

**Koku augšanas apstākļu uzlabošanas pētījuma programmas
2016. – 2021. gadam
3. zinātniskās izpētes misijas
“Lapu koku stādījumos izmantotā mēslojuma ietekme uz
smago metālu koncentrāciju sēņu augļķermeņos”
gala ziņojums**

autori: Kristīne Zadvinska, Lauma Buša, LU Ķīmijas fakultāte



Pētījums veikts a/s “Latvijas valsts meži” un LVMI Silava
2011. gada 11. oktobra memoranda
“Par sadarbību zinātniskajā izpētē” ietvaros



Silava, 2018

Pētījuma objekta un paraugu apraksts

Beku augļķermeņu paraugi, kā arī augsnes paraugi dziļumā līdz 20 cm ņemti 2018. gada 13. septembrī LVMI „Silava” ierīkotajos apšu hibrīdu kokaugu plantāciju parauglaukumos Skrīveros. Misijas uzdevuma bija paredzēts ievākt apšu beku augļķermeņus, bet 2018. gadā stādījumā apšu bekas neveidoja augļķermeņos, kamēr bērzu beku (*Leccinum scabrum*) augļķermeņi bija pieejami analīžu veikšanai pietiekama daudzumā. Paraugi ņemti no 4 parauglaukumu blokiem, kur katrā no tiem bija 4 laukumi, kas tika apstrādāti ar pelniem, dūņām, digestātu vai neapstrādāti. Paraugu apzīmēšanai izmantotie kodi atšifrēti 1. tabulā.

1. tabula

Paraugu apzīmēšanai izmantotie kodi un to atšifrējums

Kods	Bloks	Mēslojums
1-K	I	Kontrole
1-P	I	Pelni
1-Dū	I	Dūņas
1-Di	I	Digestāts
2-K	II	Kontrole
2-P	II	Pelni
2-Dū	II	Dūņas
2-Di	II	Digestāts
3-K	III	Kontrole
3-P	III	Pelni
3-Dū	III	Dūņas
3-Di	III	Digestāts
4-K	IV	Kontrole
4-P	IV	Pelni
4-Dū	IV	Dūņas
4-Di	IV	Digestāts

Metālu satura noteikšana beku paraugos

Sēņu paraugus mazgāja ar dejonizētu ūdeni un žāvēja, pakāpeniski paaugstinot temperatūru līdz 70 °C. Izžāvētos paraugus samala jašmas piestā ķīmisko analīžu veikšanai. Paraugus mineralizēja, izmantojot mikroviļņu mineralizācijas iekārtu (**Start E**. Ražotājs: *Milestone*, Itālija). ~0,25 g sēņu paraugu iesvarus ($\pm 0,1$ mg, analītiskie svāri **ME204**. Ražotājs: *Mettler Toledo*,

Šveice) šķīdināja 7 mL 67% HNO₃ (**TraceMetal Grade**. Ražotājs: Fisher Chemical, Kanāda) izturēja 1,5 h, pievienoja 2 mL dejonizēta ūdens (elektrovadītspēja 0,055 μS/cm) un ievietoja mikroviļņu iekārtā. Mineralizācijas programma redzama 2. tabulā. Pēc atdzesēšanas ieguva dzidrus, zaļganus šķīdumus, ko kvantitatīvi pārnesa graduētā 50 mL polipropilēna stobriņā un uzpildīja līdz 25 mL atzīmei ar īpaši tīru dejonizētu ūdeni. Paraugu šķīdumus, kuros bija nogulsnes, filtrēja, izmantojot membrānu filtrus. Metālu satura noteikšanai izmantoja induktīvi saistītās plazmas masspektrometrijas metodi (**8900 Triple Quadrupole ICP-MS**. Ražotājs: Agilent). Tika noteikts ⁵²Cr, ⁵⁵Mn, ⁶⁰Ni, ⁶³Cu, ⁶⁶Zn, ⁷⁵As, ⁸⁸Sr, ¹¹¹Cd, ¹¹⁸Sn un Pb saturs beku paraugos. Pb saturs tika noteikts kā ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb un ²⁰⁸Pb izotopu summa. Iegūtie rezultāti apkopoti 3. tabulā.

