of aromatic compounds which is attributed to the presence of lignin compounds.

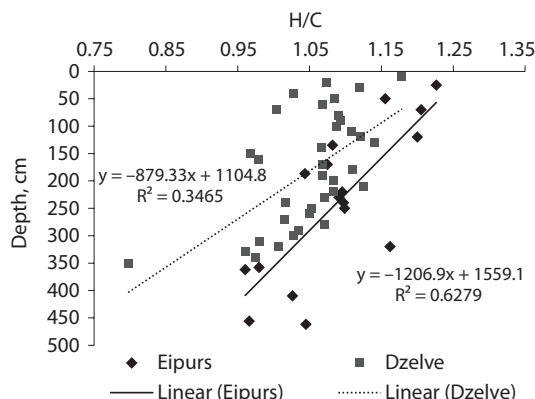


Figure 3.2. Correlation between peat depth and H/C atomic ratio of peat humic acids in Eipurs and Dzelve bogs

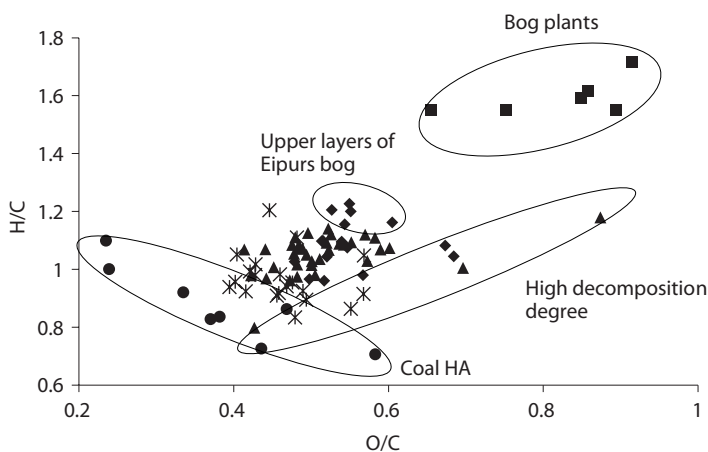


Figure 3.3. Van Krevelen (H/C vs. O/C atomic ratio) graph of peat humic acids from Eipurs (♦), Dzelve (▲) and Dizpurvs (×) bogs, bog plants (■), coal HA (●)

The relation between the H/C and O/C atomic ratios in HAs forms in different environments depending on peat forming biota (van Krevelen graphs are frequently applied for studies of HAs and the C biogeochemical cycle) (Van Krevelen, 1950). It reveals changes in the elemental composition of humic acids and is useful in identification of structural changes and the degree of maturity of HAs. Fig. 3.3

represents humification process, indicating the degree of maturity and the intensity of degradation processes such as dehydrogenation (reduction of H/C ratio), decarboxylation (reduction of O/C ratio) and demethylation occurring during the genesis of humic acids (Barančikova et al., 1997). Demethylation is typical for HAs isolated from peat with a higher degree of decomposition. From the point of view of chemistry, the elemental ratios in peat HAs demonstrate changes in HA composition during peat diagenesis, considering it as a process in which more labile structures (carbohydrates, amino acids, etc.) are destroyed while thermodynamically more stable aromatic and polyaromatic structures emerge.

Comparatively, the studied peat HAs are in the middle of the transformation process of living organic matter – between peat forming biota and coal HA stages. Dizpurvs bog with its genesis, type and peat with a high carbon content is quite different; Dizpurvs HAs position in Van Krevelen graph is the closest to the coal HA composition. The trends of dependence among H/C values and the depth of the peat samples taken were mostly negatively related, demonstrating that dehydrogenation is among the dominant processes during ageing of peat HAs. Increased peat decomposition degree might be associated with the dehydrogenation of peat humic acids, probably leading towards the development of aromatic structures (decrease of O/C values). Another evidently ongoing process is the development of acidity in peat humic substances during peat organic matter decomposition and humification – genesis of carboxylic groups, also evidenced by the FTIR results, except for HAs isolated from bottom layer of Eipurs and Dizpurvs bogs. Although there is evidence of an increasing amount of carboxylic groups, during humification the total acidity of HA decreases, because of the degradation of phenolic acidity. This may be associated with both the dehydrogenation and the fact that the bottom layers of bogs have been formed from vascular plants. The structure of vascular plants consists of the siringil-, cinnamic acid and vanillin derivatives which can be involved in esterification and demethylation reactions (See section 3.9. Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of peat humic substances).

3.4. UV-Vis spectrometry of peat humic substances

The shape of UV-Vis spectra of HAs revealed a monotonical decrease with increasing wavelength (Fig. 3.4.). Presence of shoulder between 240 and 290 nm is typical for aromatic or unsaturated compounds (conjugation of quinones and ketones) (C=C, C=O, N=N) (Chin et al., 1994) which increases with the depth of peat profile. There is a higher amount of aliphatic compounds in peat HA structure whereas the HAs isolated from coal and soil contain more aromatic compounds. These structural differences besides different origin of biological material also depend on particle size of the organic material, which in most cases is linked to the peat decomposition degree (Preston et al., 1989). Larger particles contain a significantly higher amount of carbohydrates (4 to 5 times). The size of molecules and amount of carbohydrates decrease with increasing peat decomposition degree (Preston et al., 1989).

