



RĪGAS STRADIŅA
UNIVERSITĀTE

Pāvels Sudmalis

NOTURĪGO
ORGANISKO PIESĀRŅOTĀJU
NOTEIKŠANAS IESPĒJAS BIOVIDĒS
UN VIDES PARAUGOS

Promocijas darbs
farmācijas doktora zinātniskā grāda iegūšanai

Specialitāte – farmācija
Apakšnodaļa – farmācijas ķīmija

Darba zinātniskie vadītāji:
Dr. chem., asociētais profesors **Juris Rotbergs**
Dr. med., docente **Mārīte Ārija Baķe**

Rīga, 2013

ANOTĀCIJA

Noturīgo organisko piesārņotāju noteikšanas iespējas biovidēs un vides paraugos. Sudmalis P., zinātniskie vadītāji: Asoc.prof., Dr. chem. Juris Rotbergs Dr.med. zin., Mārīte Ārija Baķe. Promocijas darbs, 89 lappuses, 23 attēli, 22 tabulas, 114 literatūras avoti, 9 pielikumi. Latviešu valodā.

NOTURĪGIE ORGANISKIE PIESĀRŅOTĀJI (NOP), POLIHĻORĒTIE BIFENILI (PHB), POLIBROMĒTIE DIFENILĒTERI (PBDE), PESTICĪDI, MĀTES PIENS, ASINS SERUMS, DARBA VIDES PIESĀRŅOJUMS, ZIVJU EĻĻA, GĀZU HROMATOGRĀFIJA, BIOĻĢISKO PARAUGU SAGATAVOŠANAS METODES, NOP LĪMEŅI LATVIJĀ UN PASAULĒ

Darbā ir apskatītas vairākas noturīgo organisko piesārņotāju noteikšanas metodes, izvēlētas un aprobētas tās metodes, kuras visvairāk ir piemērotas esošajam laboratorijas aprīkojumam. Darbā ir veikta 30 mātes piena, 116 asins seruma, 5 zivju eļļas paraugu analīze. Veikta piecu uzņēmumu darba vides analīze uz NOP klātbūtni.

Balstoties uz iegūtiem rezultātiem izvērtēts veselības risks Latvijas māmiņām, bērniem un uzņēmumos nodarbinātiem. Visos gadījumos NOP līmeņi svārstījās ļoti plaša koncentrāciju diapazonā. Konstatēta korelācija starp māmiņu svara pieaugumu grūtniecības laikā un PHB līmeni pienā, kas norāda uz to, ka galvenais PHB avots ir pārtikas produkti. Veicot darba vides novērtējumu uz NOP klātbūtni tika konstatēts, ka tā var ietekmēt NOP daudzumu organismā, savukārt zivju eļļa nav būtisks riska faktors. Iegūtie rezultāti salīdzināmi ar Eiropas un pasaules līmeņiem.

ANOTATION

Possibilities of persistent organic pollutants detection and determination in environment and biological samples. Sudmalis P., scientific tutors: Assoc.prof., Dr. chem. Juris Rotbergs Dr.med. sc. Mārīte Ārija Baķe. Promotion Paper, 89 pages, 23 figures, 22 tables, 114 reference sources, 9 appendices. Executed in Latvian language.

PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPs); POLYCHLORINATED BIPHENYLS (PCBs); POLYBROMINATED DIPHENYLEETHERS (PBDEs); PESTICIDES; HUMAN MILK; BLOOD SERUM; POLLUTION OF WORKING ENVIRONMENT; COD-LIVER OIL; GAS CHROMATOGRAPHY; METHODS APPLIED TO TREATMENT OF BIOLOGIC SAMPLES; POPs LEVELS IN LATVIA AND WORLDWIDE

The Paper contains discussion of different methods applied to detect persistent organic pollutants, and the selected and approved methods are the most appropriate to the existing laboratory facilities. The work includes analysis of 30 human milk samples, 116 blood serum samples, and 5 samples of cod-liver oil. Analysis of working environment has been conducted at five enterprises to detect the presence of POPs.

The risk posed to health of mothers, children and employees of the enterprises in Latvia has been assessed on the basis of the obtained results. The POP levels fluctuate in very wide concentration ranges on all occasions. Correlation has been established between the weight built up by prospective mothers during the pregnancy period and the level of PCBs in milk; such fact indicates to food products as the key source of PCBs. Assessment of the working environment to detect the presence of POPs has identified that such environment may have effect on the quantity of POPs in human body, while cod-liver oil presents no significant risk. The obtained results are comparable to the European and global levels.

SATURS

Anotācija	2
Anotation	3
Darbā lietotie saīsinājumi	6
IEVADS	7
1. LITERATŪRAS APSKATS	10
1.1. Kas ir noturīgie organiskie piesārņotāji (NOP)	10
1.2. NOP nonākšana apkārtējā vidē un iedarbība uz dzīvjiem organismiem.....	15
1.2.1. PHB iedarbība uz dzīvjiem organismiem.....	15
1.2.2. PBDE iedarbība uz dzīvjiem organismiem	16
1.2.3. DDT iedarbība uz dzīvjiem organismiem	17
1.3. NOP nokļūšanas ceļi cilvēku organismā	17
1.4. NOP ietekme uz cilvēka organismu	19
1.5. Pašreizējā situācija Latvijā saistībā ar NOP	23
1.6. Ekspresmetodes PHB noteikšanai	25
1.7. Imūnfermatatīva PHB un PBDE noteikšanas metode (ELISA)	27
1.8. Augsti efektīvas šķidrums hromatogrāfijas lietošana NOP analīzēm	28
1.9. Gāzu hromatogrāfijas izmantošana NOP analīzei	29
1.10. NOP saturošo bioloģisko paraugu sagatavošanas un attīrīšanas iespējas gāzu hromatogrāfiskajai analīzei	30
2. MATERIĀLI UN METODES	33
2.1. Analizējamie paraugi	33
2.1.1. Mātes piena paraugu donoru atlase.....	33
2.1.2. Asins seruma donoru paraugu atlase	34
2.1.3. Vides paraugu atlases principi	35
2.1.4. Pārtikas piedevu atlases principi.....	35
2.2. Nosakāmie savienojumi	36
2.3. Darbā izmantotā aparatūra un reaģenti	36
2.4. Paraugu sagatavošana	39
2.4.1. Bioloģisko paraugu sagatavošanas metode lietojot vienkāršo ekstrakciju	39
2.4.2. Bioloģisko paraugu sagatavošanas metode, lietojot cietās fāzes ekstrakciju	40
2.4.3. Vides paraugu sagatavošana gāzu hromatogrāfiskajai analīzei	41
2.5. Kalibrēšanas veikšana	41
2.6. Datu iegūšana un statistiskā analīze	42

3. REZULTĀTI.....	44
3.1. Bioloģisko paraugu sagatavošanas metodes izstrāde.....	44
3.2. Noturīgo organisko piesārņotāju identificēšana, kvantificēšana paraugos un metodes kvalitātes nodrošinājums	46
3.3. Mātes piena donoru savstarpēja salīdzināšana.....	49
3.4. Piena analīzes rezultāti uz NOP klātbūtni.....	52
3.4.1. Marķier-PHB koncentrācija piena paraugos	52
3.4.2. Mono-orto-PHB koncentrācija piena paraugos.....	54
3.4.3. Ne-orto-PHB koncentrācija piena paraugos.....	57
3.4.4. PBDE koncentrācija piena paraugos	58
3.4.5. NOP koncentrācijas piena paraugos salīdzinājums.....	60
3.5. Nodarbināto grupu savstarpēja salīdzināšana.....	62
3.6. Asins seruma analīzes rezultāti uz NOP klātbūtni	65
3.6.1. Marķier-PHB koncentrācija asins serumā.....	66
3.6.2. Mono-orto-PHB koncentrācija asins serumā	68
3.6.3. Ne-orto-PHB koncentrācija asins serumā	70
3.6.4. Pesticīdu koncentrācija asins serumā	71
3.6.5. Polibromēto difenilēteru koncentrācija asins serumā	73
3.6.6. NOP koncentrācijas asins serumā smēķētāju un nesmēķētāju grupās	75
3.7. Darba vides analīze uz NOP klātbūtni.....	77
3.8. Uztura bagātinātāju analīze uz NOP klātbūtni.....	79
4. DISKUSIJA.....	80
4.1. Bioloģisko paraugu sagatavošanās metožu rezultātu salīdzinājums	80
4.2. Piena paraugu rezultātu izvērtējums.....	81
4.3. Asins seruma paraugu rezultātu izvērtējums	84
4.4. Darba vides paraugu rezultātu izvērtējums	87
4.5. Zivju eļļas paraugu rezultātu izvērtējums.....	88
Secinājumi	89
Izmantotā literatūra.....	90
Ar disertācijas tēmu saistīto publikāciju saraksts.....	97
Pielikumi	99

DARBĀ LIETOTIE SAĪSINĀJUMI

DDT	dihlor difenil trihloretāns
DDX	DDT un tā metabolīti
ELISA	imūnfermentanalīze (<i>enzyme-linked immunosorbent assay</i>)
eV	elektronvolts
He 5.6	hēlijs ar tīrības pakāpi 99,9996%
He 6.0	hēlijs ar tīrības pakāpi 99,9999%
HPLC	augsti efektīva šķīduma hromatogrāfija (<i>high-performance liquid chromatography</i>)
IUPAC	Starptautiskā teorētiskās un praktiskās ķīmijas savienība (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
K-S tests	Kolmogorova – Smirnova tests
LVĢMA	Latvijas vides, ģeoloģijas un meteoroloģijas centrs
m/z	masas lādiņa attiecība
Max	maksimālā vērtība
Min	minimālā vērtība
min	minūte
ml	mililitrs
N vai n	mērījumu, atbilžu, vienību vai respondentu skaits izlasē
N ₂ 6.0	slāpekļis ar tīrības pakāpi 99,9999%
ng	nanograms
NOP	noturīgie organiskie piesārņotāji
PBDE	polibromēti difenilēteri
pg	pikograms
PHB	polihlorēti bifenili
PHDD	polihlorēti dibenzo-p-dioksīni
PHDF	polihlorēti dibenzofurāni
PVO	Pasaules Veselības organizācija
RoHS	Eiropas kopienas direktīva par bīstamu vielu izmantošanas ierobežošanu elektriskās un elektroniskās iekārtās
RSU	Rīgas Stradiņa universitāte
SD	standartnovirze (<i>Standard Deviation</i>)
SIR	jonu ar noteiktu masas lādiņa attiecību skanēšana
SPE	cietās fāzes ekstrakcija (<i>Solid phase extraction</i>)
TEF	toksicitātes ekvivalences faktors
TEQ	toksicitātes ekvivalents
TI	ticamības intervāls
UNDP	apvienoto nāciju attīstības programma

IEVADS

Darba aktualitāte

Noturīgie organiskie piesārņotāji (NOP) nav dabas produkti, bet cilvēka radītas halogēnus (hloru, bromu) saturošas organiskas vielas, kas savas ķīmiskās noturības dēļ spēj dabā saglabāties desmitiem gadu ilgi. NOP ir vienas no bīstamākajām cilvēka radītajām vidi piesārņojošajām vielām, kuras rada tādas neatgriezeniskas sekas kā, piemēram, iedzimti defekti, vēzis, alerģijas, novājināta imūnsistēma. Vēju un ūdeņu kustības rezultātā NOP tiek pārvietoti ļoti lielā attālumā no to sākotnējām iegūšanas vai izmantošanas vietām. Pēc praktiskā pielietojuma un izcelsmes NOP var iedalīt 3 mazākās grupās:

- pesticīdi – dihlor difenil trihloretāns (DDT) un tā metabolīti, dieldrīns, endrīns, heksahlorcikloheksāns, hlordāns, hlordekons, mirekss, toksafēns u.c.;
- tehnikā izmantojamās rūpnieciskās izejvielas: polihlorētie bifenili (PHB), polibromētie difenilēteri (PBDE), heksahlorbenzols u.c.;
- augstu temperatūru procesu blakusprodukti: polihlorēti dibenzo-p-dioksīni un dibenzofurāni (PHDD/F) (*Latvijas Republikas Vides ministrija, 2005; Veselības inspekcija, 2012*).

Zināms, ka pesticīdi ir vieni no galvenajiem noturīgajiem organiskajiem piesārņotājiem. Lauksaimniecībā izmantotās ķīmiskās vielas, tāpat kā ķīmiskie ieroči, ir vienīgās vielas, kuras nonāk vidē ar vienu vienīgu uzdevumu – nogalināt dzīvas radības. Līdz ar to tās rada lielus draudus gan cilvēku veselībai, gan videi. Informācija par kopējo Latvijā ievesto DDT daudzumu ir nepilnīga. Saskaņā ar Valsts vides dienesta un Valsts augu aizsardzības dienesta datiem 1961.–1967.gadā Latvijā ir izlietotas 367 t DDT. Galvenie DDT lietošanas veidi: kā insekticīds – cukurbiešu, kartupeļu un lopbarības graudaugu stādījumu apstrādē, augļu un dārzeņu kaitēkļu apkarošanā; kā biocīds – mājlopu parazītu apkarošanā. Kopš 1968.gada DDT lietošana Latvijā ir aizliegta, tomēr tas vēl joprojām ir konstatējams apkārtējā vidē. Pašreiz Krievijas un Gardenes bīstamo atkritumu novietnēs ir izvietotas vairāk nekā 1860 t bīstamo ķīmisko atkritumu, no tiem aptuveni 200 t DDT un vairāk nekā 200 t pesticīdu maisījumu, kas satur lindānu un DDT (*Latvijas Republikas Vides ministrija, 2005*). Taču tas nenozīmē, ka visi DDT un tā atvasinājumus saturošie maisījumi un produkti ir savākti un uzglabājas atbilstošos apstākļos.

Polihlorētie bifenili ir vieni no bīstamākajiem un noturīgākajiem organiskajiem piesārņotājiem, kas sastopami Latvijā. PHB ir arī vieni no izplatītākajiem vides piesārņotājiem, jo tie konstatēti praktiski visās vidēs (telpu un āra gaisā, augsnē, pazemes un virszemes ūdeņos, pārtikā). Piesārņojums dabā rodas, izmetot PHB saturošas iekārtas. PHB iedarbība izpaužas, kā homeostāzes līdzsvara izjaukšana (*Kļaviņš un Roska, 1998; Barbalace, 2003; Valsts vides dienests, 2005*).

Polibromētie difenilēteri PBDE ir bromorganiskie savienojumi, kurus izmanto kā liesmu slāpētājus. Tos izmanto plašam produktu klāstam: celtniecības materiālos, elektroniskās precēs, mēbelēs, mehāniskos transportlīdzekļos, lidmašīnās, plastmasās, poliuretāna putās un tekstilprecēs (*Kemmlin, 2003; Stapleton, 2006*). Pēc savas uzbūves tie ir līdzīgi polihlorētiem bifeniliem, kuru ražošana un lietošana ir aizliegta to toksiskuma dēļ. PBDE ir izvirzīti iekļaušanai Stokholmas konvencijas aizliegto vielu sarakstos. Ir pierādīts, ka PBDE ir noturīgi vidē un bioakumulējas asinīs, mātes pienā un taukaudos, tie samazina auglību. Galvenie PBDE iekļūšanas ceļi organismā ir ieelpojot, caur gremošanas traktu ar piesārņoto pārtiku un norijot putekļus (*Thomasen, 2001; Fredericsen, 2010*).

Par pētījuma mērķa grupu izvēlēti Latvijas uzņēmumos nodarbinātie elektriķi, jo tie veicot savus tiešos darba pienākumus var saskarties ar PHB un PBDE saturošiem produktiem (transformatoru eļļa, jaudīgie kondensatori, plastmasas un citi materiāli, kas var saturēt liesmu slāpētājus). Otra mērķa grupa – Olainē dzīvojošās māmiņas, jo Olainē atrodas vairāki ķīmiskie uzņēmumi, kādēļ šī vieta tiek uzskatīta par vienu no piesārņotākām Latvijā.