2. tabula

Beku mineralizācijas programma mikroviļņu iekārtā

Stadija	Laiks, min	Jauda, W	Temperatūra, °C
Sildīšana	25	800	130
Izturēšana	25	800	130
Dzesēšana	20	0	0

3. tabula

Metālu saturs beku paraugos (mg/kg uz sauso masu)

N.p.k.	Paraugs	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Cd	Sn	Pb
1.	1-K	0,12	7,0	0,36	15	15	0,08	0,7	0,13	<0,05	0,055
2.	1-P	0,04	4,1	0,20	27	35	0,14	0,5	0,24	<0,05	0,038
3.	1-Di	0,07	5,3	0,19	26	34	0,19	0,5	0,25	<0,05	0,041
4.	1-Dū	0,11	5,4	0,31	22	39	0,14	0,5	0,37	<0,05	0,056
5.	2-K	2,6	102	1,43	15	54	0,59	4,6	0,66	<0,05	2,3
6.	2-P	0,05	4,5	0,33	25	28	0,14	0,4	0,29	0,05	0,044
7.	2-Di	0,10	6,0	0,28	38	49	0,18	0,6	0,36	<0,05	0,070
8.	2-Dū	0,06	4,1	0,21	18	29	0,13	0,4	0,37	<0,05	0,055
9.	3-K	0,04	4,7	0,38	35	34	0,20	0,3	0,35	<0,05	0,035
10.	3-P	0,10	6,2	0,38	33	37	0,16	0,5	0,31	<0,05	0,060
11.	3-Di	0,04	3,6	0,18	19	27	0,17	0,2	0,22	<0,05	0,020
12.	3-Dū	0,04	4,6	0,24	27	26	0,17	1,5	0,56	<0,05	0,046
13.	4-K	0,05	4,5	0,20	26	31	0,21	0,5	0,58	<0,05	0,017

14.	4-P	0,06	4,8	0,20	22	17	0,30	0,3	0,19	<0,05	0,019
15.	4-Di	0,41	7,4	0,35	24	24	0,26	0,8	0,60	<0,05	0,27
16.	4-Dū	0,14	4,8	0,24	28	39	0,24	0,4	0,37	<0,05	0,081

Metālu saturs noteikšana augsnes paraugos

Gaissausus augsnes paraugus sijāja ar augsnes sietu, kura poru diametrs ir 2 mm. Augsnes iesvarus (10 g ±0,0001 g) pārnesa 100 mL koniskajās kolbās un tiem pievienoja 50 mL 1M HNO₃ šķīduma. Kolbas noslēdza ar parafilmu un izturēja 20 h. Paraugus kratīja 1 h ar ātrumu 190 rpm. Ekstrahētos paraugus filtrēja ar vidēja blīvuma filtriem 50 mL PP stobriņos, pēc tam atšķaidīja līdz 45 mL atzīmei ar 1M HNO₃ šķīdumu. 990 µL parauga pievienoja 10 µL Ga standartšķīduma ar masas koncentrāciju 1,000 g/L. 5 µL pagatavotā šķīduma uznesa uz kvarca stikla pamatnes, izžāvēja un veica pilnīgās atstarošanās rentgenfluorescences spektroskopijas analīzes (**S2 Picofox TXRF**. Ražotājs: *Bruker*). Tika noteikts Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Sn un Pb saturs augsnes paraugos un iegūtie rezultāti apkopoti 4. tabulā. Ar „–” apzīmēts elementu saturs, kas ir zem noteikšanas robežas.

4. tabula

Metālu saturs augsnes paraugos (mg/kg uz gaisauso masu)