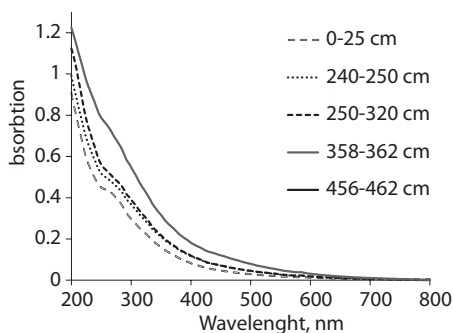


Figure 3.4. UV-Vis spectra of peat humic acids from Eipurs bog depending on the sample location depth

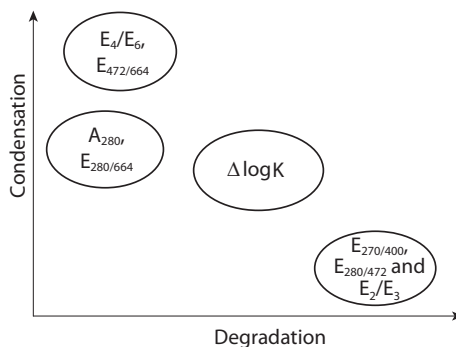


Figure 3.5. UV-Vis spectra application for description of functionality of humic acids and their changes during humification

Calculated absorption ratios of UV-Vis spectra can be grouped accordingly to their ability to describe the functionality of HAs (Fig. 3.5.). All three groups of associated ratios (1 – E_4/E_6 , $E_{472/664}$; 2 – $E_{270/400}$, $E_{280/472}$ and E_2/E_3 ; 3 – specific absorbance A_{280} , $E_{280/664}$) and $\Delta \log K$ show that aromaticity, acidity as well as degradation of phenolic structures of HAs increase with depth of peat profile and only partly have been influenced by peat forming precursor biota.

3.5. Fluorescence spectroscopy of peat humic substances

Fluorescence emission spectra (excitation at 350 nm) of peat humic acids (Fig. 3.6.) are characterized by broad peaks at $\lambda = 440\text{--}460$ nm and a shoulder at $\lambda = 510\text{--}520$ nm, similarly to results found in literature (Cocozza et al., 2003; Sire, 2010). Humic acid

spectra from bog's upper layers (consisting of less decomposed organic matter) do have more pronounced spectra. Some samples of HAs (common for humic acids from deeper peat layers) also show shoulders at longer wavelengths. Although the exact nature of the fluorescing groups is still far from clarified (Frimmel et al., 1998), fluorescence at higher wavelengths, typical for HS from soils, may be attributed to either highly substituted aromatic nuclei, possibly bearing at least one electron-donating group, and/or conjugated unsaturated systems capable of high degrees of resonance (Hautala et al., 2000). Peat humic acids have fluorescence spectra with the maximum at lower wavelengths than aquatic HS (Klavins, 1998), indicating lower degrees of aromatic polycondensation and lower levels of conjugated chromophores (Senesi et al., 1989). The contribution of lignin-like structures (Louchouart et al., 2000) in the fluorescence of peat humic acids seems to have a minor role.

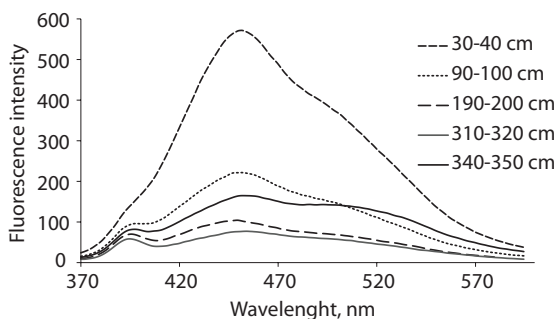


Figure 3.6. Fluorescence spectra of peat humic acids from Dzelves bog (excitation at 350 nm) depending on the sample location depth

Sedge, unlike moss has a much higher protein content (Fuchsman, 1980), which together with different genesis of the bog, creates significant differences in the structure of the HA with a higher methoxyl content and aromaticity.

HA (isolated from Dzelve bog profile) 3D fluorescence spectra peak α ($\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 240-275/440-535$ nm) is relatively similar (Fig. 3.7.), however it slightly shifts towards longer wavelengths with increasing depth of bog profile. Moreover, the signal intensity has a high correlation ($R^2 = 0.9266$) with the amount of aromatic compounds containing oxygen and nitrogen in their structure (phenols, aromatic ethers and amines). Similar variation trends have the peak α , but there is lower correlation with phenols, aromatic ethers and amines for HA isolated from Eipurs and Dizpurvs bog profile; besides to this peak better correlation with aromaticity than aliphaticity is observed. Peak β ($\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 330/440-450$ nm) has a relatively good correlation ($R^2 = 0.5427$) with carbohydrate content of the HA, and this peak is absent in HA isolated from soil, leonardite and the bottom layer of the Dzelve bog.

For HA isolated from Eipurs and Dizpurvs bog profiles (at the same excitation wavelength) β peaks are higher and with increasing the depth of peat profile in Dzelve bog

there is more a significant decrease of this peak intensity. This emphasizes the importance of different botanical compositions and reflects on the presence of heteroatoms (nitrogen and oxygen) associated with cyclic polysaccharides in HA structure (Zaccone et al., 2011).