Latvijā nepieciešami kompleksi pētījumi par NOP līmeņiem dažādās biovidēs un telpu gaisā, lai varētu konstatēt populācijas ekspozīciju ar dotajām vielām. Līdz šim Latvijā dotajai problemātikai tika pievērsts maz uzmanības, kā dēļ trūkst informācijas par iespējamo noturīgo organisko piesārņotāju kaitējumu iedzīvotāju veselībai. Pētījumā iegūtie dati ļaus izprast, kādi NOP līmeņi ir atrodami Latvijas uzņēmumos nodarbinātiem elektriķiem un metinātājiem, kā arī kādi tie ir Latvijas māšu pienā un cik stipri tie apdraud jaundzimušos. Tāpat tiks noskaidrots, vai NOP atrodas darba telpu gaisā un uz darba virsmām.

Pētījuma rezultāti var tikt izmantoti kā bāze enerģētikā un metālapstrādē nodarbināto veselības uzlabošanas pasākumu plānošanai, izglītošanai un līdz ar to dzīves kvalitātes uzlabošanai.

Darba mērķis

Noteikt sakarības starp NOP koncentrācijām organisma biovidēs un subjektīvo veselības stāvokli, salīdzināt iegūtos datus ar citu valstu līmeņiem, kā arī novērtēt iespējamo risku veselībai, un darba vietu un pārtikas piedevu iespējamo piesārņojumu ar NOP.

Darba uzdevumi

1. Apkopot un izanalizēt informāciju par NOP līmeņiem dažādās vidēs un, to ietekmi uz cilvēka organismu, kā arī noteikšanas metodēm.
2. Identificēt un adaptēt piemērotu zinātniski pamatotu gāzu hromatogrāfisku metodi NOP kvalitatīvai un kvantitatīvai noteikšanai bioloģiskās matricās un vidē.
3. Apzināt iespējamai NOP ietekmei pakļautos darbiniekus un jaunās māmiņas, veikt viņu anketēšanu, lai noskaidrotu subjektīvo veselības stāvokli.
4. Savākt biomateriālu, saņemot dalībnieku piekrišanu līdzdalībai pētījumā, un noteikt NOP koncentrācijas.
5. Noteikt sakarību starp piesārņojošo vielu koncentrācijām biovidēs un anketēšanās rezultātiem.
6. Veikt darba vides novērtējumu uz NOP klātbūtni un salīdzināt iegūtos datus ar bioloģisko paraugu analīzes rezultātiem.
7. Novērtēt pārtikas piedevas (zivju eļļa) kā iespējamo NOP uzņemšanas avotu.

Darba hipotēze

Latvijā nav pietiekami izziņāti noturīgo organisko piesārņotāju (NOP) līmeņi populācijā un nav adoptētas piemērotas metodes dažāda tipa bioloģisko paraugu analīzei.

Darba zinātniskā novitāte

- Pirmo reizi Latvijā veikts komplekss pētījums par NOP līmeņiem māmiņu pienā, nodarbināto asinīs, darba vides gaisā un pārtikas piedevās.
- Izstrādāta zinātniski pamatota metodoloģija dažādu NOP kvalitatīvai un kvantitatīvai noteikšanai bioloģiskajos un vides paraugos.
- Konstatēta korelācija starp NOP līmeņiem bioloģiskajos paraugos un organisma fizioloģiskajiem rādītājiem.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Kas ir noturīgie organiskie piesārņotāji (NOP)

NOP ir oglekļa bāzes savienojumi, kuru raksturīgākās īpašības ir

- spēja ilgstoši saglabāties vidē;
- spēja izplatīties vidē lielos attālumos;
- uzkrāties dzīvo organismu taukaudos un iedarboties toksiski uz cilvēkiem un dzīvniekiem.

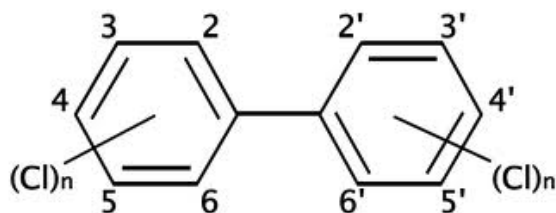
Tas nozīmē, ka arī tad, ja šo savienojumu ražošanu pārtrauc, nevar izslēgt iespēju, ka šīs vielas vēl var turpināt izdalīties no gala produkta un uzkrāties vidē.

Daudzi aromātiskie ogļūdeņraži ir gan taukos šķīstoši, gan noturīgi vidē. Ja tajos ūdeņraža atomu aizvieto ar hlora vai cita halogēna atomu, to noturīgums un šķīdība taukos un, toksiskums pieaug vēl vairāk. Tieši šie savienojumi veido lielāko NOP daļu. Klasiskie toksiskie piesārņotāji ir insekticīdi, piemēram, DDT, dieldrīns, toksafēns, hlordāns un heksahlorcikloheksāns. Šo insekticīdu lietošana jau ilgāku laiku ir aizliegta Eiropā, arī Latvijā. Taču citās pasaules valstīs šos insekticīdus izmanto vēl samērā plaši. Ražošanā izmantojamie NOP ir polihlorētie bifenili, polihlorētie naftalēni, hlorparafīns un polibromētie difenilēteri (*Veselības inspekcija, 2012*).

20. gs. 60. gados pasaulē radās bažas un satraukums, vērojot putnu bojāeju pēc lauku apstrādes ar insekticīdiem. Pētot mirušos putnus un plēsīgo putnu olas, tika konstatētas augstas DDT un dzīvsudraba koncentrācijas. Kad nedaudz vēlāk augstu dzīvsudraba koncentrāciju konstatēja līdakās un citās zivju sugās, kā arī putnu olās un, cūkas un liellopu gaļā, satraukums sabiedrībā pieauga. Tas veicināja pētījumu attīstību: zinātnieki sāka pētīt dažādu piesārņotāju izplatību un kaitīgos iedarbības efektus. Izmantojot gāzu hromatogrāfijas metodi, bija iespējams atklāt hlora savienojumus pat visniecīgākajos daudzumos (pikogramos – 10^{-12} grama).

Polihlorētie bifenili

Polihlorētie bifenili (PHB) (skat 1.1. att.) ir bifenila halogēnatvasinājumi ar mainīgu hlora atomu skaitu (*Kļaviņš un Roska, 1998; United Nations, 1999; Barbalace, 2003; Valsts vides dienests, 2005*).



kur $n=0-5$

1.1. att. Polihlorēto bifēnilu molekulas uzbūve (Barbalace, 2003)

Polihlorēto bifēnilu ķīmiskā formula ir $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$, kur n ir hlora atomu skaits, robežās no 1 līdz 10. Atkarībā no hlora atomu skaita un izvietojuma molekulā ir iespējami 209 dažādi PHB izomēri. Ja abi benzola gredzeni neatrodas vienā plaknē, var pastāvēt arī PHB stereoizomēri; no tiem ap 130 ir komerciāli ražoti. Tos iegūst, hlorējot bifēnilu katalizatoru klātbūtnē. Rezultātā rodas dažādas aizvietotības pakāpes produktu maisījumi.

Ražošanas procesā veidojas visai sarežģīts individuālu molekulu maisījums. PHB ražoja vairākas firmas ar dažādiem produkta nosaukumiem – *Aroclor*, *Kaneclor*, *Clophen*, *Phenoclor*, *Santotherm*. PSRS PHB ražoja ar nosaukumu “*Sovol*” (tetra - un penta hlorētie PHB, kas paredzēti izmantošanai laku un krāsu ražošanai), “*Sovtol*” (*Sovol* maisījums ar 1,2,4-trihlorbenzolu attiecībā 9:1, kas paredzēts izmantošanai transformatoros) un trihlorbifēnila izomēru maisījums (izmantošanai kondensatoros) (*Valsts vides dienests*, 2005).

Polihlorēto bifēnilu rūpniecisko produktu nosaukumi veidoti pēc dažādiem principiem. Piemēram, pasaulē viens no visplašāk izplatītajiem produktiem *Arochlor* nosaukums veidots no preču zīmes (*Arochlor*) un četrskaitļu koda, kura pirmie divi cipari (piemēram, 12) apzīmē oglekļa atomu skaitu hlororganiskas vielas molekulā (bifēnila molekula satur 12 oglekļa atomus), bet pēdējie divi skaitļi (piemēram, 42) apzīmē hlora saturu produktā procentos. Tātad *Arochlor 1242* ir polihlorēto bifēnilu maisījums, kas pēc masas satur 42 % hlora (*Valsts vides dienests*, 2005).

PHB īpašības nosaka hlora atomu skaits molekulā. Hlora daudzums nosaka PHB bioakumulācijas spējas, noturīgumu vidē, toksiskumu un fizikālas īpašības. Komerciāliem mērķiem visplašāk tika izmantoti produkti ar hlora masas saturu molekulā no 30 līdz 50 procentiem (*Kļaviņš un Roska*, 1998; *United Nations*, 1999; *Barbalace*, 2003; *Valsts vides dienests*, 2005).

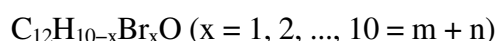
Zemāk aizvietotie izomēri ir eļļveidīgas vielas, bet augstāk hlorētie PHB atvasinājumi var būt cietas vielas. Tehniskie produkti parasti ir nedaudz krāsaini (gaiši dzeltenā, dzintara krāsā), cietie PHB parasti ir balti, bet tehniskās eļļas var būt tumšā krāsā. PHB maz šķīst ūdenī, bet labi šķīst nepolāros un hlororganiskos šķīdinātājos (hloroformā, dihloretānā, toluolā, ksilolā un heksānā). PHB ir stabili pret stipru skābju (sērskābe, sālsskābe), koncentrētu sārmu un oksidētāju iedarbību. PHB stabilitāte pieaug, palielinoties hlora atomu skaitam molekulās. Paaugstinātā temperatūrā skābekļa klātbūtnē, piemēram, sadedzinot PHB, tie var veidot dibenzofuranus vai dibenzodioksīnus. PHB izmantošanas iespējas nosaka tas, ka tie ir nedegoši un kavē citu vielu degšanu, bioloģiski inerti un ir dielektriķi (*Kļaviņš un Roska, 1998; Valsts vides dienests, 2005*).

PHB tika atklāts vairāk nekā pirms 100 gadiem, to ražošana un komerciālā izmantošana sākās 1929. gadā (Monsanto, ASV). Tiek uzskatīts, ka ASV starp 1929. un 1977. gadu saražoja aptuveni 1,1 miljardu mārciņu (1 mārciņa – 453,6g) PHB. PSRS PHB ražošana uzsākta 1939. gadā, līdz 1993. gadam saražotas ap 180 000 tonnu polihlorēto bifeniļu. 1970. gadā pasaulē bija sasniegts maksimālais PHB ražošanas apjoms – 100 000 tonnu gadā. Mūsdienās (pēc ražošanas aizlieguma ASV un daudzās Eiropas valstīs 20. gs. 70. gados) PHB ražošanas apjoms tiek vērtēts kā 1000 tonnu gadā (*Ross, 2004; Valsts vides dienests, 2005*).

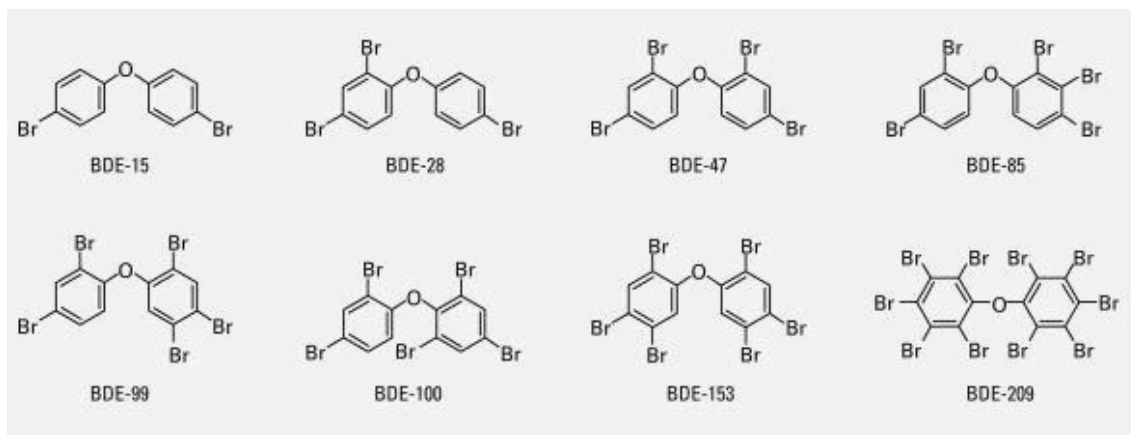
Galvenās nozares, kurās tika izmantoti polihlorētie bifeniļi, bija ķīmiskā rūpniecība (laku, krāsu un līmju ražošana) un naftas ķīmijas industrija, melnā metalurģija, papīra ražošana, transports, enerģētika un visas tās nozares, kuras izmanto jaudīgas elektroietāises. Plaši PHB izmantoti arī aizsardzības jomā elektroiekārtās, arī hidrauliskajās eļļās. PHB galvenokārt izmantoja kā dielektriķus transformatoros un kondensatoros, kā plastifikatoru polimēru ražošanā, kā fungicīdu, arī papīra un krāsu ražošanā u.c. (*Ross, 2004; Valsts vides dienests, 2005*).

Polibromētie difenilēteri

Polibromēti difenilēteri (PBDE) – ir bromu saturošie aromātiskie savienojumi, kuru ķīmiska formula ir šāda:



Šo savienojumu grupā ietilpst 209 vielas, kuras var iedalīt pēc bromu atomu skaita molekulā: diBDE, triBDE, tetraBDE, pentaBDE, hexaBDE, heptaBDE, octaBDE, nonaBDE, DecaBDE (skat. 1.2. att.).

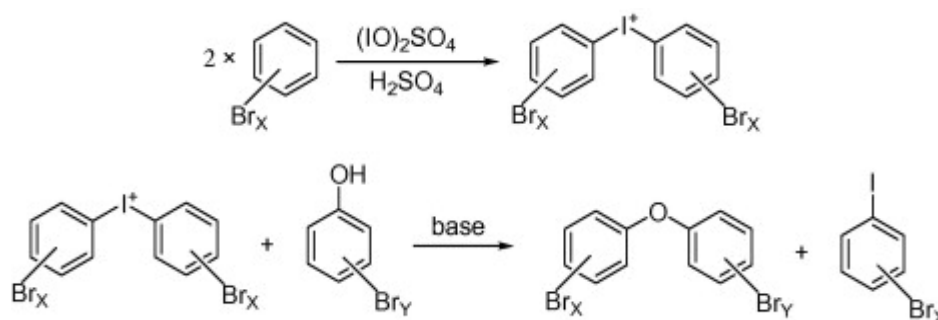


1.2. attēls. Polibromēto difenilēteru pārstāvji
(Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004)

Pēc broma atomu skaita molekulā PBDE tiek sadalīti divās apakšgrupās:

- PBDE ar zemu broma atomu skaitu; šajā apakšgrupā ietilpst savienojumi, kuru molekulā ir 1-5 broma atomi. Šie savienojumi tiek uzskatīti par bīstamākiem, jo tiem piemīt lielākas bioakumulācijas spējas;
- PBDE ar augstu broma atomu skaitu; šajā apakšgrupā ietilpst savienojumi, kuru molekulā ir vairāk nekā 5 broma atomi (Betts, 2002).

Pastāv dažādi PBDE sintēzes veidi. Rūpniecībā parasti izmanto difenila reakciju ar bromu organiskā šķīdinātājā hlorīda klātbūtnē (izmantojot alumīnija hlorīdu; alumīnija vai dzelzs bromīdu kā katalizatoru). Otra populāra metode ir bromfenola reakcija ar bromdifeniljodīdu (United nations, 2006; Teclener u.c., 2009) (skat. 1.3. att.).