N.p.k.	Paraugi	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Sn	Pb
1.	1-K	2,4	93	0,4	1,3	4,3	–	10	–	4,3
2.	1-P	4,7	216	–	1,7	8,9	1,2	14	–	3,9
3.	1-Di	2,0	156	0,4	1,6	4,0	–	7	–	4,7
4.	1-Dū	3,8	164	0,3	1,2	3,0	–	10	11,0	4,6
5.	2-K	5,4	329	1,2	2,1	9,9	0,4	14	15,6	4,5
6.	2-P	2,1	177	0,4	0,8	2,3	0,1	6	–	4,1
7.	2-Di	3,6	196	0,5	1,0	2,7	–	6	–	5,0
8.	2-Dū	6,0	239	0,7	1,4	6,9	–	11	23,8	4,4
9.	3-K	3,3	149	–	0,5	2,6	1,3	7	–	2,5
10.	3-P	5,0	124	–	0,9	2,8	0,12	6	–	4,0
11.	3-Di	2,9	165	0,5	1,0	2,9	0,3	8	10,5	3,7
12.	3-Dū	3,3	105	0,5	1,6	4,8	1,6	10	–	3,2
13.	4-K	2,4	118	0,4	1,1	3,0	0,4	11	–	5,1
14.	4-P	4,7	60	0,4	1,3	1,7	–	7	25,4	3,4
15.	4-Di	3,0	46	–	0,8	1,5	1,8	8	–	–
16.	4-Dū	2,8	61	–	1,4	4,6	0,8	7	–	3,2

Koku augšanas apstākļu uzlabošanas pētījuma programmas 2016. – 2021. gadam 3. zinātniskās izpētes misijas “Lapu koku stādījumos izmantotā mēslojuma ietekme uz smago metālu koncentrāciju sēņu augļķermeņos” gala ziņojums

Vieglo stabilo izotopu attiecību noteikšana beku paraugos

Vispirms analīzei sagatavo 5 tukšos mērījumus – sapresē tukšas alvas kapsulas. Samaltus sēņu paraugus uz analītiskajiem svāriem iesver alvas kapsulās (0,90-1,10 mg) un sapresē ar pinceti. Tāpat pagatavo arī salīdzināšanas materiālu iesvarus (otrējos standartus USGS-40 un USGS-41, kā arī laboratorijas standartu L-glutamīnskābi). Otrējos standartus USGS-40 un USGS-41 analizē uzreiz pēc tukšajiem mērījumiem, kam seko laboratorijas standartu iesvari. Katram paraugam tiek sagatavoti 2 iesvari, pēc kuriem 10 paraugu iesvariem tiek veikta analīze laboratorijas standartam, lai novērtētu rezultātu pareizību. Tika noteiktas oglekļa stabilo izotopu $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ attiecību vērtības ($\delta^{13}\text{C}$), kā arī slāpekļa stabilo izotopu $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ attiecību vērtības ($\delta^{15}\text{N}$). Rezultāti apkopoti 5. un 6. tabulā.

5. tabula

Eksperimentāli noteiktās $\delta^{13}\text{C}$ vērtības (‰) dažādi mēslotā augsnē augšu beku paraugos

Paraugs	Kontrole		Pelni	
2018 I	-24,161	-26,150±0,015	-24,517	-24,42±0,13
	-24,140		-24,326	
2018 II	-24,611	-24,56±0,07	-25,338	-25,29±0,06
	-24,511		-25,247	
2018 III	-24,898	-24,892±0,009	-	-24,4883±0,0002
	-24,885		24,4883 24,4882	
2018 IV	-24,941	-24,93±0,02	-25,807	-25,83±0,03
	-24,912		-25,844	
Paraugs	Dūņas		Digestāts	
2018 I	-24,484	-24,38±0,15	-24,932	-25,00±0,09
	-24,277		-25,064	
2018 II	-25,208	-25,23±0,03	-24,928	-24,921±0,009
	-25,252		-24,915	
2018 III	-24,352	-24,34±0,02	-24,026	-24,025±0,002
	-24,322		-24,023	
2018 IV	-24,826	-24,80±0,04	-24,016	-23,98±0,05
	-24,766		-23,946	

Eksperimentāli noteiktās $\delta^{15}\text{N}$ vērtības (‰) dažādi mēslojuma augsnē augušu beku paraugos

Paraugs	Kontrolē		Pelni	
2018 I	7,169	7,19±0,02	9,608	9,8±0,3
	7,202		10,089	
2018 II	8,505	8,8±0,4	7,851	8,0±0,2
	9,102		8,196	
2018 III	10,055	9,5±0,8	10,768	10,764±0,006
	8,958		10,759	
2018 IV	8,543	8,49±0,07	8,376	8,42±0,06
	8,443		8,465	
Paraugs	Dūņas		Digestāts	
2018 I	10,29	10,25±0,06	8,240	8,7±0,7
	10,208		9,207	
2018 II	10,435	10,35±0,12	9,498	9,44±0,09
	10,272		9,377	
2018 III	8,958	8,949±0,012	9,097	9,06±0,06
	8,941		9,016	
2018 IV	8,856	8,75±0,15	9,618	9,7±0,2
	8,649		9,873	