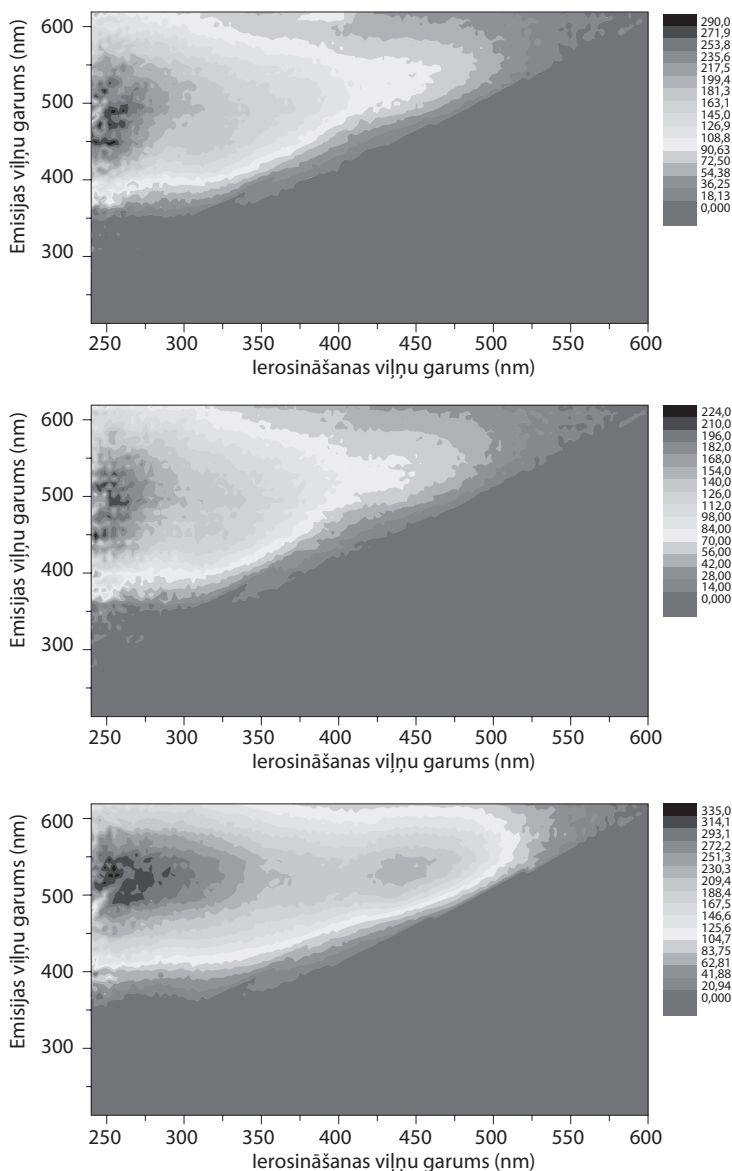


Figure 3.7. 3D fluorescence spectra of peat humic acids isolated from Dzelve Bog (0,3-0,4 m; 3,1-3,2 m; 3,4-3,5 m)

HA isolated from the bottom layer of Dzelve, Eipurs (3.20-4.10 m) and Dizpurvs bogs (1.40-2.00 m and 2.80-3.20 m) have significant peak C ($\lambda_{ex}/\lambda_{em}=430-460/505-545$ nm), whose relationship with the aromaticity is not well expressed. Arise of peak C could be explained with ongoing degradation of macromolecules into smaller fragments (condensed aromatic structures) during humification (Valencia et al., 2013), moreover it could be associated with a higher degree of peat decomposition and variability of botanical composition.

3.6. FT-IR spectrometry of peat humic substances

The infra-red (IR) spectra of the HAs examined (Fig. 3.8.) are overall similar in terms of position of absorption. The IR spectra data of soil humic substances in comparison with peat HA show that methylene groups – $(CH_2)_n$ – exist in the form of comparatively short alkane chains ($n < 4$). Aliphatic compounds and -OH groups in IR spectra of HA, peat and plants denote high importance of the origin of organic material, because -OH, methylene, methyl and methoxyl groups found in peat-forming plants are also in isolated HA and especially in peat. With increase of the depth of peat profile there are minor changes of these functional groups, unlike FA and HA, where amount of these groups is decreasing. IR spectra of HS isolated from different sources show significant changes (Abbt-Braun et al., 2004), especially aquatic HS with high -OH group content ones, but less methyl, methylene and methoxyl groups.

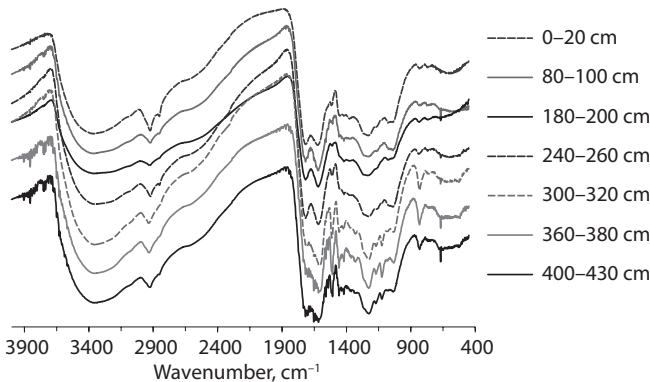


Figure 3.8. Fourier transform infrared spectra of peat humic acids from Dizpurvs Bog, depending on the depth of the sample

With increase of the depth of the bog degradation of aliphatic aldehydes, ketones and esters increases, whose quantity in peat and peat HA is directly dependent on the botanical composition and transformation of organic material. Structural component analysis of peat forming biota show that the presence of aliphatic compounds is common

in cotton-grass, heather, crowberry, but in composition of the mosses (*Sphagnum* species such as *Magellanic*, *Polytrichum commune* and *Aulacomnium palustre*) – small amount of aromatic esters, ketones and aldehydes. As a result, in peat and corresponding HA isolated from peat layers formed from *Sphagnum fuscum*, cotton-grass there is a high amount of carbonyl groups. With the depth of peat profile degradation of aliphatic compounds and the amount of carboxylic acids, amides and aromaticity (ketones, quinones, etc.) increases, describing the condensation and conjugation of organic material (Chen et al., 2002).