1.3. attēls. Polibromēto difenilēteru sintēze (Teclener u.c., 2009)

PBDE nav ne smaržas, ne krāsas. Penta-BDE maisījums ir viskozs, gaišdzeltens šķīdums (blīvums pie 25°C 2,28 g/ml). Heksa-, octa- un deca-BDE ir cieti dzeltenbalti pulveri, ar kušanas temperatūru no 72° C līdz 290° C (kušanas temperatūra pieaug līdz ar broma atomu skaita palielināšanos molekulā). Tie ir lipofili. PBDE praktiski nešķīst ūdenī (0-130 µg/l); tiem ir tieksme šķīst taukos, organiskos šķīdinātājos (piemēram,

heksānā, toluolā). Šīs ķīmiskās vielas ir pietiekami gaistošas, lai izplatītos lielos attālumos. Šie savienojumi ir noturīgi (tiem ir ilgs pussabrukšanas periods) un tiem piemīt bioakumulācijas spējas. Tomēr uzskata, ka PBDE sadalās vieglāk nekā citi noturīgie organiskie piesārņotāji (NOP), pateicoties vājām bromā oglekļa saitēm (*Hooper u.c., 2000; Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004; Birnbaum un Staskal, 2004; Stiffler un Reporter, 2007; United nations, 2006; Teclener u.c., 2009*).

Deca-BDE ir praktiski netoksisks laboratorijas apstākļos - tas nekairina acis un ādu, neizraisa ādas sensibilizāciju, tam nav kaitīga efekta uz attīstību un reproduktīvām funkcijām. Bet saules gaismas ietekmē tas sadalās par penta- un tetra-BDE, kuri akumulējas dzīvajos organismos un ir toksiski (*Stiffler un Reporter, 2007*).

PBDE rūpnieciska ražošana uzsākta 1970. gadā, bet 2001. gadā kopējais tirgus pieprasījums pēc PBDE pasaulē bija 67,39 tūkstoš tonnu, no kura tehniskais deca-BDE maisījums bija 56,1 tūkstoš tonnu, kamēr pieprasījums pēc tehniskiem octa-BDE un penta-BDE maisījumiem bija attiecīgi 3,79 un 7,5 tūkstoš tonnu (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004; Birnbaum un Staskal, 2004*).

Komerčiāli izmantojami PBDE ir dažādu šā grupas pārstāvju maisījumi, nevis tīras vielas. Maisījums, ko sauc par penta-BDE, sastāv no 50-62% pentabromdifēnil ētera, tajā ietilpst arī tetra-BDE (24-38%) un hexa-BDE (2-6%), neliels daudzums tri-BDE (0-1%) (*Birnbaum un Staskal, 2004*).

Tirdzniecības produkti pārsvarā satur penta-, octa- un deca-BDE maisījumus. Pašreiz deca-BDE ir visplašāk izmantojamais liesmas slāpētājs pasaulē – 80-82% no visiem ražotiem PBDE. Tam seko penta- un octa-BDE (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004*).

PBDE izmanto kā liesmas slāpētājus plaša spektra produktos: termoplastika (polistirols, akrilnitrilbutadiēnstirols) un citi polimēri, sveķi, elastīgas poliuretāna putas, gumija, matračī, grīdas segumi, auduma pārklājums, spectērpi, paklāji, būvmateriāli, vadu un kabeļu izolācija, elektroierīču iekšējās daļas, televizora korpuss, transportlīdzekļos izmantotās plastmasas un citi polimērmateriāli (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004; Birnbaum un Staskal, 2004*).

Liesmas slāpētāji jeb antipirēni aizkavē priekšmetu aizdegšanos – paaugstina temperatūru, pie kuras tie aizdegas, līdz ar to novēršot vai samazinot uguns izplatīšanos.

Galvenais ierobežojums šo vielu lietošanā ir to gaistamība. Trūkums ir tas, ka šīs vielas neveido ķīmiskas saites ar matricu, bet tiek vienkārši pievienotas polimēru

maisījumam kā piedevas, tādējādi palielinās šo savienojumu izgarošanas un migrācijas iespējas (Stiffler un Reporter, 2007).

1.2. NOP nonākšana apkārtējā vidē un iedarbība uz dzīvniekiem

Cilvēki un dzīvnieki dabā tiek pakļauti visam NOP iedarbības spektram. Vides piesārņojums ar NOP veidojas, noliecoties šo vielu saturošiem izstrādājumiem un vielām nokļūstot vidē. Vidē vispirms tiek piesārņoti ūdeņi un ūdenstilpju nogulumu, pēc tam notiek NOP uzkrāšanās dzīvajos organismos (Apene, 2005). NOP sastop visā pasaulē – no Arktikas līdz Antarktīdai. Piesārņojošās vielas, kļūstot zemeslodes karstajos apgabalos gaistošas, pārvietojas ar gaisa masām tālu, līdz pat aukstākiem apgabaliem, kur kondensējas, piesārņojot virszemes ūdeņus un augsni, uzkrājoties zivju, plēsīgo putnu un mājdzīvnieku organismos. Piemēram, PHB īpaši daudz uzkrājas zivīs un ūdens zīdītājos (piemēram, vaļos). Šis piesārņojums var sasniegt tūkstošiem reižu augstāku līmeni nekā ūdenī (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2000). Konstatēta t.s. biomagnifikācija pārtikas ķēdē – vislielākā iedarbība ir uz tiem organismiem, kas atrodas pārtikas ķēdes augšgalā (1.1. tabula).

1.1. tabula

PHB biokoncentrēšanās Ontario ezera ekosistēmā (Valsts vides dienests, 2005)

Biovide	PHB masas konc., µg/kg
Ūdens	0.03
Sedimenti	27
Planktons	400
Lašu muskuļaudi	8000
Kaiju audi	300000

1.2.1. PHB iedarbība uz dzīvniekiem

Pirmos eksperimentus ar laboratorijas dzīvniekiem (pelēm) veica Nagasaki u.c. (1972) un Ito u.c. (1973). Pēc tiem sekoja daudzi citi. Pētījumos galvenokārt izmantotas viena dzimuma peles un žurkas un augstāk hlorētie PHB (ar hlora saturu 60%). Pētījumos noskaidrots, ka PHB izraisa ļaundabīgus audzējus dzīvniekiem. Turklāt PHB

kancerogēnitāti nosaka hlora atomu skaits (zemāk hlorētie ir mazāk kancerogēni) un izvietojums molekulā (*Nagasaki u.c., 1972; Ito u.c., 1973; Ross, 2004*).

Iedarbība uz bezmugurkaulnieku populāciju vispirms izpaužas kā sekas bioloģiskā līdzsvara izjaukšanai. No otras puses, tipiski pieaug dzīvo organismu skaits, kuri ir izturīgi pret PHB iedarbību. Polihlorētie bifenili var ietekmēt fitoplanktona produktivitāti un sastāvu. Fitoplanktons ir galvenais pārtikas avots visiem jūras organismiem un galvenais skābekļa sintēzes avots atmosfērā (*Agency for toxic substances and disease registry, 2000*)

Vēl jūtāmāk vides piesārņojums ar PHB var ietekmēt mugurkaulniekus. Tas var būt cēlonis lašveidīgo zivju skaita straujas samazināšanās procesam. Īpaši jutīgi pret šo vielu grupu ir zivju ikri un mazuļi. Paaugstināts PHB saturs ūdenī izraisa karpu ikru bojāeju (*Valsts vides dienests, 2005*).

Šī vielu grupa ietekmē arī putnu populācijas. Savvaļā putni ir pakļauti hroniskām PHB iedarbības sekām. Visvairāk PHB iedarbībai ir pakļauti putni, kuru pamatpārtika ir zivis.

Veicot pētījumus par PHB akūto toksicitāti putniem, noskaidrots, ka ja koncentrācija jūras kaijas organismā pārsniedz 300 mg/kg svara, iestājās nāve. Savukārt embrija nāvi PHB izraisa koncentrācijā no 30 mg/g (jūras krauklis) līdz 3,1 g/kg (vistas).

PHB galvenokārt ietekmē putnu reproduktīvās funkcijas, kādēļ samazinās olu skaits un čaumalu biezums, kā arī olā palielinās lipīdu, bet samazinās olbaltumvielu daudzums. Šādu ārēju piesārņojuma izpausmju fizioloģiskais pamats ir hormonu līdzsvara izjaukšana un aknu mikrosomālo fermentu darbības aktivizēšana. Šie fermenti veic gan piesārņojošo vielu, gan arī steroīdo hormonu, estrogēnu un androgēnu hidroksilēšanu, bet tā kā PHB klātbūtne inducē to aktivitātes palielināšanos, tad pieaug arī sintezēto endokrīno hormonu daudzums. Turklāt putnu organismā vispār pārmainās hormonālais līdzsvars.

Putnu populācijās, kuras pakļautas paaugstināta PHB daudzuma iedarbībai, pieaug arī putnu mazuļu bojāeja, jo šī vielu grupa aktīvi uzkrājas olas lipīdos un atbrīvojas, cālim attīstoties (*Baron u.c., 1995; Fernie u.c., 2000; Valsts vides dienests, 2005*).

1.2.2. PBDE iedarbība uz dzīvjiem organismiem

Plašs PBDE pielietojums un to ilgs sadalīšanas periods ir par iemeslu tam, ka šie savienojumi kļuvuši apkārtējā vidē visuresoši - tie atrodas gaisā, ūdenī, augsnē (*Schmidt, 2003*).

Augsts PBDE saturs tika konstatēts iekštelpu putekļos (penta- un deka-BDE), automašīnu putekļos (BDE-209 (deka-BDE), ASV) un notekūdeņu nogulsnēs (*Montory un Barra, 2006*).

PBDE klātbūtne tika konstatēta dažādu dzīvnieku organismos: saldūdeņu un sālsūdeņu zivīs, vairākās roņu sugās (dati attiecās arī uz Baltijas jūru), vaļu un delfīnu organismos. PBDE tika konstatēti arī jūras putnos un to olās (dati attiecās arī uz Baltijas jūru). Augstākās koncentrācijās tika noteikti PBDE ar zemu bromu atomu skaitu cilvēku apdzīvotu vietu tuvumā. Visaugstākās koncentrācijās noteikts BDE - 47. Novērojumos tika konstatēta korelācija starp zivju barošanas datumu un PBDE koncentrācijas pieaugumu, līdz ar to secināts, ka PBDE nonāk zivs organismā ar pārtiku (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004; Mariottini u.c., 2008; Borghesi u.c., 2009; Lagalante u.c., 2009*).

1.2.3. DDT iedarbība uz dzīvjiem organismiem

DDT un citu hlororganisko insekticīdu cirkulācija dabā, tiem uzkrājoties augsnē, ūdeņos un dzīvajos organismos, ir veicinājusi daudzu sugu dzīvnieku (it īpaši putnu) skaita samazināšanos un pat bojāeju. Piemēram, dziedātājputni šo pesticīdu lietošanas vietās noindē savus mazuļus, barojot tos ar saindētiem kukaiņiem, kāpuriem un sliekām. Putnu organismā uzkrājušos hlororganisko pesticīdu ietekmē tiek traucēta olu čaumalas ārējā apvalka kalcinēšanās. Putnu mātītes dēj olas ar mīkstām čaumalām, un tās netiek izperētas. Ligzdas ar samīdītām, neizperētām olām putni pamet, neradījuši pēcnācējus (*Kļaviņš un Sprinģe, 2010*).

1.3. NOP nokļūšanas ceļi cilvēku organismā

Ir vairāki ceļi, kā NOP var nokļūt cilvēku organismā:

- uzņemot barību (arī ar mātes pienu);
- pa elpceļiem, atrodoties piesārņotā vidē;
- ieelpojot vai norijot putekļus;
- caur ādu;

- caur placentu (*Meneses u.c.*, 1999; Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2000; Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004; Schecter u.c., 2010; Frederiksen u.c., 2010).

Uzturs ir nozīmīgākais faktors, kas ietekmē NOP līmeni cilvēku organismā. Svarīga nozīmē ir tam, ka šie savienojumi akumulējas organismā taukaudos un pa barības ķēdi tiek nodoti augstākiem organismiem (*Apene u.c.*, 2005).

Galvenie produkti, ar kuriem cilvēki uzņem NOP, ir treknie piena produkti, zivis, gaļa. NOP paaugstinātas koncentrācijas organisma bioīdēs īpaši saista ar zivju patēriņu (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2000; Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004*).

NOP var izdalīties no organisma arī ar mātes pienu, tāpēc zīdaiņu barošana ar mātes pienu, kas satur šīs vielas, var ietekmēt organisma attīstību (*Angulo u.c.*, 1999; *Allsopp u.c.*, 2001).

Darba vidē NOP visbiežāk nokļūst, ieelpojot piesārņotu gaisu, galvenokārt tikai neparedzētās situācijās, kad ir notikusi avārija. Piemēram, 1976. gadā Itālijā Seveso pilsētā, rūpnīcā, kas ražoja fenoksietilskābi, noplūda vairāki kilogrami dioksīna. Pēc avārijas dažu nedēļu laikā bija vērojami mājdzīvnieku un meža zvēru nāves gadījumi, kā arī vērojami akūtas saindēšanās simptomi vairākiem simtiem cilvēku, tomēr nāves gadījumu nebija. Šos cilvēkus novēroja, lai konstatētu iespējamo saistību turpmākajā dzīvē ar dzemdību defektiem un ļaundabīgiem audzējiem (*Consonni u.c.*, 2008).

Zviedrijā lietots līdzeklis pret nevēlamu koku augšanu, kura sastāvā, bija ar dioksīnu piesārņota fenoksietilskābe. Darbiniekiem, kas veica smidzināšanas darbu, turpmākajā dzīvē novēroja lielāku saslimstību ar ļaundabīgiem audzējiem – mīksto audu sarkomu un ļaundabīgo limfomu. Neviena no šiem novērojumiem nav apstiprināts ar visaptverošiem plašiem pētījumiem, lai varētu pieņemt galīgos secinājumus gan attiecībā par dzemdību defektu risku, gan arī par neparastu vēža formu izcelsmi saistībā ar dioksīnu iedarbību (*Dich u.c.*, 1989).

Tāpat, atrodoties telpās, kurās ir izmantoti NOP saturošie izstrādājumi, cilvēki var būt pakļauti paaugstinātām doto vielu iedarbības riskam. Piemēram, Vācijas zinātnieku pētījumos konstatētas paaugstinātas zemāk hlorēto marker PHB koncentrācijas cilvēku asinīs, kas atradās telpās, kuru apdarē izmantoti PHB saturošie materiāli (vidējās HB-28, 52 un 101 koncentrācijas, ar PHB piesārņotās skolās skolnieku asins plazmā, bija attiecīgi 6, 9 un 5 ng/l, bet kontroles grupā <1 ng/l) (*Broding u.c.*, 2008; *Broding u.c.*, 2007; *Liebl u.c.*, 2004)

Iekštelpu gaiss arī var saturēt PBDE vērā ņemamā daudzumā, jo mājās atrodamie izstrādājumi (piemēram, dīvāni, krēsli, aizkari, paklāju pamatnes, matračī) lielās koncentrācijās var saturēt liesmu slāpētājus un šīm vielām izdaloties no minētajiem izstrādājumiem, tikt ieelpotas. Arī televizori un datori, tiem sakarstot var izdalīt PBDE (*Stiffler un Reporter, 2007*). Šajā gadījumā ārpustelpu gaisam ir neliela nozīme kā piesārņojuma avotam, jo tajā PBDE koncentrācija ir zema (jo PBDE piesātināta tvaika spiediens standartapstākļos nepārsniedz 10^{-7} mmHg) (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004*).

PBDE nokļūšana organismā caur ādu var notikt ražošanas procesa gaitā vai gatavās produkcijas ekspluatācijas un remontēšanas laikā – kontakts ar televizora korpusu vai gulēšana uz matrača, kas satur PBDE (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004*).

PBDE var šķērsot placentāro barjeru. Dažādu homologo transporta ātrums un intensitāte ir atšķirīgi: to mēdz saistīt ar bromu atomu skaitu savienojuma molekulā – jo mazāks ir bromu atomu skaits, jo vieglāk notiek vielas transports caur placentu. Tāpēc lielākā daudzumā caur placentu „ceļo”, tetra-BDE, tam seko penta-BDE, bet deca-BDE transports ir ierobežots (*Hakk un Letcher, 2003; Frederiksen u.c., 2010; Schreiber u.c., 2010*).

Ar lielākām koncentrācijām saskaras cilvēki, kas strādā rūpnīcās, kur ražo PBDE un tos saturošu produkciju. Bioakumulācijai ir īpaši pakļauts personāls, kas nodarbojas ar PBDE saturošu produktu remontu, kā arī atkritumu pārstrādes uzņēmumu darbinieki (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004*).