Rezultātu izvērtējums

Bekas visvairāk akumulē Cu un Zn. Sēņu paraugos ir arī liels Mn saturs (~5 mg/kg). II bloka kontroles parauga (2-K) un IV bloka ar digestātu mēslojuma parauga (4-Di) analīzes laikā visticamāk radās piesārņojums no uz sēņu augļķermeņiem esošās augsnes, kā rezultātā vērojami ievērojami paaugstināti rezultāti dažu elementu satura vērtībām. Ilgtermiņā (>7 gadi pēc mēslojuma ienešanas) metālu saturam augsnē un sēnēs nav statistiski nozīmīgas atkarības no izmantotā mēslojuma. Smago metālu satura vidējās vērtības apkopotas 7. tabulā.

7. tabula

Metālu saturs sēņu un augsnes paraugos (mg/kg)

Paraugs	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn
Sēnes	0,07±0,02	5,0±0,5	0,26±0,04	26±4	31±5
Augsne	3,6±0,7	150±40	0,5±0,2	1,2±0,2	4,1±1,3
Paraugs	Sr	Cd	Sn	Pb	As
Sēnes	0,5±0,2	0,33±0,07	<0,05	0,046±0,011	0,18±0,03
Augsne	8,9±1,5	–	17±9	4,0±0,4	0,8±0,4

Stabilo izotopu attiecību analīzes ļauj novērtēt iespējamo antropogēnā N klātbūtni, par ko liecina paaugstinātas C un N smago izotopu, galvenokārt ¹⁵N, vērtības. 8. tabulā apkopotas rezultātu vidējās vērtības.

8. tabula

Stabilo izotopu attiecību vidējās vērtības beku paraugos atkarībā no izmantotā mēslojuma

Mēslojums	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	$\delta^{15}\text{N}$, ‰
Kontrole	-25,1±1,5	8,5±2,1
Pelni	-25,0±1,5	9,2±2,7
Dūņas	-24,7±0,9	9,6±1,8
Digestāts	-24,5±1,2	9,2±0,9

$\delta^{13}\text{C}$ vērtības ir paaugstinātas visiem mēslojumiem salīdzinājumā ar nemēsnotā augsnē augušajiem paraugiem, it īpaši ar dūņām un digestātu mēslojamiem paraugiem. Arī $\delta^{15}\text{N}$ vērtības mēslojamiem paraugiem ir paaugstinātas, kas norāda un antropogēnā N klātbūtni. Īpaši izteikts tas ir ar dūņām mēslotajā augsnē augušajiem paraugiem.

Secinājumi:

Smago metālu saturs analizētajos **augšnes paraugos nepārsniedz** MK noteikumos Nr. 506 „Mēslošanas līdzekļu un substrātu identifikācijas, kvalitātes atbilstības novērtēšanas un tirdzniecības noteikumi” norādītās maksimāli pieļaujamās smago metālu vērtības.

Smago metālu saturs analizētajos **augšnes paraugos nepārsniedz** MK noteikumos Nr. 804 „Noteikumi par augsnes un grunts kvalitātes normatīviem” mālsmiltij norādītās smago metālu mērķlielumu vērtības.

Smago metālu saturs analizētajos **beku paraugos nepārsniedz** MK noteikumos Nr. 334 „Noteikumi par pārtikas piesārņojumu un prasībām kodīgas ķīmiskās vielas saturošas pārtikas iepakojumam un marķējumam” norādītās maksimāli pieļaujamās smago metālu satura vērtības.

$\delta^{15}\text{N}$ vērtības mēslotajiem paraugiem ir paaugstinātas, tas saistīts ar ar mēslojumu ienestā N uzņemšanu sēnēs. Īpaši izteikts tas ir ar dūņām mēslotajā augsnē augušajiem augļķermeņiem.

Misijas rezultātus izmantos maģistra darba izstrādei un ziņos LU Zinātniskajā konferencē.