All studied bog profiles of peat and peat HA show a significant decrease in the amount of polysaccharides and phenolic compounds. In corresponding peat HA in comparison to peat there is a relatively negligible amount of polysaccharides, which indicates that, at an early stage of humification as well as during preparative extraction procedure of HS, part of the polysaccharides is hydrolysed.

3.7. Proton (^1H) nuclear magnetic resonance spectrometry of peat humic substances

Peat humic acids ^1H NMR spectra are dominated by proton signals common for aliphatic structures (interval from 0-1.8 md; 1.8-3.3 md and 3.3-5 md). Their intensity is lower compared to proton signals associated with the aromatic structures.

Ombrothropic bog peat HA differ from HA isolated from other sources (and hence the structure) firstly by distribution of signal intensity range between aliphatic and aromatic parts. Similar fluctuations of signals were observed in all studied bog profiles (Dizpurvs, Dzelve (Fig. 3.9.), Eipurs bog).

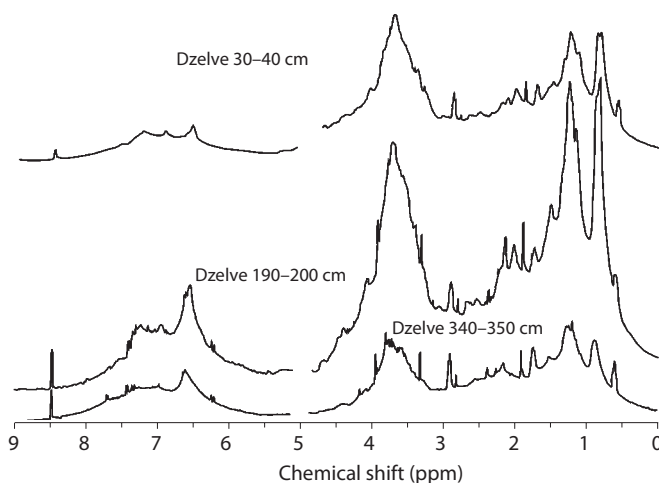


Figure 3.9. ^1H NMR spectra of peat humic acids from Dzelve Bog, depending on the depth of the sample

^1H NMR spectra can be divided into 3 parts (aliphatic protons, protons associated with electron acceptors, aromatic protons) and it is possible to detect changes in signals with increase of depth of peat profile. Signal interval of aliphatic protons decreases in the Eipurs bog profile (from 30.4% in the upper layer of the bog up to 14.8% in the bottom layers) and proton signals connected with C and O containing carboxyl groups (from 21.1% in the upper layer of the bog up to 13.6% in the bottom layers) also slightly decrease. Signal intensity of protons associated with aromatic structures is increasing (from 11.2% in the upper layer to 31.7% in the bottom layers). The latter conditions are particularly emphasized, because during the decomposition process of peat, the aromaticity of humic acids increases.

Since the lignin content of the peat is low, increase in the amount of aromatic protons is related to condensation processes of aliphatic compounds, as demonstrated by the decrease in the total aliphaticity in Eipurs bog profile from 88.2% in the upper layers down to 68.3% in the bottom layers.

3.8 ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy of peat humic substances

Solid-state cross-polarization with magic angle spinning (CP/MAS) ^{13}C NMR spectra provides direct evidence for structural features of peat HAs (Keeler et al., 2000; Francioso et al., 2001; Spaccini et al., 2006; Amir et al., 2010). Signals in these NMR spectra represent different types of carbon atoms. In general, the spectra of all studied peat HAs show similar characteristics, representing signals that can be associated with different functional aliphatic (C-H, C-N, O-CH₃ and other groups and carbon in polysaccharides) and aromatic groups. The use of cross-polarization (CP) and magic angle spinning (MAS) techniques resulted in better resolved spectra, thus allowing their division into eight main regions attributed to carbon atoms in major structural units (Fig. 3.10.).

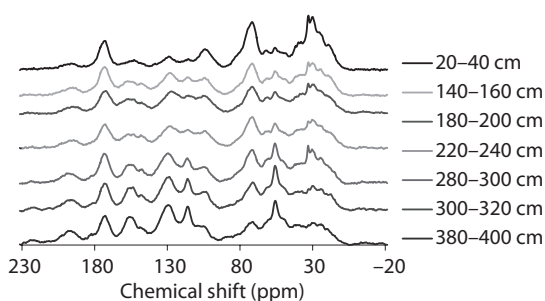


Figure 3.10. CP MAS ^{13}C NMR spectra of humic acids from Dizpurvs Bog

The 0-50 ppm region consists primarily of aliphatic carbon (CH_n) resonances (methyl, methylene and methine carbons). The 50-60 ppm region consists of methoxycarbon ($-\text{OCH}_3$) resonance signals. The 60-90 ppm region consists of carbon atom resonance line bound by a simple bond to a heteroatom and mainly entering into the composition