Eiropā, līdz ar aizliegumu izmantot NOP vielas, speciālo monitoringa programmu rezultāti liecina, ka situācija ir uzlabojusies un piesārņojuma līmenis ir stipri samazinājies. Tomēr ņemot vērā NOP iespēju “pārvietoties” lielos attālumos, kā arī šo vielu uzkrāšanos organismā, nevar izslēgt iespējamo iedarbības risku (*Valsts vides dienests, 2005*).

1.4. NOP ietekme uz cilvēka organismu

NOP iedarbības pētījumi ir saistīti galvenokārt ar zināmiem toksiskiem piesārņotājiem – DDT, PHB, PBDE un dioksīniem. Cilvēkiem ir grūti konstatēt piesārņojuma iedarbības sekas, jo ētisku apsvērumu dēļ eksperimenti ar cilvēkiem netiek veikti. Ir veikti tikai retrospektīvi pētījumi cilvēkiem, kuri cietuši ķīmiskās avārijās darba

vidē vai arī lietojuši saindētu pārtiku. Šie pētījumi neatspoguļo vispārējo iedarbības situāciju, jo avāriju gadījumos NOP uz cilvēkiem iedarbojas daudz lielākās koncentrācijās (*Broding u.c., 2007; Hopf u.c., 2009; Lung, 2005*). Tomēr epidemioloģisko pētījumu rezultāti pēdējos gados parāda zināmas tendences, kas varētu liecināt par NOP piesārņojuma nelabvēlīgo ietekmi noteiktās populācijas grupās, kas uzturā bieži un regulāri lieto treknās zivis: bērniem ir grūtības ar mācībām, sliktāka atmiņa, vērojams zemāks jaundzimušo svars, citas nelabvēlīgas parādības (*Ross u.c., 2004; Allsopp, 2001*).

Cilvēka organisms jebkuru svešu ķīmisko vielu uztver kā traucējumu molekulārajā līmenī. Ja organisma pretošanās spējas molekulārajā līmenī tiek pārsniegtas, tad iedarbības efekti izplatās šūnu līmenī, tālāk audos un orgānos. Visjutīgāk reagē nervu sistēma un hormonālā sistēma, it īpaši augļa vai maza bērna organismā. Šūnas kodolā ir jānonāk gala signālam – pareizai informācijai, lai nodrošinātu šūnu aktivitāti un visu organisma struktūru funkcionēšanu. Procesu regulēšana šūnās notiek, apspiežot vai stimulējot īpašus gēnus, piedaloties t.s. ķīmiskajiem ziņotājiem. Svešajām vielām iesaistoties šajā shēmā, rodas darbības traucējumi, kas rada nelabvēlīgas sekas. Ir konstatēts, ka NOP traucē hormonu un citu ķīmisko ziņotāju sintēzi un transportu organismā.

Ir konstatēts, ka NOP vielu sadalīšanās produkti (metabolīti) organismā veido šķīstošus savienojumus un rada traucējumus. Piemēram, PHB metabolītiem organismā ir līdzīga struktūra ar vairogdziedzera hormonu tiroksīnu. Šī līdzība dod tam iespēju ar 10 reizes lielāku piesaistīšanās spēju darboties tiroksīna vietā, tādējādi traucējot tiroksīna transportu organismā, kura sekas sevišķi jūt augošs organisms. PHB metabolīti pazemina A vitamīna līmeni, iedarbojas kā paša organisma dzimumhormoni – pieaugušiem cilvēkiem vājina to reproduktīvās spējas, bet embrija stadijā – veicina dzimumorgānu attīstības anomālijas sievišķā virzienā (*Safe u.c., 1985*).

PHB ietekme uz augļa un jaundzimuša organismu izpaužas tādā veidā, ka samazina augļa augšanas ātrumu (piedzimstot zīdaiņiem ir mazāks svars, mazāks galvas apkārtmērs) un attīstību (tie ir neiromuskulāri nenobriedušāki, vērojams īsāks grūtniecības laiks), PHB ietekmē spermatozoīdu kustīgumu un pēcnācēju neiroloģiskās funkcijas (samazināts refleksu skaits, traucētas autonomās funkcijas, zemāks IQ, raksturīgs uzmanības deficīts, sliktāka atmiņa). Novērots, ka neiroloģiskie traucējumi, kas konstatēti agrīnā vecumā, vēlāk var izzust.

Epidemioloģiskie pētījumi liecina, ka PHB palielina risku saslimt ar gremošanas orgānu vēzi, ar aknu vēzi un melanomu. Tomēr nepietiekama informācija, blakus faktori un pretrunīgie pētījumi neļauj skaidri apgalvot, ka vēzis rodas tieši PHB ietekmē. Cilvēkiem, kas bijuši saskarē ar PHB, ir konstatētas imunoloģiskas pārmaiņas, kas izpaužas kā palielināts risks saslimt ar dažādām slimībām, limfocītu daudzuma pārmaiņām asinīs, dermatoloģiskām pārmaiņām, nagu deformāciju, pigmentācijas traucējumiem. Ir atklāti arī citi sistēmiski efekti, piemēram, to ietekme uz vairogdziedzeri, aknu slimības un cukura diabēts (*Johnson u.c.1999; Faroon u.c. 2003; Veselības inspekcija, 2012*).

Jāatzīmē, ka novērojumi cilvēkiem, kas bija saskarē ar NOP (20. gs. 70.-80. gadi), liecina par zināmu tendenci – pieaug saslimstība ar vēzi, lai gan nevar izslēgt arī citu faktoru iedarbību. Tā, piemēram, 18 gadu pēc saindēšanās ar rīsu eļļu Japānā 1968. gadā lielākajai daļai cietušo vīriešu konstatēja aknu vēzi, bet šis efekts nebija vērojams sievietēm (*Yoshimura, 2003*).

Runājot par PBDE toksiskumu, jāatceras, ka veselības traucējumus, ko ir izraisījusi saskarsme ar NOP nelielos daudzumos, ir grūti pierādīt, jo šiem savienojumiem piemīt zema akūta toksicitāte, kā arī cilvēku veselību ietekmē vairāki citi faktori. Jo vairāk situāciju sarežģī tas, ka pašlaik nav pietiekami daudz informācijas par šīm ķīmiskajām vielām, trūkst zināšanu par to avotiem, uzvedību apkārtēja vidē un toksiskumu (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004*).

Pie PBDE toksiskiem efektiem pieskaita smadzeņu attīstības kavēšanu. Laboratorijas pētījumos ar pelēm tika novērots, ka PBDE ir neirotoksiski. PBDE pasliktina nervu sistēmas attīstību. ASV apkārtējās vides aģentūra noskaidroja, ka PBDE ir īpaši bīstami dzīvnieku smadzenēm, kas vēl tikai attīstās. Ekspertu novērtēti pētījumi parāda, ka pat vienreizēja PBDE deva ievadīta pelei, kurai notiek smadzeņu attīstība, var radīt neatgriezeniskas pārmaiņas tās uzvedībā: PBDE toksicitātes raksturīga iezīme ir hiperaktivitāte pusaudžu vecumā (pubertātes vecumā). Dzīvnieku embriju un jaundzimušo saskare ar PBDE pasliktina to mācīšanās spējas, atmiņu, kognitīvās funkcijas, ietekmē kustību aktivitāti u.t.m. (*Branchi u.c., 2003; Talsness, 2008*).

Tapāt tiek uzskatīts, ka PBDE atstāj toksisku iedarbību uz hormonālo sistēmu.

PBDE ietekmē vairogdziedzera homeostāzi. Pētījumos ar žurkām un pelēm, kas pakļautas perorālai PBDE iedarbībai, konstatēts, ka antipirēnu toksiska iedarbība uz vairogdziedzeri galvenokārt izpaužas kā tiroksīna (tetrajodtironīna – T4) līmeņa samazināšanās asins serumā un vairogdziedzera hiperplāzija. Tireotropiskā hormona

(TTH) līmeņa izmaiņas asins serumā netika konstatētas; tāpēc tiek uzskatīts, ka T4 pazemināšanos asins serumā izraisa hidroksilēti PBDE metabolīti, kas saistās ar vairogdziedzera transportproteīniem. Tas pats attiecas uz dzīvniekiem, kas pakļauti PBDE iedarbībai pirmsdzemdību laikā un dažas dienas pēc dzemdībām. Šie efekti saglabājas arī pieaugušam dzīvniekam (*Meneses u.c., 1999; Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004*).

PBDE hepatotoksicitāte izpaužas kā mikrosomālo enzīmu indukcija, aknu palielināšanās, deģeneratīvas histoloģiskas pārmaiņas, kas progresē līdz audzējam (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004*).

PBDE iespējams toksiski iedarbojas uz reproduktīvām funkcijām. Pētījumi ar dzīvniekiem parāda, ka noteiktās koncentrācijās tie tiek saistīti ar reproduktivitātes zuduma risku. Bez tam tie negatīvi ietekmē dzimumattīstību, aizkavē pubertātes iestāšanos (*Talsness, 2008*).

Tā kā starp PBDE un imūntoksiskiem halogēniem organiskiem savienojumiem pastāv strukturāla līdzība, tiek pieņemts, ka PBDE var ietekmēt imūnsistēmu. Bet nepietiekamas informācijas dēļ nevar adekvāti novērtēt potenciālo PBDE imūntoksicitāti uz cilvēku organismu (*Fernlöf u.c., 1997*).

Pētījumu par PBDE iedarbību uz cilvēka organismu ir nepilnīgi, tomēr uzskatīts, ka šie aģenti ir potenciāli bīstami cilvēkiem.

Hlororganiskiem pesticīdiem, arī DDT un tā metabolītiem, ir raksturīga politropiska iedarbība uz organismu. DDT un tā metabolīti ir aksonu indes, kuri ietekmē nervu impulsu pārvadi, īpaši smadzenēs, izraisot uzvedības pārmaiņas, muskulatūras piespiedu aktivitāti un elpošanas centra nomākumu. Šīs vielas sensibilizē arī miokardu pret kateholamīniem (*Rosenstock u.c., 2005; Liguts, 2008*).

Tiek uzskatīts, ka pesticīdu iedarbības bioķīmiskais mehānisms ir saistīts ar šūnu elpošanas fermenta – citohromoksidāzes – bloķēšanu (*Legaspi u.c., 1994; Gómez u.c., 2010*). Pasaulē veiktie pētījumi par spermas kvalitāti ļauj secināt, ka laikposmā no 1938. gada līdz mūsu dienām spermas kvalitāte ir pazeminājusies. To izskaidro galvenokārt ar ķīmisko vielu, arī pesticīdu, iedarbību. Franču zinātnieki ir konstatējuši spermatozoīdu daudzuma samazināšanos ejakulātā. Tas korelē ar DDT noārdīšanās produktu daudzumu vidē, kuriem savukārt ir estrogēnā hormona īpašības (*Carlsen u.c., 1992*).

1.5. Pašreizējā situācija Latvijā saistībā ar NOP

NOP pesticīdu pašreizējie krājumi. NOP pesticīdu uzglabāšanas vietu apzināšana aizsākās 1996.gadā. Laika posmā no 1997.līdz 1999.gadam ES programmas “Atbalsts ekonomikas restrukturizācijai Polijā, Ungārijā un Latvijā” un valsts investīciju projektu ietvaros praktiski visi Latvijas teritorijā apzinātie nederīgo pesticīdu atkritumi (no vairāk nekā 600 vietām) tika savākti, pārtarēti un izvietoti pagaidu uzglabāšanai a/s “BAO” apsaimniekotajā Kņavas nelikvīdo ķīmikāliju novietnē un Gardenes bīstamo atkritumu novietnē.

Pašreiz Kņavas un Gardenes bīstamo atkritumu novietnēs ir izvietotas vairāk nekā 1860 tonnas bīstamo ķīmisko atkritumu, t.sk.:

- aptuveni 200 t DDT;
- aptuveni 5 t toksafēna;
- aptuveni 170 t lindāna;
- vairāk nekā 200 t pesticīdu maisījumu, kas satur lindānu un DDT (*Latvijas Republikas Vides ministrija, 2005*).

DDT. Informācija par kopējo Latvijā ievesto DDT daudzumu ir nepilnīga. Saskaņā ar Valsts vides dienesta un Valsts augu aizsardzības dienesta datiem 1961.–1967.gadā Latvijā ir izlietotas 367 t DDT. Galvenie DDT lietošanas veidi: kā insekticīds – cukurbiešu, kartupeļu un lopbarības graudaugu stādījumu apstrādē, augļu un dārzeņu kaitēkļu apkarošanā; kā biocīds – mājlopu parazītu apkarošanā. Kopš 1968.gada DDT lietošana Latvijā ir aizliegta.

Toksafēns. Datu par Latvijā agrāk ievesto toksafēna kopējo daudzumu nav. Galvenais toksafēna lietošanas veids bija, tā lietošana par insekticīdu kartupeļu lapgrauža un biešu mušas apkarošanai. Kopš 1993.gada toksafēna lietošana Latvijā ir aizliegta.

Lindāns. Pilnīgas informācijas par visu ievesto un izlietoto lindāna daudzumu nav. Saskaņā ar LVĢMA un Valsts augu aizsardzības dienesta datu bāzēs esošajiem datiem 1995.–1999.gadā Latvijā ievestas 49 t lindāna. Kopš 1999.gada lindāna lietošana Latvijā ir aizliegta. Galvenais lindāna lietošanas veids: kompleksas darbības insekticīds mežu stādījumu, neražojošu augļu dārzu, graudaugu, cukurbiešu kaitēkļu apkarošanai (*Latvijas Republikas Vides ministrija, 2005*).

Pēc Valsts augu aizsardzības dienesta (VAAD) sniegtajām ziņām, pašreiz NOP saturoši augu aizsardzības līdzekļi Latvijā ir aizliegti, tomēr, lai arī ne tik kaitīgi, pesticīdi Latvijas lauksaimniecībā tiek lietoti joprojām, un tie ir potenciāli bīstami gan

cilvēkiem, gan videi. Lauksaimniecības konsultāciju centra mājas lapā atrodamā informācija vēsta, ka šobrīd pasaulē lauksaimniecība bez pesticīdu lietošanas nespēj saražot pietiekami daudz un kvalitatīvu pārtikas produktu, jo kultūraugi slimo, bet viens no efektīvākajiem veidiem cīņā ar kaitēkļiem un nezālēm ir augu aizsardzības līdzekļi. Diemžēl šajos līdzekļos ir atrodami dažādi kaitīgi piemaisījumi, piemēram, fosfora mēslošanas līdzekļi satur kadmiju, savukārt kaļķošanas materiāli — dzīvsudrabu, arsēnu, svīnu, varu u.c. vielas, kuras, pārsniedzot noteiktu koncentrācijas līmeni, var radīt neatgriezenisku kaitējumu dabai un cilvēkiem. Pēdējos gados prasības lauksaimniecībā izmantojamiem pesticīdiem ir ievērojami paaugstinājušās. Piemēram, ir prasība, lai šie pesticīdi būtu droši cilvēkiem un videi kopumā; lai tie būtu mazāk toksiski un mazāk uzkrātos augos. 2006. gada Ministru kabineta noteikumi Nr.530 "Mēslošanas līdzekļu identifikācijas, kvalitātes, atbilstības novērtēšanas un tirdzniecības noteikumi" definē nevēlamo piemaisījumu maksimālo koncentrāciju mēslošanas līdzeklī, kas saskaņots ar attiecīgām ES direktīvām (Rozenberga, 2005).

Latvijā realizēts projekts, ko finansēja ANO Attīstības programmas un Pasaules vides fonds: „PHB saturošu iekārtu savākšana un utilizācija videi draudzīgā veidā”. Projekta ietvaros, sadarbojoties ar Valsts vides dienestu, 111 uzņēmumi Latvijā izmantoja iespēju iznīcināt to rīcībā esošās 595 tonnas polihlorētos bifēnīlus (PHB) saturošās iekārtas, vienlaikus nodrošinot uzņēmuma pāreju uz videi draudzīgāku iekārtu lietošanu. Projekta ietvaros tika izvesti aptuveni 85% no visa Latvijā identificētā PHB saturošo iekārtu apjoma (LVĢMA 2008; Latvijas Vides investīciju fonds). Var uzskatīt, ka pašreiz Latvijas teritorijā praktiski netiek ekspluatētas PHB saturošās iekārtas, bet nav zināms, vai visi uzņēmumi tika apsekoti un kā tika utilizētas šīs iekārtas pirms projekta.

PBDE ir vienīgie šajā pētījumā apskatītie NOP pārstāvji, kuri pašreiz tiek izmantoti tautsaimniecībā, bet arī to lietošana ir ierobežta.

ES no 2004. gada pilnībā aizliegts izmantot penta-BDE un octa-BDE (*The Existing Substances Regulation 793/93/EEC*). Direktīva aizliedz šo vielu saturošu produktu importu Eiropas Savienības teritorijā. Saskaņā ar „Ķīmisko vielu un ķīmisko produktu likumu par bīstamo ķīmisko vielu lietošanas un tirdzniecības ierobežojumiem un aizliegumiem” divus bīstamākos no polibromētajiem difēnīlēteriem – penta-BDE un octa-BDE – Latvijā ievest aizliegts. Aizliegts ievest arī izstrādājumus, kas tos satur, ja vielas koncentrācija ir lielāka par 0,1% no izstrādājuma masas. Tas nozīmē, ka kopš 2004. gada vidus Latvijā netiek ievesti produkti, kas apstrādāti ar šiem antiipi-rēniem.

Bet tas nenozīmē, ka ugunsbīstamās preces nedrīkst apstrādāt ar antipirēniem vispār – tās apstrādāja un apstrādās, bet tikai ar minēto bīstamo vielu aizvietotājiem.

Uz preces nav jābūt marķējumam, ka tā apstrādāta ar bromētajiem antipirēniem, tas mazina cilvēku informētību par PBDE un iespējamo kontaktu ar tiem. Iespēju robežās ES tiek pārbaudītas mēbeles un apģērbs. Drīzumā ES pastiprināti pārbaudīs elektroniskās un elektriskās preces, kur arī ir noteikti standarti attiecībā uz apstrādi ar antipirēniem – PBDE un polibromētu bifenilu summa nedrīkst pārsniegt 1g/kg (*RoHS* direktīva).

Latvijā nav rūpniecības uzņēmumu, kas ražotu antipirēnus, bet tas nenozīmē, ka Latvijā ražotā prece nesatur PBDE, jo šie savienojumi var būt izstrādājumu izejmateriālā.

1.6. Ekspresmetodes PHB noteikšanai

Parasti šīs metodes ir puskvantitatīvas un paredzētas galvenokārt polihlorēto bifenilu kvalitatīvai analīzei tehniskajos produktos. Šīs metodes plaši lieto, jo tās ir vienkāršas, ātras un relatīvi lētas. Ar tām var pietiekami precīzi noteikt, kuri izstrādājumi satur PHB un ir potenciāli bīstami apkārtējai videi un cilvēkiem.

CLOR N-OIL ekspresmetode

Ar šo metodi ir iespējams noteikt PHB transformatoru eļļās 10 minūšu laikā, ja PHB koncentrācija ir lielāka par 50 ppm (skat. 1.4. att.). Metode balstās uz hlora atomu, ko satur PHB molekulas, pārvēršanu par hlorīdjoniem ar turpmāku ekstrakciju ūdens šķīdumā un noteikšanu pēc krāsu reakcijām. Hlora pārvēršana par hlorīdjoniem notiek, izmantojot nātrija sāli kopā ar naftalīnu un dimetilēteri, dietilēnglikola šķīdumā.



1.4. att. CLOR N-OIL PHB noteikšanas transformatoru eļļās ekspresmetodes komplekta izskats (www.dexsil.com/.../products/images/cnogroup.jpg)

Hlorīdjoni tiek ekstrahēti ūdens buferšķīdumā, kur tie reaģē ar dzīvsudraba (II) nitrāta šķīdumu, kura daudzumu rūpīgi kontrolē. Pievieno difenilkarbazonu. Ja dzīvsudraba jonu daudzums ir lielāks nekā nepieciešamais dzīvsudraba hlorīda veidošanai, tad pārākumā esošie dzīvsudraba joni veido intensīvi zilu kompleksu ar difenilkarbazonu. Ja hlorīdjoni ir pārākumā salīdzinājumā ar dzīvsudraba joniem, tad krāsainais komplekss neveidojas, un reakcijas maisījums paliek bezkrāsains vai gaišdzeltens. Reakcijas veic sausos plastmasas traukos, ar nepieciešamajiem reaģentiem, kuri ievietoti saplēšamās stikla ampulās. Izvēloties piemērotu parauga daudzumu un pievienotā dzīvsudraba nitrāta daudzumu, var noteikt PHB daudzumu transformatoru eļļās, no dažiem ppm līdz tūkstošiem ppm (*Fisher un Rouse Method 9079, 1996*).

Analīze ar portatīvo instrumentu L2000 PCB analizatoru

Šī ir vēl viena ekspresmetode polihlorēto bifenilu noteikšanai. Metodes noteikšanas robežas ir 5 – 5000 ppm PHB; viena parauga analīzei nepieciešamas 5 līdz 6 minūtes (1.5. att.).

Aparāts darbojas pēc sekojoša principa: pēc elektroda pievienošanas aparātam, tas tiek noregulēts uz kalibrācijas režīmu un specifisks jonu selektīvais elektrods tiek ievietots kalibrācijas šķīdumā, kas satur 50 ppm hlorīdjonu. Viens kalibrācijas punkts ir jāuzņem pirms katras analīzes.



1.5. att. L2000 PCB analizatora izskats
(http://www.geneq.com/catalog/en/l2000_pcb-chloride-analyzer.htm)

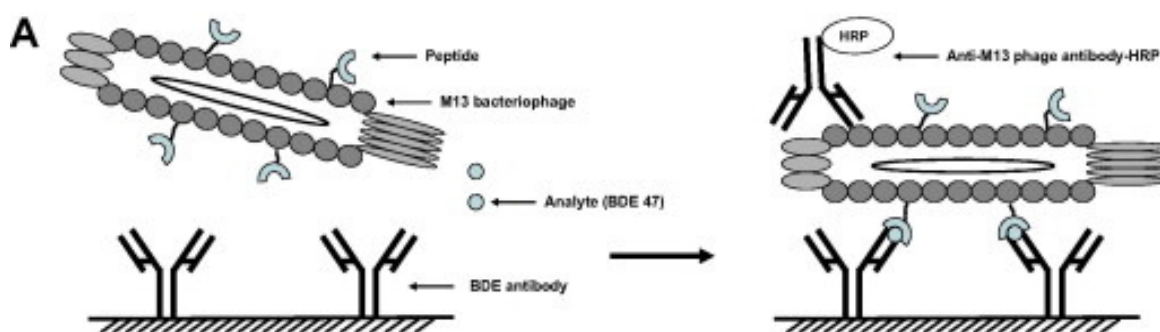
Ieslēdzot aparātu, pēc 45 sekundēm aparātā tiek ieregulēta 50 ppm hlorīdjonu koncentrācija, tad automātiski ieregulējas kalibrēšanas grafika slīpums analīzēm konkrētajos apstākļos šķīdumā noteiktā temperatūrā. Paraugu sagatavošana ietver

kovalenti pievienota hlora saites pārraušanu PHB molekulā, veidojoties hloridjoniem, kuru daudzumu mēra ar hlorselektīvo elektrodu. 5 ml vai 10 grammi parauga ievieto poliestera testu stobriņā, kurš satur divas stikla ampulas ar reaģentiem. Secīgi saplēšot tās, metāliskais nātrija reaģents pievienojas paraugam. Maisījumu labi sakrata, lai sajauktu paraugu ar reaģentu. Tad maisījumam tiek pievienots otrs reaģents (ūdens ekstrakta maisījums), lai ekstrahētu neizreaģējošo nātriju, hlorīdjonus un stabilizētu vides pH. Tālāk ūdens maisījumu dekantējot pārnes kolbiņā, kur veic noteikšanu ar jonselektīvo elektrodu (*Oliver u.c. 1989*).

1.7. Imūnfermentatīva PHB un PBDE noteikšanas metode (ELISA)

Imūnfermentatīva PBDE un PHB noteikšanas metode galvenokārt tiek lietota vides paraugu analīzēm, kas tiek veiktas ārpus laboratorijas telpām, jo tā ir ātra, jutīga, ļoti selektīva un to ir relatīvi viegli lietot. Tās galvenā priekšrocība salīdzinājumā ar gāzesšķidrums hromatogrāfiju ir tas, ka to var izmantot kā ekspresmetodi, pārbaudot lielu paraugu skaitu.

Testos lieto antivielas, kas savienojas ar nosakāmajam vielām kā “atslēga un slēdzene” – aglutinācijas reakcijas (skat. 1.6. att.). Nesen tika izstrādāta metode (*the phage anti-immunocomplex assay (PHAIA) technology*), kur ar bakteriofāga starpniecību var pielietot tā saucamo „sandwich” metodi PBDE noteikšanai.



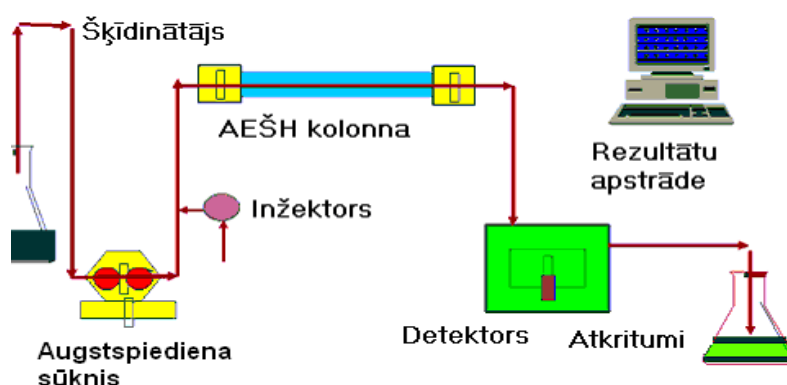
1.6. attēls. Imūnfermentatīva PBDE noteikšana metode (*Kim u.c., 2010.*)

Šajā metodē daļa antivielu ir imobilizētas uz cietās fāzes virsmas, ar tām savienojas analizējamā viela un izveidojas imūnkomplekss, kuru nevar noskalot. Pie tā ar peptīdu palīdzību piesaistās bakteriofāgs, kas padara imūnkompleksu „redzamu” otrai antivielu daļai (šīs antivielas ir iezīmētas ar enzīmu – mārrotku peroksidāzi).

Iezīmētas antivielas piesaistās pie bakteriofāga-imūnkompleksa, veidojot kompleksu, kas nav noskalojams. Pie kompleksa pievieno bezkrāsainu substrātu, kura šķelšanās produkti ir krāsaini. Vielu koncentrācija tiek noteikta kolorimetriski pēc krāsu intensitātes maiņas, salīdzinot radušos krāsojumu ar standartu, kurš satur nosakāmo vielu noteiktā koncentrācijā. Krāsas intensitātes maiņu mēri ar spektrofotometru. Noteikšanas robeža ir 3,0 ng/ml. „Sandwich” metode salīdzinājumā ar parastām aglutinācijas reakcijām nav jutīgāka, bet ir selektīvāka (samazinās krustenisko reakciju iespējamība) (Naval Facilities Engineering Service Center, 2001; Kim u.c., 2010).

1.8. Augsti efektīvas šķidrums hromatogrāfijas lietošana NOP analīzēm

Augsti efektīva šķidrums hromatogrāfija (HPLC) ir populārākais hromatogrāfijas veids, jo ar to var noteikt 85 % vielu, kuras var vispār noteikt ar hromatogrāfiju. Augsti efektīva šķidrums hromatogrāfa uzbūves shēma ir parādīta 1.7. attēlā.



1.7. att. Augsti efektīva šķidrums hromatogrāfa uzbūves shēma

Atšķirībā no gāzu hromatogrāfijas, ar HPLC var analizēt gan viegli gaistošus, gan negaistošus savienojumus. Modernajai HPLC ir daudzi pielietojumi, ieskaitot savienojumu atdalīšanu, attīrīšanu un sadalīšanu. HPLC attīstījās no klasiskās šķidrums hromatogrāfijas, lietojot stikla kolonnas ar apmēram 2 cm lielu diametru, kuras bija pildītas ar piemērotu adsorbentu. Paraugu pēc izšķīdināšanas ievadīja hromatogrāfijas kolonnā un ar eluenta plūsmu (atmosfēras spiedienā) pārvietoja cauri kolonnai. HPLC atšķiras ar to, ka tiek lietoti adsorbenti ar mazāku daļiņu lielumu, kolonnas ar mazāku diametru un augstspiediena sūkņi, kas nodrošina relatīvi ātru eluenta plūsmu caur kolonnu. Mūsdienās tiek lietotas šādas HPLC metodes: šķidrums – cieta viela, šķidrums – šķidrums, eliminēšana pēc lieluma, apgrieztās fāzes un jonu apmaiņas.

NOP noteikšanai augsti efektīvas hromatogrāfijas apstākļos vislabāk ir piemērota apgrieztās fāzes hromatogrāfija. Tā spēj nodrošināt vislabāko organisko vielu atdalīšanu, vienīgais trūkums – ir grūti piemeklēt apstākļus, lai analīzes laiks būtu īss. Par detektoru NOP noteikšanai visbiežāk lieto masspektrometru (*Kegley un Wise, 1998; Looder, 2003*).

1.9. Gāzu hromatogrāfijas izmantošana NOP analīzei

Noturīgos organiskos piesārņotājus visbiežāk nosaka ar gāzu hromatogrāfiju, jo šī fizikālķīmiskā metode ļauj analizēt praktiski jebkuras matricas ekstraktus ar ļoti augstu jutību, selektivitāti un atkārtojamību.

Modernie gāzu hromatogrāfi nodrošina precīzu un atkārtojamu parauga ievadīšanu, spēj nodrošināt konstantu gāzu plūsmu un nemainīgu inžektoru un detektoru temperatūru, kā arī precīzi sekot kolonnas temperatūras režīmam. Ļoti svarīgi, lai hromatogrāfs spētu nodrošināt ļoti ātru detektoru darbības frekvenci, lai varētu noteikt pat niecīgus vielu daudzumus, jo noturīgie organiskie piesārņotāji analizējamajos paraugos parasti ir ļoti mazās koncentrācijās.

Pastāv divas izplatītākās iespējas kā detektēt NOP esamību paraugā. Pirmā – par detektoru izmanto elektronu satveres detektoru (ECD). Šis detektors ir ļoti jutīgs attiecībā pret halogēnus saturošajām vielām. Taču, lai varētu droši apgalvot, ka identificētā viela ir NOP, ir jāveic ļoti kvalitatīva parauga sagatavošana, kas dažreiz ir grūti. Otra iespēja – par detektoru izmantot masspektrometru. Šis detektors ļauj droši noteikt, kura viela ir veidojusi analītisko signālu, taču tas nav tik jutīgs kā elektronu satveres detektors. Problēmu ļauj atrisināt aparāti, kuri var strādāt MS/MS režīmā, šī sistēma ļauj 100 reižu samazināt trokšņa līmeni un vairākkārt palielināt jutību. Rezultātā masspektrometra jutība kļūst salīdzināma ar elektronu satveres detektora jutību.

Par kolonnām visbiežāk izmanto 60 m garas DB—5 tipa kolonnas ar iekšējo diametru 0,25 mm un uznestas fāzes biezumu 250 nm (*Method 8082, 1996; Kegley un Wise, 1998; Thomsen u.c. 2002; Jmydlová u.c., 2007; Bianco u.c., 2008; Hopf u.c., 2009*). Gāzu hromatogrāfija ir piemērotāka NOP noteikšanas tehnikai, jo salīdzinot ar iepriekš apskatītām metodēm, tā ir jutīgāka un selektīvāka.

1.10. NOP saturošo bioloģisko paraugu sagatavošanas un attīrīšanas iespējas gāzu hromatogrāfiskajai analīzei

Visbiežāk noturīgo organisko piesārņotāju noteikšanai izmanto gāzu hromatogrāfiju, retāk augsti efektīvo šķidrums hromatogrāfiju. Bioloģisko paraugu sagatavošana NOP hromatogrāfiskajai analīzei parasti sastāv no vairākām attīrīšanas un koncentrēšanas stadijām.