of carbohydrate units. The 90-110 ppm region consists primarily of a carbon atom bound by simple bonds to two heteroatoms (oxygen or nitrogen), mainly acetal carbon in cyclic polysaccharide (OC-O, N) resonances. The 110-140 ppm region is assigned to the resonance of unsubstituted and alkylsubstituted aromatic carbons (C_{Ar}). The 140-160 ppm region consists of the resonance of aromatic carbon substituted by oxygen and nitrogen (e.g., phenols, aromatic ethers or amines). The 160-190 ppm region consists of the resonance of carbon in carboxyl, ester and amide groups. The 190-220 ppm region consists of the resonance of carbons in quinone and ketone groups (C=O) substituted by oxygen and nitrogen (e.g., phenols, aromatic ethers or amines) (Francioso et al., 2001; González Pérez et al., 2004; Spaccini et al., 2006; Amir et al., 2010).

In general, the spectra of all studied peat HA show similar characteristics, representing signals that can be associated with different functional aliphatic (C-H, C-N, O-CH₃ and other groups and carbon in polysaccharides) and aromatic groups. From the functional perspective, carbon atoms in carboxylic groups (determining acidity of peat humic substances) are important structural elements of HA, and these carbon atoms constitute ~ 10% of the total carbon atom amount. A major discussion with respect to structures of HAs concerns their aromaticity vs. aliphaticity. A cornerstone for this discussion is the fact that aromatic substances are nearly absent in peat-forming mosses (commonly different *Sphagnum* species). Thus, it can be assumed that a dominant part of the HAs isolated from upper layers of peat contains alkene structures. However, in the HAs isolated from deeper layers of peat bog, where residues of higher vegetation prevail in peat composition, aromatic structures have lignine residues as a precursor material.

Analysis of ¹³C CP MAS NMR spectra allow to observe substantial differences between peat HAs of different origin and development of their structure during peat humification process. The dominant structures are characterized by resonance at 0-50 ppm, and they are common for CH_n in aliphatic (alkyl) fragments. The second most significant structural carbon atom group is ring carbon in carbohydrates (resonance signal 60-90 ppm) as well as carbon atoms in alkenes or aromatic structures (resonance signal 140-160 ppm). Peat-forming carbohydrates are commonly considered labile and rapidly destroyable during peat formation process; whereas our results show that the ring carbon atoms of carbohydrates do not change significantly in the structure of HAs in the main body of the bog during humification process. At the same time, a comparison of carbohydrate amount in peat-forming mosses with carbohydrate content in the HAs isolated from upper peat layers shows significant differences, which means that only a part of carbohydrate structures so abundant in mosses are incorporated into the structure of peat HAs. On the other hand, *Sphagnum* carbohydrates in the structure of peat HAs are refractory and are not much degraded during humification process. One of the major structural features common for humic substances is their acidity – presence of carboxylic groups. Our results show that C of carboxyls and esters (resonance at 160-190 ppm) indeed belongs to major structural groups, and changes in the amount of these structures within the bog profile are not very significant. Again, if compared with the presence of carboxyl functional groups in the composition of peat forming mosses, major differences can be found, as their concentration is low in the structure of the samples of living peat-forming biota. It means that carboxyl groups appear at the first steps of living organic matter degradation in the upper peat layers (acrotelm).

Results of CP MAS ^{13}C NMR spectra highlights that organic material composition in bog peat depends on the type of vegetation and humification processes. CP MAS ^{13}C NMR spectra of raised-bog-forming bryophytes (*Sphagnum girgensohnii*, *Sphagnum magellanicum*, *Pleurozium schreberi*) (Table 3.2.) show that the structure of mosses are forming aliphatic compounds (up 94.9%) including carbohydrates. During humification these compounds degrade to form carboxyl, esters and various aromatic compounds, phenols etc. In peat total content of aliphatic compounds ranges from 76.8 to 92.7% (Table 3.2.), while in structure of peat HA from 53.9 to 74.8%. During degradation and transformation of organic material aromaticity of peat HS increases from 13 up to 33.8%. Proportional to the degradation of phenol compounds, the amount of ketones in the structure of peat HS increases.

Table 3.1.

Integrated areas of the main signal regions of CP MAS ^{13}C NMR spectra of peat humic acids

Humic acid	220-190 ppm	190-160 ppm	160-140 ppm	140-110 ppm	110-90 ppm	90-60 ppm	60-50 ppm	50-0 ppm	Aliphaticity*	Aromaticity**
	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
Dizpurvs 20-40	1.9	10.3	4.1	8.9	8.2	23.2	6.4	37.0	74.8	13.0
Dizurvs 140-160	3.2	12.6	7.4	16.4	6.9	16.7	7.3	29.6	60.5	23.8
Dizpurvs 180-200	3.3	12.9	8.7	18.6	8.5	15.0	6.4	26.7	56.6	27.3
Dizpurvs 220-240	3.2	11.8	8.0	18.1	7.5	17.0	7.3	27.2	59.0	26.1
Dizpurvs 280-300	3.3	10.3	7.9	19.1	5.7	17.6	9.7	26.3	59.3	27.0
Dizpurvs 300-320	3.4	9.5	9.5	22.0	6.3	15.2	10.6	23.5	55.6	31.5
Dizpurvs 380-400	3.3	9.1	9.7	24.1	6.0	14.2	10.6	23.1	53.9	33.8