Tauku daudzuma noteikšana paraugā. Sakarā ar to, ka noturīgie organiskie piesārņotāji ir taukos šķīstošas vielas, kas koncentrējas bioloģisko paraugu tauku daļā, vērtējot bioloģisko paraugu (t. sk. krūts piens un asins serums) piesārņojumu ar NOP, to koncentrāciju izsaka vienā tauku masas vienībā (grams, kilograms u.t.t.). Šī ir relatīvi viegla un ātra paraugu sagatavošanas stadija, un publikāciju autori apraksta visai līdzīgas metodes tauku daudzuma noteikšanai paraugos (*Polder u.c., 2009; The Centre for Australian Weather and Climate Research, 2010*). Parasti homogenizēts paraugs ar zināmu masu tiek vairākas reizes ekstrahēts ar kādu nepolāru šķīdinātāju, visbiežāk heksānu, retāk izooktānu. Tad organiskā frakcija tiek pārvietota nosvērtā traukā. Šķīdinātāja iztvaikošana var notikt velkmes skapī istabas temperatūrā, vai arī paaugstinātas temperatūras apstākļos žāvējamā skapī (stingri jākontrolē temperatūras režīms, jo tauki var iztvaikot vai sadalīties). Lai paātrinātu šķīdinātāju iztvaicēšanu, var lietot inertas gāzes, piemēram, slāpekļa plūsmu. Taču gāzes strūkļa nedrīkst būt pārāk stipra, lai gaistošākie tauki neiztvaikotu kopā ar šķīdinātāju. Pēc šķīdinātāja iztvaicēšanas un konstantas masas sasniegšanas, aprēķina tauku saturu paraugā procentos vai masu attiecībās.

Ekstrakcija. Kā pirmā paraugu sagatavošanas stadija visbiežāk tiek lietota ekstrakcija ar dažādiem organiskiem šķīdinātājiem. Šīs metodes priekšrocības ir iespēja lietot lielāku parauga daudzumu, mazāka iespēja rasties zudumiem, kā arī izpildītājam nav nepieciešama liela pieredze. Par šķīdinātāju visbiežāk lieto heksānu kopā ar citiem organiskiem šķīdinātājiem (etanolu, dietilēteri, acetonu), dažreiz lieto arī citus nepolārus šķīdinātājus (cikloheksānu, izooktānu utt), vai hlororganiskos šķīdinātājus, kā dihloretāns. Bieži ekstrakcijas efektivitātes uzlabošanai, ekstrakciju veic ultraskaņas vannās vai ultraskaņas dezintegrātoros. Lietojot ultraskaņu, ekstrakcijas efektivitāte pieaug vairākās reizes (*Kočan u.c., 1994; Dehmelt, 1996; Grimvall u.c., 1997; Gladen u.c., 1999; Polder u.c., 2009; The Centre for Australian Weather and Climate Research, 2010*). Literatūrā ir aprakstītas metodes, kur ekstrakcija notiek izmantojot nepārtrauktās

ekstrakcijas iekārtu (Sokslēta aparātu), bet šī metode ir pārāk laukietilpīga, jo ekstrakcija notiek no 12 līdz 24 stundām, kā arī ir salīdzinoši liels šķīdinātāju patēriņš (*Grafton u.c.*, 2005).

Modernākās metodēs ekstrakciju iesaka veikt izmantojot cietās fāzes ekstrakcijas (SPE) metodi (*Kočan u.c.* 1994). Šī metode ļauj pietiekami efektīvi strādāt ar nelieliem paraugu daudzumiem, piemēram, asins paraugiem. Strādājot ar šo metodi, ir mazāks šķīdinātāju patēriņš nekā klasiskās ekstrakcijas gadījumā, bet ir lielāka iespēja pazaudēt nosakāmās vielas, jo darbs notiek ar nelieliem šķīdinātāju daudzumiem.

Tomēr vislabākā metode paraugu sagatavošanai ir rūpnieciski pagatavota ekstraktora (piemēram, *Dionex ASE 300 Accelerated Solvent Extraktor*) izmantošana. Šo un līdzīgu aparātu izmantošana ļauj samazināt parauga sagatavošanas laiku līdz 30 minūtēm. Tiek patērēts arī salīdzinoši neliels šķīdinātāju tilpums 100 – 150 ml, un praktiski nav operatora radītās kļūdas, jo ekstraktorā ievada analizējamo paraugu kopā ar iekšējo standartu, bet iegūst analīzei gatavo ekstraktu. Metodes ierobežojumi ir saistīti ar to, ka nevar izmantot jebkuras izcelsmes paraugus, kā arī lielās analīzes izmaksas (*Dionex Corporation*, 2012).

Parauga koncentrēšana. Pēc ekstrakcijas parasti seko parauga ietvaicēšana, lai samazinātu parauga tilpumu un palielinātu noturīgo organisko šķīdinātāju koncentrāciju pirms turpmākas attīrīšanas vai analīzes. Ietvaicēšana var notikt istabas temperatūrā, vai paaugstinātā temperatūrā, bet zemākā kā šķīdinātāja viršanas temperatūra, jo pretējā gadījumā būs pārāk lieli NOP zudumi un nevarēs iegūt statistiski ticamus rezultātus. Ietvaicēšana var notikt arī kādas inertas gāzes plūsmā, visbiežāk lieto slāpekli, retāk argonu vai hēliju. Ir metodes, kur šķīdinātāju iztvaicē līdz galam vai apmaina pret citu, piemēram, heksānu var apmainīt pret izooktānu, jo šiem šķīdinātājiem ir pietiekoši atšķirīgas gaistamības un viršanas temperatūras.

Parauga attīrīšana no lipīdiem. Viens no svarīgākajiem bioloģisko paraugu sagatavošanas posmiem ir tā attīrīšana no lipīdiem un citiem savienojumiem, kas var traucēt turpmāko hromatogrāfisko polihlorēto bifenilu noteikšanu. Parasti lipīdus noārda ar koncentrētu sērskābi, kuru pievieno pēc ekstrakta ietvaicēšanas. Sērskābi var turēt kopā ar ekstraktu istabas temperatūrā vairākas stundas, pat dienas, vai arī paaugstināt temperatūru, vai apstrādāt ar ultraskaņu, lai paātrinātu lipīdu noārdīšanās procesu. Daudzās metodēs autori iesaka ekstraktu apstrādāt ar sērskābi vairākas reizes, lai noārdītu maksimālo lipīdu daudzumu. Pēc apstrādes ar sērskābi ekstraktu attīra no sēra, kas rodas sērskābes noārdīšanās rezultātā, ko visbiežāk veic ar sulfītu ūdens šķīdumiem.

Tad veic ekstrakta žāvēšanu un ietvaicēšanu līdz darba tilpumam vai sagatavo turpmākajai ekstrakta attīrīšanai (Kočan u.c., 1994).

Bieži ekstraktu attīrīšanai izmanto cietās fāzes ekstrakciju. Par adsorbentiem visplašāk lieto flurosilu un silikagelu, var lietot arī silikagela maisījumu ar 44% sērskābes saturu, ko pagatavo, samaisot 40 g silikagela ar 19 ml 96% sērskābes. Šī maisījuma izmantošana ļauj paaugstināt ekstrakta attīrīšanas efektivitāti, jo palikušie tauki sadalās un labāk sorbējas uz adsorbentu virsmas. Hromatogrāfiskajās attīrīšanas kolonnās bieži lieto arī bezūdens nātrija sulfātu, lai atbrīvotos no palikušā ūdens daudzuma. Par šķīdinātāju hromatografēšanas laikā visbiežāk izmanto heksānu. Lietojot ekstrakta attīrīšanu ar sērskābi tandēmā ar turpmāko hromatografēšanu, var iegūt ļoti augstu ekstrakta attīrīšanas pakāpi un novērst jebkuras bioloģiskas matricas ietekmi uz analīžu rezultātiem.

Iekšējie standarti un tukšie mēģinājumi. Visās aplūkotās metodēs tiek izmantoti iekšējie standarti un tukšie mēģinājumi. Tukšais paraugs tiek pagatavots tieši tāpat kā analizējamie paraugi, izmantojot tādus pašus reaktīvus un traukus, tikai tajā nav analizējamā parauga, parasti tā vietā izmanto adekvātu ūdens daudzumu. Tukšais paraugs ir nepieciešams, lai noskaidrotu, kādi ir zudumi, kādas vielas un cik var parādīties paraugu sagatavošanas rezultātā.

Ar iekšējiem standartiem starp dažādām metodēm gan nav stingru sakarību, jo katras metodikas autori iesaka dažādus polihlorētus bifenīlus kā iekšējos standartus. Tomēr visi autori norāda, ka pirmais iekšējais standarts ir jāpievieno paraugam pirms tā sagatavošanas, bet otrais tieši pirms hromatogrāfiskās analīzes. Tāds princips ļauj aprēķināt gan zudumus, kas rodas parauga sagatavošanas laikā, gan arī gāzu hromatogrāfa radīto kļūdu (Olsson u.c., 1986; Kočan u.c., 1994; Dehmelt, 1996; Grimvall u.c., 1997; Gladen u.c., 1999; Valters u.c., 1999; Grafton u.c., 2005; Dionex Corporation, 2012).

2. MATERIĀLI UN METODEDES

2.1. Analizējamie paraugi

Darbs izstrādāts Rīgas Stradiņa universitātes (RSU) Higiēnas un arodslimību laboratorijā un Farmācijas ķīmijas katedrā. Darbs veikts ar ESF programmas “Atbalsts doktorantiem studiju programmas apguvei un zinātniska grāda ieguvei Rīgas Stradiņa universitātē” atbalstu, Latvijas Republikas Izglītības un zinātnes ministrijas zinātniskā projekta “Latvijas iedzīvotāju veselību apdraudošo eksogēno un endogēno faktoru izpēte” apakšprojektā RSU – ZP08/03-2 “Metālu un noturīgo organisko piesārņotāju ietekme uz antioksidantu aktivitāti nodarbinātajiem atsevišķos Latvijas rūpniecības uzņēmumos” ietvaros laika posmā no 2006. – 2008. gadam, kā arī UNDP/GEF projekta „Nacionālā ieviešanas plāna par noturīgiem organiskiem piesārņotājiem sagatavošana Stokholmas konvencijas ietvaros”, līguma numurs VP 406/167, ietvaros.

Darba realizēšanai analizētas četras dažādas paraugu grupas uz dažādu noturīgo organisko piesārņotāju klātbūtni. Tika veikta 30 mātes piena paraugu analīze (15 mērķa grupas un 15 kontroles grupas paraugi), 116 asins seruma paraugu analīze (25 elektrīķu un 91 metinātāja seruma paraugi), apsekoti 5 Latvijas uzņēmumi uz NOP klātbūtni darba vidē (ievākti gaisa paraugi un virsmas nomazgājumi), veikta 5 dažādu formu (kapsulas, lejama) un ražotāju pārtikas piedevu (zivju eļļas), kas paredzētas dažādām vecuma grupām, analīze.

2.1.1. Mātes piena paraugu donoru atlase

Lai iegūtu salīdzināmus pētījuma rezultātus apsekojuma organizēšana veikta balstoties uz PVO metodiku un ievērojot PVO kritēriju donoru izvēlē. Šim nolūkam latviskoti PVO aptaujas anketa, kura tika aizpildīta paraugu vākšanas gaitā (1.pielikums) (*WHO*, 2000).

Kā mērķa grupa – mātes no iespējami piesārņotākā areāla izvēlēta t.s. Olaines grupa (šifrs LV-OL). Mātes no zema piesārņojuma areāla izvēlētas no Smiltenes un tās apkārtnes (šifrs LV-CTR). Šī grupa izvēlēta pēc iespējamā pieejamības principa, kā arī tāpēc, ka Smiltenē nav ķīmisko ražotņu un pēc kopējās veselības statistikas šajā rajonā, vispārējie veselības rādītāji salīdzinājumam ar vidējiem republikas rādītājiem nav pazemināti.

Mātes – donori atlasītas pēc šādiem nosacījumiem:

- pētījumā piedalās tikai pirmo reizi dzemdējušās sievietes;
- māte un bērns ir veseli, grūtniecība noritējusi bez komplikācijām;
- māte zīda tikai vienu bērnu (dvīņu mātes netika iekļautas pētījumā);
- mātes nav uzturējušās ārpus pastāvīgās dzīves vietas vairāk nekā 5 mēnešus pēdējo 5 gadu laikā;
- piens tika ņemts no mātēm, kuras pašas zīda savu bērnu.

Donoru atlase veikta, kontaktējoties ar poliklīnikas bērnu ārstēm un ģimenes ārstēm, lai iegūtu informāciju par jaundzimušajiem un mātēm, kuras pašas zīda savus bērnus. Nākamajā posmā veiktas pārrunas ar mātēm, izskaidrojot viņām pētījuma būtību, saņemot rakstisku piekrišanu par līdzdalību pētījumā (2.pielikumā paraugs „Piekrišanas akts līdzdalībai pētījumā”). Mātēm izskaidrota pareiza piena paraugu vākšanas un uzglabāšanas metode (3.pielikumā instrukcija „Mātes piena paraugu savākšana, uzglabāšana un transportēšana”), kā arī izdalītas sterilas pudelītes un piena atsūcēji apvienoto piena paraugu veidošanai.

Sarunas par iesaistīšanos pētījumā kopā veiktas ar 22 mātēm Olaines grupā un 21 māti kontroles grupā. Sakarā ar problēmām piena savākšanā un mātes piena daudzumā paraugi ir iegūti no 15 mātēm Olaines grupā un 15 mātēm kontroles grupā. Vienlaikus ar piena vākšanu veikta aptauja par māmiņu vecumu, garumu, svaru, smēķēšanas un ēšanas ieradumiem un nodarbošanos, kā arī par bērna vecumu un svaru dzimšanas brīdī un paraugu ņemšanas laikā.

2.1.2.Asins seruma donoru paraugu atlase

Kā mērķa grupa tika izvēlēti elektriķi (šifrs EG), jo veicot darba pienākumus tie saskaras ar jaudīgām elektroietaisēm (transformatori, kondensatori u.c.), kurās var būt ar PHB piesārņotas eļļas. Kopumā savākti 25 elektriķu asins seruma paraugi. Savukārt metinātāji, kas veicot savus tiešos pienākumus ar dotajām ietaisēm nesaskārās, līdz ar to tiem nevajadzētu būt pakļautiem šo vielu iedarbībai darba vietā. Metinātāji tika izvēlēti par kontroles grupu (šifrs MG), savākts 91 metinātāja asins seruma paraugs no 14 uzņēmumiem no dažādiem Latvijas reģioniem. Pētījuma dalībnieki atlasīti pēc brīvprātības principa (4.pielikumā paraugs „Piekrišanas akts līdzdalībai pētījumā” un ētikas komisijas atļauja).

Vienlaikus ar asins seruma paraugu vākšanu veikta pētījuma dalībnieku anketēšana par vecumu, darba pieredzi, slimībām, lietojamiem medikamentiem, smēķēšanas un ēšanas ieradumiem (5.pielikums "Nodarbināto anketa"). Anketēšana veikta intervijas veidā; kopumā anketētas 116 personas.

2.1.3. Vides paraugu atlasē principu

Pētījuma realizācijai, balstoties uz literatūras datiem (*Broding u.c., 2008; Broding u.c., 2007; Liebl u.c., 2004; Compendium Method TO-10A, 1999; The Centre for Australian Weather and Climate Research, 2010*) un ņemot vērā NOP daļēju gaistamību un spēju adsorbēties nepolāros adsorbentos, aprobētas trīs paraugu savākšanas metodes. Pirmajā gadījumā paraugi vākti darba dienas garumā uz aktīvās ogles caurulītēm „ORBO TM – 32”. Otrajā gadījumā paraugi vākti uz *Millipore* filtriem (poliēsteru ar poru izmēru 0.4 μm). Trešajā gadījumā putekļu paraugi vākti no darba virsmas (0,16 m²) ar medicīniskās vates tamponiem.

Vides paraugi ievākti trijos birojos un divos uzņēmumos. Paraugu ņemšanas vietas izvēlētas pēc šādiem pieņēmumiem:

- birojos esošajās mēbelēs un elektroiekārtās var būt polibromētie difenilēteri, līdz ar to pētāmās vielas var atrasties biroju gaisā un putekļos;
- veicot transformatoru apkopi, arī eļļas maiņu, tā var izlīt vai arī PHB var no tās iztvaikot, ja tā netiek uzglabāta hermētiski noslēdzamos traukos. Lai arī pašreiz PHB saturošās eļļas netiek lietotas Latvijā, nav izslēgts, ka daļa izlijušās eļļas vēl joprojām nav pilnība savākta un PHB atrodas telpā;
- telpās, kur vairāku gadu desmitu laikā notiek augstas jaudas elektroietaišu remontdarbi var būt palikuši polihlorētie bifenili;
- metinātāji savā darbā bieži saskaras ar eļļainām detaļām, metināšanas procesa laikā visa eļļa tiek sadedzināta un, ja tā satur PHB, tad pētāmās vielas būs arī metinātavu gaisā un uz virsmām;
- vides mērījumi ļaus vieglāk atrast sakarības ar NOP līmeņiem asins serumā.

2.1.4. Pārtikas piedevu atlasē principu

No literatūras (*Meneses u.c., 1999; Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2000; Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004; Schecter u.c., 2010; Frederiksen u.c., 2010*) ir zināms, ka NOP cilvēka organismā galvenokārt nonāk

ar pārtikas produktiem. Un viens no galvenajiem pārtikas produktiem, kas var saturēt NOP, ir treknās zivis. Līdz ar to pētījuma realizācijai analizētas piecas dažādas zivju eļļas, kas tiek pārdotas Latvijas aptiekās. Tās ir paredzētās dažāda vecuma cilvēkiem un pārstāv dažādus ražotājus no dažādām cenu grupām. Pētījumā analizētas šādas zivju eļļas:

- firmas *Axellus A/S*, FUTURA Omega 3, Dānija;
- firmas *Pharma Nord ApS*, Bio-Omega-3, Dānija;
- firmas *Axellus A/S*, *Möller's* zivju eļļa tutti-frutti, Norvēģija;
- firmas *Silvanols SIA*, *Silvanols* zivju eļļa, Latvija;
- firmas *Minskinterkaps*, *Eikonols*, Baltkrievija.

2.2. Nosakāmie savienojumi

Visiem paraugiem tika noteikta 28 noturīgo organisko piesārņotāju klātbūtne.

Lai objektīvi novērtētu paraugu piesārņojumu ar polihlorētiem bifēniliem, analīzes veiktas, nosakot 18 to pārstāvjus no trim dažādām PHB grupām: Marķier – PHB (HB-28; HB-52; HB-101; HB-138; HB-153; HB-180), Mono-orto – PHB (HB-105; HB-114; HB-118; HB-123; HB-156; HB-157; HB-167; HB-189) un Ne-orto – PHB (HB-77; HB-81; HB126; HB-169).

Paraugos noteikti četri liesmas slāpētāju grupas savienojumi: 2,2'-4,4'-tetrabromodifenilēteris (BDE-47), 2,2'-4,4'-5-pentabromodifenilēteris (BDE-99), 2,2'-4,4'-6-pentabromodifenilēteris (BDE-100) un 2,2'-4,4'-5,5'-heksabromodifenilēteris (BDE-153), un seši pesticīdi: (o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDT, p,p'-DDT).

2.3. Darbā izmantotā aparatūra un reaģenti

Izmantoti individuālie gaisa paraugu ņemšanas sūkņi *Gilian LFS – 113DC* (sūkšanas ātrums 0,1 l/min) un *Gilian 5* (sūkšanas ātrums 2,0 l/min), lai darba vidē savāktu esošas gaistošas ķīmiskās vielas un putekļus.

Paraugu analīze tika veikta ar gāzu hromatogrāfu “*Varian 3800*” ar automātisko paraugu ievadīšanas sistēmu “*CP – 8200*”, ⁶³Ni elektronu satveres detektoru (ECD) un inžektoru ar plūsmas dalītāju.

Kolonna – augstas izšķiršanas gāzu hromatogrāfijas kolonna DB – 5, garums 60 metri, iekšējais diametrs – 0,25 milimetri, nekustīgā fāze – polidimetilfenilsiloksāns, slāņa biezums – 0,25 mikrometri.

Gāzu hromatogrāfs „Agilent 6890N” ar masspektrālo analizatoru „Waters Micromass”.

Kolonna – augstas izšķiršanas gāzu hromatogrāfijas kolonna DB – 5MS, garums 30 metri, iekšējais diametrs – 0,25 milimetri, nekustīgā fāze – polidimetilfenilsiloksāns, slāņa biezums – 0,25 mikrometri.

Darba gaitā tika izmantotas 2 ml gāzu hromatogrāfiskās pudelītes, 250 ml dalāmās piltuves, 25 – 250 ml mērcilindri, 250 ml B klases koniskās kolbas un 30 ml trauciņi ar skrūvējamiem korķiem.

Paraugu attīrīšanas metodei izmantota cietās fāzes ekstrakcijas iekārta ar iespēju vienlaikus ekstrahēt 12 kolonnas. Tika lietotas 6 ml C18 kolonnas ar 1 g nekustīgas fāzes. Visu aprīkojumu ražojusi firma „Supelco”

Rotorietvaicētājs “VV Micro”, firmas „Heidolph”, lai atdestilētu lieko šķīdinātāju.

Firmas “Milipore” aspirators, lai radītu retinājumu.

Soksleta aparāts NOP ekstrahēšanai no putekļiem un virsmu nomazgājumiem.

Reāģenti:

hēlijs, 99,9996 % (firma „AGA”);

slāpekļis, 99,9995 % (firma „AGA”);

n – heksāns (firma “MERCK”), hromatogrāfiski tīrs (*UniSolv*);

metanols (firma “MERCK”), hromatogrāfiski tīrs (*UniSolv*);

2—propanols (firma “MERCK”), hromatogrāfiski tīrs (*UniSolv*);

dietilēteris (firma “MERCK”), hromatogrāfiski tīrs (*UniSolv*);

metanols (firma “MERCK”), hromatogrāfiski tīrs (*UniSolv*);

bidestilētais ūdens;

silikagels 60 (daļiņu izmēri 0,063 – 0,200 mm, firma „Merck”);

flurosils (daļiņu izmēri 0,15 – 0,25 mm, firma „Merck”);

bezūdens nātrija sulfāts 99,99% (firma „Merck”);

kālija oksalāta monohidrāts 99,5% (firma „Merck”);

sērskābe 96% (firma „Merck”);

stikla šķiedra pesticīdu analīzēm (firma „Merck”);

references piens “CRM 450” (firma „COMMUNITY BUREAU OF REFERENCE – BCR”).

Visas atsevišķo polihlorēto bifenilu un polibromēto difenilēteru standartvielas un pesticīdu maisījumi ir ražoti firmā „AccuStandard”, tie ir:

- 2,4,4'-Trihlorobifenils (HB-28), $\gamma = 35 \mu\text{g/ml}$ izooktānā;
- 2,2',5,5'-Tetrahlchlorobifenils (HB-52), $\gamma = 35 \mu\text{g/ml}$ izooktānā;
- 3,3',4,4'-Tetrahlchlorobifenils (HB-77), $\gamma = 35 \mu\text{g/ml}$ izooktānā;
- 3,4,4',5-Tetrahlchlorobifenils (HB-81), $\gamma = 35 \mu\text{g/ml}$ izooktānā;
- 2,2',4,5,5'-Pentahlorobifenils (HB-101), $\gamma = 35 \mu\text{g/ml}$ izooktānā;
- 2,2',4,5',6-Pentahlorobifenils (HB-103), $\gamma = 0.505 \mu\text{g/ml}$ izooktānā;
- 2,3,3',4,4'-Pentahlorobifenils (HB-105), $\gamma = 35 \mu\text{g/ml}$ izooktānā;
- 2,3,4,4',5-Pentahlorobifenils (HB-114), $\gamma = 35 \mu\text{g/ml}$ izooktānā;
- 2,3',4,4',5-Pentahlorobifenils (HB-118), $\gamma = 35 \mu\text{g/ml}$ izooktānā;
- 2',3,4,4',5-Pentahlorobifenils (HB-123), $\gamma = 35 \mu\text{g/ml}$ izooktānā;
- 3,3',4,4',5-Pentahlorobifenils (HB-126), $\gamma = 35 \mu\text{g/ml}$ izooktānā;
- 2,2',3,4,4',5'-Heksahlorobifenils (HB-138), $\gamma = 35 \mu\text{g/ml}$ izooktānā;
- 2,2',4,4',5,5'-Heksahlorobifenils (HB-153), $\gamma = 35 \mu\text{g/ml}$ izooktānā;
- 2,3,3',4,4',5-Heksahlorobifenils (HB-156), $\gamma = 35 \mu\text{g/ml}$ izooktānā;
- 2,3,3',4,4',5'-Heksahlorobifenils (HB-157), $\gamma = 35 \mu\text{g/ml}$ izooktānā;
- 2,3',4,4',5,5'-Heksahlorobifenils (HB-167), $\gamma = 35 \mu\text{g/ml}$ izooktānā;
- 3,3',4,4',5,5'-Heksahlorobifenils (HB-169), $\gamma = 35 \mu\text{g/ml}$ izooktānā;
- 2,2',3,3',4,5,6'-Heptahlorobifenils (HB-174), $\gamma = 0.506 \mu\text{g/ml}$ izooktānā;
- 2,2',3,4,4',5,5'-Heptahlorobifenils (HB-180), $\gamma = 35 \mu\text{g/ml}$ izooktānā;
- 2,3,3',4,4',5,5'-Heptahlorobifenils (HB-189), $\gamma = 35 \mu\text{g/ml}$ izooktānā;
- 2,2'-4,4'-tetrabromodifenilēteris (BDE-47), $\gamma = 50 \mu\text{g/ml}$ izooktānā;
- 2,2'-4,4'-5-pentabromodifenilēteris (BDE-99), $\gamma = 50 \mu\text{g/ml}$ izooktānā;
- 2,2'-4,4'-6-pentabromodifenilēteris (BDE-100), $\gamma = 50 \mu\text{g/ml}$ izooktānā;
- 2,2'-4,4'-5,5'-heksabromodifenilēteris (BDE-153), $\gamma = 50 \mu\text{g/ml}$ izooktānā;

1616. 6 pesticīdu maisījums γ (katram komponentam) = $10 \mu\text{g/ml}$ izooktānā;

Mix 41. – 12 polihlorēto bifenilu maisījums izooktānā γ (katram komponentam) = $10 \mu\text{g/ml}$ ml firmas „Dr. Ehrenstorfer”;

Mix 1. – 6 polihlorēto bifenilu maisījums izooktānā γ (katram komponentam) = $10 \mu\text{g/ml}$ ml firmas „Dr. Ehrenstorfer”;

Mix 12. – 3 polihlorēto bifenilu maisījums izooktānā γ (katram komponentam) = $10 \mu\text{g/ml}$ ml firmas „Dr. Ehrenstorfer”.

2.4. Paraugu sagatavošana

Kvantitatīvai noturīgo organisko piesārņotāju noteikšanai bioloģiskajās matricēs darbā savā starpā salīdzinātas divas paraugu sagatavošanas metodes ar dažādām šķīdinātāju variācijām (metanols, izopropanols). Metodes salīdzinātas, izmantojot mātes piena paraugu no viena donora. Salīdzināšana veikta pēc HB – 174 atgūstamības pakāpes, jo dotā viela normālos apstākļos organismā neuzkrājas.

2.4.1. Bioloģisko paraugu sagatavošanas metode, lietojot vienkāršo ekstrakciju

Šī paraugu sagatavošanas metode tika izvēlēta tāpēc, ka tā ļauj operēt ar lielāku paraugu daudzumu un līdz ar to operatora kļūdas būs procentuāli mazākas.

Pienu atsaldē diennakti pirms analīzes. Analīzes traukā iemēra 50 ml parauga un pievieno 50 mikrolitrus iekšējā standarta HB –174 ar koncentrāciju 500 µg/ml.

Pienu ar iekšējo standartu kvantitatīvi pārvieto 250 ml dalāmā piltuvē. Paraugam pievieno kālija oksalāta ūdens šķīdumu, ko pagatavo, izšķīdinot 0,5 g kālija oksalāta monohidrāta 10 ml karsta ūdens. Uzreiz pievieno 50 ml etanola, 20 ml dietilētera un 30 ml heksāna, pēc pēdējā komponenta pievienošanas veic divu minūšu ekstrakciju. Pēc ekstrakta noslāņošanas organisko fāzi pārvieto atsevišķā traukā un saglabā, bet ūdens fāzi vēl divas reizes ekstrahē ar 30 ml heksāna, kuru saglabā kopā ar iepriekšējiem ekstraktiem. Visu organisko frakciju apvieno un pārvieto dalāmā piltuvē, pievieno 5 ml koncentrētas sērskābes un divas minūtes veic reekstrāciju, ko atkārto divas reizes. Reekstrāciju veic, lai sadalītu ekstraktā esošos taukus un pārveidotu tos par ūdenī šķīstošiem savienojumiem. Tad ekstraktu kvantitatīvi pārvieto rotorietvaicētāja kolbā un ietvaicē līdz aptuveni 2 ml.

Nākama paraugu sagatavošanas stadija ir attīrīšana ar cietās fāzes ekstrakcijas metodi, kas ir kopīga visām paraugu sagatavošanas metodēm. To veic rūpnieciski pagatavotā stikla kolonnā ar paplašinājumu virsdaļā. Kolonna var būt aprīkota ar stikla filtru un krānu. Vispirms kolonnā ievieto pietiekamu daudzumu stikla šķiedras, lai pildījums neizbirtu. Tad iepilda 0,5 g attīrīta un aktivēta flurosila un 1 g 44% sērskābes silikagela maisījuma, ko pagatavo, samaisot 40 g aktivēta silikagela ar 19 ml 96% sērskābes. Pēc tam virsū uzber vēl 0,5 g flurosila un 1 g bezūdens nātrija sulfāta.

Pirms parauga ekstrahēšanas, kolonnu aktivē ar 8 ml heksāna; aktivēta kolonna nedrīkst saskarties ar gaisu. Pēc kolonnas aktivēšanas tajā kvantitatīvi pārnes paraugu un

veic cietās fāzes ekstrakciju. Noturīgie organiskie piesārņotāji no kolonnas tiek ekstrahēti ar 10 ml heksāna. Iegūtam ekstraktam pievieno 10 µl izooktāna un iztvaicē praktiski līdz sausam atlikumam, tad to šķīdina 100 µl izooktānā, pēc tam paraugam pievieno 10 µl otra iekšējā standarta HB-103 ar masas koncentrāciju 500 µg/ml. Iegūtais paraugs ir sagatavots gāzu hromatogrāfiskās analīzes veikšanai.

Silikagela un flurosila attīrīšana un aktivēšana. Flurosilu un silikagelu pirms lietošanas par adsorbentiem ir jāattīra no piemaisījumiem un jāaktivē. Pētījumā tika lietota attīrīšana ar šķīdinātājiem. Šim mērķim izmantota 80 cm augsta kolonna ar 5 cm diametru un stikla filtru. Tajā ieber flurosilu vai silikagelu un mazgā ar 1 l metanola, 400 ml dihloretāna, 400 ml toluola un 200 ml heksāna bez vakuuma. Tad kolonnu pieslēdz vakuumsistēmai un žāvē vienu stundu. Pēc žāvēšanas no kolonnas augšdaļas noņem divus centimetrus adsorbenta, bet pārējo izber uz folijas un žāvē velkmes skapī, kamēr tas kļūst birstošs un praktiski zūd šķīdinātāju smarža. Tad adsorbentu pārvieto Soksleta aparātā un 8 stundas ekstrahē ar 500 ml heksāna.

Attīrīto adsorbentu aktivē žāvējamā skapī 140 °C temperatūrā. Silikagelu aktivē 4 stundas, bet flurosilu – 3 stundas. Tādējādi sagatavotos adsorbentus uzglabā eksikatoros ar sērskābi mitruma absorbcijai.