* Aliphaticity – area of signals 0 – 110 ppm

** Aromaticity – area of signals 110 – 160 ppm

Major differences in the ^{13}C CP MAS NMR spectra of raised bog peat-forming bryophytes (*SM* – *Sphagnum magellanicum*), peat from the depth 0-25 cm and HA isolated from the same depth, can be seen in the spectral regions of 0-50 ppm, 60-90 ppm, and 90-110 ppm. At the early stages of humification of bog-forming plants (bryophytes) and diagenesis of HA molecules, structures containing aliphatic carbon appear first, and the number of methoxycarbon ($-\text{OCH}_3$)-containing structures reduces. Moreover, the number of such structures reduces again with an ongoing humification process (Fig. 8-10). Major changes take place in the 60-90 ppm spectral region characterizing the carbon atoms of carbohydrate units. The number of these units drops already at the early stage of humification and continues to decrease during humification process. The 90-110 ppm region consists primarily of a carbon atom bound by simple bonds to two heteroatoms (supposedly oxygen), probably in the form of cyclic polysaccharides, and these structures are also destroyed during humification process. Whereas the intensity of signals in the 160-190 ppm region (resonance of the carbon of carboxyl, ester and amide groups [$>\text{CO}$ -O, N]) as well as in the 190-220 ppm region (resonance of the carbons of quinone and ketone groups) does not change significantly in the early stages of humification process, a significant increase of signal intensity in these regions takes place in later stages of humification process.

Table 3.2.

Integrated areas of the main signal regions of the CP MAS ^{13}C NMR spectra of peat-forming bryophytes and Eipurs Bog peat (%)

Mosses and peat	212-190 ppm	190-160 ppm	160-140 ppm	140-110 ppm	110-90 ppm	90-50 ppm	50-0 ppm	Aliphaticity	Aromaticity
<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

The distinctive distribution of functional groups and the major building blocks of peat HAs reflect the way of their production and structure alteration due to microbial degradation and geochemical alteration. HA formation occurs through reactions involving compounds from precursor organic materials driven by their microbial degradation. For peat HA, lignin is not included in the set of precursor materials, and carbohydrates and aliphatic structures are relatively abundant.

3.9. Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of peat humic substances

Carbohydrates are important structural element of bryophytes and during humification their degradation is observed, evidenced by the changes of relative proportion of aromatic and aliphatic compounds in the pyrolysis products as well as by the results of ^{13}C NMR spectroscopy. Degradation of carbohydrates has a direct impact on the increase of guaiacyl and syringyl derivatives in the bog profile until the mid-section, because the bottom layers of the bog profile are formed from lignin-containing vascular plants. These changes can be explained by botanical composition of peat and increasing guaiacyl/syringyl ratio in deeper layers of the bog profile. High guaiacyl/syringyl ratio in upper layers of bog confirms aerobic environment in acrotelm, because in contrast to the anaerobic conditions – in aerobic conditions (in soil) the degradation of syringyl derivatives takes place (Schellekens et al., 2009). Amount of syringyl derivatives such as alkanes (C_{16} - C_{26}) and substances of microbial origin (toluene, pyridine) increases during humification in anaerobic conditions (Schellekens et al., 2009).

Lipids in peat HA consist from aliphatic hydrocarbons with different lengths of the chain (C_{16} - C_{35}) (Fabbri et al., 1998; Poirier et al., 2005), which in such anaerobic environments as bogs mainly are formed from plant sterols (Schellekens et al., 2009), and terpenoids (Venkatesan et al., 1986; Allard, 2006). It is different in other environments, where origin of lipids mostly is the degradation products of phospholipids from vascular plants (Poirier et al., 2005). In anaerobic environment there is typically a high lipid quantity (Table 3.3.) and low decomposition degree of peat (Fig. 2.2.). In Eipurs bog during periods of a weaker organic material accumulation and a higher decomposition degree, such vascular plant terpenoids as kaurenes (Venkatesan et al., 1986), were subjected to oxidation and biodegradation, which corresponds to increase of ketones designated by ^{13}C NMR (Table 3.1.). In organic material (peat) formed in temperate climatic conditions there are observed tricyclic diterpenoids: hopanes and hopens (Venkatesan et al., 1986), which explains the high lipid concentrations in HA isolated from Eipurs bog (230-240 cm).

One of the key issues related to peat HA studies concerns the presence of lignine residues in them. Accordingly, Py-GC/MS analysis was used primarily to analyze the presence of lignin degradation products and their possible alteration during humification process. Py-GC/MS results for peat HA confirmed that these aromatic compounds present in humic structures mainly consist of non-lignin phenols; however the presence of polycyclic hydrocarbons, proteins, microbial and vegetation polyphenols is possible (Fabbri et al., 1998) as well as demethoxylation products of polysaccharides (Schellekens et al., 2009). Only one sample from deeper bog layers (Eipurs 410-456 cm) consisting of low moor grass peat contained well-preserved debris of lignin. Differences of botanical compositions in different peat layers were shown, and, in general, aromatic/aliphatic ratios of peat HAs are relatively low. Peat HAs contain more lipids and carbohydrates, but less N-bearing compounds, showing that these HAs are structurally different in comparison with aquatic, soil and compost HAs.

Table 3.3.

Relative abundance (%) of pyrolysis products of peat humic acids

Group	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
Carbohydrates	3.9	3.6	3.3	1.3	2.9
N-bearing compounds	0.7	0.7	0.7	0.6	0.8
Lipids	2.0	2.5	4.4	0.5	0.4
Lignin ¹	1.9	0.7	1.6	2.5	5.9
S/G ratio ²	0.2	0.0	0.1	0.0	0.7
C ₆ C ₍₀₋₂₎ /C ₆ C ₃ ratio ³	190	84	52	30	10
H/G ratio 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 – guaiacyl and syringyl derivatives; 2 – S/G: syringyl-guaiacyl ratio; 3 – guaiacyl and syringyl C₆, C₆-C₁ and C₆-C₂ ratio to guaiacyl and syringyl C₆-C₃; 4 – non-methoxylated phenols ratio to guaiacyl units; 5 – C-aromatic to C-aliphatic ratio.

As a result of decomposition of organic material the total acidity increases, because during decomposition increases amount of acetic acid and furfural, which are degradation products of polysaccharides and sugars due to microbial activity. Chromatogram of pyrolysis confirms that the peat HS macromolecules are composed of plant biopolymers and microbial metabolites of aliphatic nature (Chefetz et al., 2002) and their composition significantly transforms during humification (Zaccone et al., 2008). Important role is played by the differences of environment in both acrotelm and catotelm as well as precursors of vegetation and microbial activity. Differences of botanical composition, resistance of functional groups during biodegradation, oxidation and influence of microbial environment are crucial in forming of the structure of HA; also structural changes are dependent on the environment, age and botanical composition.

Phenolic compounds are formed from polysaccharides during degradation reactions of organic material in presence of microbial biota. These compounds are involved in esterification and demethoxylation reactions which influence structure of HA which becomes more aromatic. During humification the structure of peat HA becomes aromatic, because during degradation of polysaccharides variety of phenolic compounds are formed. These compounds are interacting with microorganisms as well as are taking part in the esterification and demethoxylation of HA structure.

Longer aliphatic chains (C₂₉-C₃₀) are formed in result of transformation of organic material which is more resistant to microbial degradation (aromatic fatty acids and dicarboxylic acids (C₁₆)) (Hajje et al., 2006). Different environmental conditions in peat bogs are more influencing macromolecular properties of peat HA in comparison to HA isolated from different origin.

CONCLUSIONS

Variability of functional group content and structural units of peat HA in bog profiles depends on the peat-forming vegetation, microbial degradation and humification processes. Although the botanical composition plays an important role in forming the structure of humic substances, the dominant driving force is the humification process, which includes presence of microbial transformation of organic material. First stage of transformation processes in bogs takes place in an aerobic environment; the duration and intensity differs in studied bogs. Aerobic processes change to anaerobic degradation in water-saturated part of the bog, where oxidation replaces reducing conditions due to the different ongoing reactions and microbial activity of anaerobic organisms.

Bryophytes as a major source of raised bog peat are the dominant source of aliphatic compounds and carbohydrates as the basic elements of structure of peat humic acids, and in contrast to the soil and coal HA, those do not contain lignin degradation products, thus defining major features of peat humic acid structure. With increasing depth of the peat profile and peat decomposition degree an increase of aromatic compounds as well as quantity of carbon and nitrogen in the structure of HA is observed.

Properties and structural units of peat humic acids have significant differences that vary in a relatively wide range in comparison to humic and fulvic acids isolated from different environments. First of all, the resemblance of fulvic acids to each other, also significant differences from humic acids should be noted, presenting a higher amount of carboxyl groups, quantity of ketones similar to soil HA and aromaticity to peat HA, but lower aliphaticity and carbohydrate content. Soil HA compared to peat HA have higher aromaticity, carboxyl content, but lower aliphaticity (mostly consisting of methoxyl groups) and amount of carbohydrates. The structure of low-rank coal and coal HA significantly differs; coal HA structure is very similar to the soil HA, while low-rank coal structure is more similar to peat HS. These results confirm the importance of origin of organic matter as well as speed of humification processes to the transformation of structure of organic compounds. Intensity of humification processes in soil and water is significantly faster than in peat and coal, but unlike coal, peat deposits in Latvia are relatively young.

REFERENCES

1. 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
2. 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
3. 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
4. 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
5. 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
6. Baran A. (2002) Characterization of carex peat using extinction values of humic acids. *Bioresource Technology*, 85(1), 99-101
7. Barančíkova G., Senesi N., Brunetti G. (1997) Chemical and spectroscopic characterization of humic acids isolated from different Slovak soil types. *Geoderma*, 78, 251-266
8. Blackford J.J., Chambers F.M. (1993) Determining the degree of peat decomposition for peat-based paleoclimatic studies. *International Peat Journal*, 5, 7-24
9. 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
10. Burdon J. (2001) Are the traditional concepts of the structures of humic substances realistic? *Soil Science*, 166(11), 752-769
11. Caseldine C.J., Baker A., Charman D.J. & Hendon, D.A. (2000) Comparative study of optical properties of NaOH peat extracts: implications for humification studies. *Holocene*, 10, 649-658
12. Chapman S. J., Campbell C. D., Fraser A. R. , Puri G. (2001) FTIR spectroscopy of peat in and bordering Scots pine woodland: relationship with chemical and biological properties. *Soil Biology and Biochemistry*, 33, 1193-1200
13. 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
14. 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
15. 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
16. 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
17. Coccozza 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

18. 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
19. 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
20. Francioso O., Ciavatta C., Montecchio D., Tugnoli V., Sanchez-Cortes S., Gessa C. (2003) Quantitative estimation of peat, brown coal and lignite humic acids using chemical parameters, ^1H -NMR and DTA Analyses. *Bioresource Technology*, 88, 189-195
21. Francioso O., Sanchez-Corte S., Tugnoli V., Marzadonia 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
22. Frimmel F. H., Kumke M. U. (1998) Fluorescence decay of humic substances. A comparative study, Humic substances: structures, properties and uses (Eds. Davies G. and Ghabour E. A.), Royal Society of Chemistry, Cambridge, 113-123
23. Fuchsman C. H. (1980) *Peat industrial chemistry and technology*. N. Y., Academic press, 279
24. Garnier-Sillam E., Hariyanto S., Bourezgui Y. (1999) Humic substances in peats. *Analysis*, 27(5), 405-408
25. 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
26. 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
27. Hajje N., Jaffe R. (2006) Molecular characterization of Cladium peat from the Florida Everglades: biomarker associations with humic fractions. *Hydrobiologia*, 569, 99-112
28. Hautala K., Peuravuori J., Pihlaja K. (2000) Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analyses. *Water Research*, 34(1), 246-258
29. 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
30. Jones M. N., Bryan N. D. (1998) Colloidal properties of humic substances. *Advances in Colloid and Interface Science*, 78(1), 1-48
31. 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
32. 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
33. Keeler C., Maciel G. E. (2000) ^{13}C NMR spectral editing of humic material. *Journal of Molecular Structure* 550-551, 297-305
34. 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
35. Klavins M. (1998) *Aquatic humic substances*. Riga: University of Latvia
36. Kögel-Knabner I. (1993) Biodegradation and humification processes in forest soils. In: *Soil Biochemistry* (Eds. J.M. Bollag, G. Stotzky), Marcel Dekker, New York, 101-135
37. Lamblom 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

38. Louchouart P., Apsahl S., Benner R. (2000) Isolation and quantification of dissolved lignin from natural waters using solid-phase extraction and GC/MS. *Analytical Chemistry*, 72(13) 2780-2787
39. 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
40. Lu X. Q., Hanna J. V., Johnson W. D. (2000) Source indicators of humic substances: an elemental composition, solid state ¹³C CP/MAS NMR and Py-GC/MS Study. *Applied Geochemistry*, 15(7), 1019-1033
41. 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
42. Peuravuori J., Pihlaja K. (1997) Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Analytica Chimica Acta*, 337, 133-149
43. 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
44. 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
45. Qiang T., Xiaoquan S., Zheming N. (1993) Comparative characteristic studies on soil and commercial humic acids. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 347, 330-336
46. Remaury M., Benmouffok A., Dagnacand J., Gauquelin Th. (1999) Pedogenesis and distribution of humic substances in Pyrenean soils, France, *Analisis*, 27(5), 402-404
47. 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
48. 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
49. 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
50. 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
51. 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
52. Silamiķele I. (2010) *Humifikācijas un ķīmisko elementu akumulācijas raksturs augsto purvu kūdrā atkarībā no tās sastāva un veidošanās*. Latvijas Universitāte: LU Akadēmiskais apgāds, 172
53. Sire J. (2010) *Composition and properties of rised bog peat humic acids*. Promocijas darbs. Latvijas Universitāte: LU Akadēmiskais apgāds, 138
54. 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
55. Stevenson F. J. (1994) *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. 2nd Edition. Wiley & Sons, New York
56. Sutton R., Sposito G. (2005) Molecular structure in soil humic substances: The new view. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(23), 9009-9015

57. Tan K. H. (2003) *Humic Matter in Soil and the Environment: Principles and Controversies*. Marcel Dekker, Inc., New York
58. Tan K. H. (2005) *Soil sampling, preparation, and analysis – second edition*. N.Y.: Taylor & Francis group, 623
59. Tan K. H. (2014) *Humic matter in soil and the environment: principles and controversies* (second edition). CRC Press, Taylor&Francis Group, NW, 463
60. 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
61. 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*, 85(3), 659-662
62. Uyguner C. S., Bekbolet M. (2005) Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV-vis and fluorescence spectroscopy. *Catalysis Today*, 101(3), 267-274
63. 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
64. Van Krevelen D. W. (1950) Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. *Fuel*, 29, 269-284
65. 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
66. 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
67. 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
68. 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
69. Wershaw R. L. (1993) Model for humus in soils and sediments. *Environmental Science & Technology*, 27, 814-816
70. World energy council (2013) Survey of energy resources. Available at: https://www.google.lv/?gws_rd=ssl#q=World+energy+council+2013+peat (20.10.2014.)
71. 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
72. Zaccone C., Coccozza 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
73. 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
74. 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
75. 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
76. Ziehm W. (1994) *Humic Substances*. George August Universität Göttingen, Bibliographischer Institut. Wissenschaftsverlag, Mannheim

Latvijas Universitātes Akadēmiskais apgāds
Baznīcas ielā 5, Rīgā, LV-1010
Tāl. 67034535

Iespiests SIA "Latgales druka"
Baznīcas ielā 28, Rēzeknē, LV-4601
Tāl.: 64607176, fakss: 64625938