2.4.2. Bioloģisko paraugu sagatavošanas metode, lietojot cietās fāzes ekstrakciju

Tāpat kā iepriekšējā metodē, paraugs tiek atsaldēts, ar pipeti paņem 5 ml parauga un pievieno 50 µl iekšējā standarta. Pēc 24 stundām veic parauga ekstrakciju. Pirms ekstrakcijas paraugam pievieno 10 ml metanola, 5 ml bidestilēta ūdens un veic 10 minūšu ilgu homogenizāciju ultraskaņas vannā. Ekstrakciju veic ar rūpnieciski pagatavotām 6 ml C18 kolonnām ar 1 gramu adsorbenta. Kolonnas nostiprina rūpnieciski ražotā cietās fāzes ekstraktorā ar iespēju vienlaikus ekstrahēt 12 kolonnas un pievienot vakuumu. Kolonnas aktivizē ar 10 ml metanola un 20 ml ūdens. Pēc aktivācijas sorbents nedrīkst saskarties ar gaisu. Tad kvantitatīvi pārnes paraugu kolonnā. Pēc parauga ekstrakcijas kolonnu mazgā ar 20 ml ūdens un vienu stundu iztur vakuuma apstākļos, lai izžāvētu. Pēc žāvēšanas vakuumu atslēdz un noturīgos organiskos piesārņotājus ekstrahē ar 10 ml heksāna. Lai noārdītu ekstraktā esošos taukus, tam pievieno 1 ml koncentrētas sērskābes, maisa 2 minūtes un tad ar 200 µl pipeti sērskābes

daļu aizvāc; procedūru atkārto divas reizes. Iegūtais ekstrakts ir sagatavots nākošai attīrīšanas stadijai ar flurosilu un silikagelu, kas ir identiska iepriekšējai metodei.

Ņemot vērā to, ka metanols ir stipri toksisks šķīdinātājs, tika veikti mēģinājumi arī ar mazāk toksisko izopropanolu, lai noskaidrotu vai to var lietot metanola vietā.

2.4.3. Vides paraugu sagatavošana gāzu hromatogrāfiskajai analīzei

Darba vides gaisa paraugi ņemti darbinieku elpošanas zonā visas darba dienas garumā ar individuālām gaisa paraugu ņemšanas ierīcēm „*Gilian LFS – 113DC*”, uz aktīvās ogles caurulītēm „*ORBO TM – 32*” un *Gilian 5*, uz *Milipore* filtriem. No darba virsmām (0,16 m²) putekļi un citi netīrumi tika ņemti ar medicīniskās vates tamponiem.

Visvienkāršākā un ātrākā paraugu sagatavošana notika no aktivētās ogles. Uz aktivētās ogles esošās vielas tika desorbētas ar 0,5 ml sēroglekļa stundas laikā.

Uz *Milipore* filtriem un vates tamponiem esošie putekļi tika nepārtrauktās destilācijas iekārtā 9 stundas ekstrahēti, lietojot par šķīdinātāju 50 ml izooktāna. Ekstrakts tika kvantitatīvi ietvaicēts rotorietvaicētājā līdz aptuveni 2 ml. Tālāka ekstrakta ietvaicēšana līdz aptuveni 0,5 ml notika ar gaisu cietās fāzes ekstrakcijas iekārtā.

2.5. Kalibrēšanas veikšana

Kalibrēšanas taisņu iegūšanai un vielu izdalīšanas laika noteikšanai izmantoti firmas „*AccuStandard*” un „*Dr. Ehrenstorfer*” standartmaisījumi un standartvielas. Kalibrēšanas taisņu aprēķiniem izmantoja hromatogrāfijas joslu laukumus, kurus iegūst smailes integrējot pēc augstuma. Kalibrēšana veikta pēc pieciem punktiem, standartvielu koncentrācijas izvēlētas tādā koncentrāciju diapazonā, kāds būtu sagaidāms reāliem paraugiem. Kalibrēšanas grafiki konstruēti pēc 5 kalibrēšanas punktiem ar NOP koncentrāciju no 0,01 līdz 0,1 µg/ml. Kalibrēšanas maisījumu hromatogrammu piemēri ir parādīti 6. 7. un 8. pielikumā.

Metodes pareizība un atgūstamība tika noskaidrota pēc references piena parauga, kurā ir seši polihlorētie bifenili.

Katru paraugu analizē trīs reizes

2.6. Datu iegūšana un statistiskā analīze

NOP līmeņi paraugos aprēķināti, izmantojot kalibrēšanas grafikus un iekšējā standarta atgūstamības pakāpi. Katra konkrētā savienojuma daudzumu paraugā aprēķināja pēc šī savienojuma joslas laukuma (integrālajās mērvienības), ko iegūst integrējot joslu pēc augstuma:

$$\gamma = ((ax + b) * (100 / \text{koef}) * V) / (m_p * V_I), \quad (2.1),$$

kur

$(ax + b) * (100 / \text{koef}) = \gamma_p$ – savienojuma masa, kas ievadīta hromatogrāfā, atrasta izmantojot kalibrēšanas taisni (ng),

V – analizējamā parauga tilpums (ml),

V_I – analīta tilpums, ko ievada gāzu hromatogrāfā (μl),

m_p – analīzei izmantotā parauga masa (g).

Visu analizējamo savienojumu gadījumā kalibrēšanas taisne bija lineāra –

$$y = ax + b, \quad (2.2)$$

kur

a un b – attiecīgi ir taisnes slīpums un brīvais loceklis,

x – atbilstošā PHB joslas laukums.

Korekcijas koeficientu izsaka šāda sakarība:

$$\text{koef} = m_{\text{not}} / m_{\text{teor}}, \quad (2.3),$$

kur

m_{not} – reāli noteiktais standarta daudzums paraugā (ng);

m_{teor} – paraugā ievadītais standarta daudzums (ng).

Pētījuma dalībnieku aizpildītām anketām un paraugiem tika piešķirts vienots kods. Datu statistiska apstrāde veikta, izmantojot SPSS 16.0, *Microsoft Excel* un *MedCalc 12.2.0.0* datorprogrammas.

Datu statistiskā analīzē izmantotas vispāratzītas statistikas metodes (*Teibe un Berķis, 2001; Paura un Arhipova, 2002; Teibe, 2007*).

Tika pārbaudīta iegūto rezultātu atbilstība normālajam (Gausa) sadalījumam, izmantojot Kolmogorova-Smirnova testu (*K-S tests*), ka arī novērtēts rezultātu asimetrijas ekscess. Sakarā ar to, ka noturīgo organisko piesārņotāju rezultāti nepakļāvās normālsadalījumam, rezultātu statistiskai apstrādei izmantotas neparametriskās analīzes metodes. Katram mainīgajam lielumam atrasti aritmētiskais vidējais, mediāna, standartnovirze un 95% ticamības intervāls. Rezultāti salīdzināti, izmantojot H_1

kvadrāta, ticamības intervāla (95%) analīzes metodes, Manna-Vitneja (*Mann-Whitney U test*) testu un Spīrmana rangu korelācijas koeficientu (*Spearman's rank correlation*). Sakarību ciešums starp mainīgajiem vērtēts, balstoties uz korelācijas koeficienta lielumu. Ja $r=0-0,2$, tad korelācija ir ļoti vāja, ja $r=0,2-0,4$ korelācija ir vāja, ja $r=0,4-0,7$ vidēji cieša korelācija, bet ja $r=0,7-1,0$ cieša korelācija (*Rasčevska un Kristapsone, 2000*). Atšķirība starp grupām tika novērtēta kā statistiski ticama, ja nulles hipotēzes varbūtība bija vienāda vai mazāka par 0,05, pretējā gadījumā tika pieņemta nulles hipotēze.

3. REZULTĀTI

3.1. Bioloģisko paraugu sagatavošanas metodes izstrāde

Lai nodrošinātu pareizāko un precīzāko rezultātu iegūvi, savstarpēji salīdzinātas divas paraugu sagatavošanas metodes ar dažādām šķīdinātāju variācijām.

Salīdzinājumam izmantoti mātes piena paraugi no trīs dažādiem donoriem, no katra donora sagatavoti trīs paraugi. Salīdzināšana veikta pēc HB – 174 atgūstamības pakāpes. Šī viela pievienota paraugam pirms tā sagatavošanas sākšanas, turklāt visās analizēs tālietota par vienu no iekšējiem standartiem.

Kā pirmā aprobēta paraugu sagatavošanas metode ar vienkāršu ekstrakciju.

Šī metode izvēlēta tāpēc, ka tā ir relatīvi vienkārša, ļauj operēt ar lielākiem paraugu daudzumiem (50 ml) un tādējādi var iegūt lielāku PHB koncentrāciju analizējamajā paraugā. Tās realizēšanai nav nepieciešama speciāla aparatūra, turklāt metodes aprakstā ir minēts, ka tā ir ļoti tīra metode.

Strādājot pēc šīs metodes, konstatēts, ka tā ir vienkārša, vienīgo problēmu radīja organiskās fāzes pārvēršanās gēlā, bet to varēja atrisināt, pievienojot 5 – 10 ml etanola. Strādājot ar šo metodi, bija jālieto lielāka tilpuma trauki, tādēļ radās lielāka varbūtība zaudēt vielu uz trauku sienām. Lielāko šķīdinātāju tilpumu dēļ ietvaicēšanas laiks kļuva daudz ilgāks, bet lai to mazinātu lietots rotorietvaicētājs. Ar šo metodi iegūtie rezultāti ir parādīti 3.1. tabulā. Pēc šīs metodes teorētiski iespējamais HB – 174 daudzums bija 50,6 ng.

Tabulā redzams, ka konstatēta atgūstamība ir zema un nav piemērota kvantitatīvu analīžu veikšanai. Spriežot pēc iegūto ekstraktu hromatogramām, būtu lietderīgi tos vairāk apstrādāt ar sērskābi, lai pilnīgāk sadalītu taukus. Ļoti rūpīgi jāmazgā lietotie trauki, lai uz tiem nepaliktu noteicamās vielas.

3.1. tabula

HB – 174 atgūstamība, lietojot paraugu sagatavošanas metodi ar vienkāršo ekstrakciju

Donora un parauga nr.	HB – 174 smailes laukums	HB – 174 masa, ng	Atgūstamības pakāpe, %
1. don., 1. par.	58000	14,5	28,7
1. don., 2. par.	55223	13,8	27,3
1. don., 3. par.	53728	13,4	26,5
Vidējais 1. donoram		13,9	27,5
2. don., 1. par.	43675	10,9	21,6
2. don., 2. par.	43184	10,8	21,3
2. don., 3. par.	40012	10,0	19,8
Vidējais 2. donoram		10,6	21,0
3. don., 1. par.	48563	12,4	24,0
3. don., 2. par.	47321	11,8	23,4
3. don., 3. par.	45618	11,4	22,6
Vidējais 3. donoram		11,9	23,3
vidējais kopā		12,1	23,9

Kā nākama aprobētā paraugu sagatavošanas metode ar cietās fāzes ekstrakcijas, lietojot par šķīdinātāju metanolu.

Šai metodei teorētiski iespējamais HB – 174 daudzums paraugā ir 126,5 ng. Iegūtie rezultāti apkopoti 3.2. tabulā. Tie rāda, ka šī metode dod labākus rezultātus, PHB – 174 atgūstamības pakāpe ir gandrīz 3 reizes augstāka nekā iepriekšējā metodē.

3.2. tabula

PHB – 174 atgūstamība, lietojot paraugu sagatavošanas metodi ar cietās fāzes ekstrakciju ar metanolu kā šķīdinātāju

Donora un parauga nr.	PHB – 174 smailes laukums	PHB – 174 daudzums, ng	Atgūstamības pakāpe, %
1. don., 1. par.	436174	109,0	86,2
1. don., 2. par.	442931	110,7	87,5
1. don., 3. par.	444200	111,1	87,8
Vidējais 1. donoram		110,3	87,2
2. don., 1. par.	283674	70,9	56,0
2. don., 2. par.	264099	66,0	52,2
2. don., 3. par.	339604	84,9	67,1
Vidējais 2. donoram		73,9	58,4
3. don., 1. par.	347392	86,8	68,6
3. don., 2. par.	349233	87,3	69,0
3. don., 3. par.	280351	70,1	55,4
Vidējais 3. donoram		81,4	64,3
Vidējais kopā		89,7	70,9

Kā pēdējā pārbaudīta paraugu sagatavošanas metode ar cietās fāzes ekstrakciju, lietojot par šķīdinātāju izopropanolu. Šīs metodes aprobēšanas rezultāti parādīti 3.3. tabulā.

3.3. tabula

PHB – 174 atgūstamība, lietojot paraugu sagatavošanas metodi ar cietās fāzes ekstrakciju, ar izopropanolu kā šķīdinātāju

Donora un parauga nr.	PHB – 174 smailes laukums	PHB – 174 daudzums, ng	Atgūstamības pakāpe, %
1. don., 1. par.	443016	110,7	87,6
1. don., 2. par.	392541	98,1	77,6
1. don., 3. par.	466123	116,5	92,1
Vidējais 1. donoram		108,4	86,8
2. don., 1. par.	427643	106,9	84,5
2. don., 2. par.	419285	104,8	82,9
2. don., 3. par.	433761	108,4	85,8
Vidējais 2. donoram		106,7	84,4
3. don., 1. par.	447392	111,8	88,4
3. don., 2. par.	467924	116,9	92,5
3. don., 3. par.	472581	118,1	93,4
Vidējais 3. donoram		115,6	91,4
vidējais kopā		110,2	87,5

Metodes teorētiski iespējamais HB – 174 daudzums paraugā līdzīgi kā iepriekšējā metodē bija 126,5 ng. Kā var redzēt tabulā, šim variantam ir visaugstākā atgūstamība – 87,5% no teorētiski iespējamā.

3.2. Noturīgo organisko piesārņotāju identificēšana, kvantificēšana paraugos un metodes kvalitātes nodrošinājums

Pētījuma realizēšanai paraugu analīze veikta ar diviem gāzu hromatogrāfiem:

- „*Varian 3800*” ar automātisko paraugu ievades sistēmu „*CP – 8200*”, ⁶³Ni elektronu satveres detektors, kas ir īpaši selektīvs attiecībā pret halogēnus saturošiem organiskajiem savienojumiem (tika izmantots, lai noteiktu NOP kvantitāti paraugos);
- „*Agilent 6890N*” ar masspektrālo analizatoru „*Waters Micromass*” (NOP identificēšanai paraugos).

Pirms analīžu sākšanas veikta vairāku NOP noteikšanas hromatogrāfisko metožu aprobācija, lai identificētu piemērotāku ar augstāko selektivitāti un jutību.

Hromatogrāfiskie parametri gāzu hromatogrāfām „*Varian 3800*”: nesējgāze hēlijs 5.6 ar plūsmu 1 ml/min, bet detektora gāze slāpeklis 6.0.

Temperatūras režīms: inžektora temperatūra – 280⁰C, detektora temperatūra – 320⁰C. Kolonnas temperatūras režīms: sāk 110⁰C temperatūrā, iztur 1,5 minūtes, tad ar ātrumu 30⁰/min uzkarš līdz 200⁰C un iztur 2 minūtes, pēc tam no 200⁰C ar ātrumu 2,5⁰/min uzkarš līdz 300⁰C un iztur 5 minūtes. Kopējais analīzes laiks ir 49,7 minūtes.

Hromatogrāfiskie parametri gāzu hromatogrāfām „*Agilent 6890N*” ar masspektrālo analizatoru „*Waters Micromass*”: nesējgāze hēlijs 6.0 ar plūsmu 1 ml/min.

Temperatūras režīms: inžektora temperatūra – 270⁰C, jonu avota temperatūra – 285⁰C. Kolonnas temperatūras režīms: sāk 100⁰C temperatūrā, iztur 3,0 minūtes, tad ar ātrumu 10⁰/min uzkarš līdz 200⁰C, no 200⁰C ar ātrumu 5⁰/min uzkarš līdz 250⁰C no 250⁰C, ar ātrumu 3⁰/min uzkarš līdz 280⁰C un iztur 5 minūtes. Kopējais analīzes laiks ir 38,0 minūtes.

Masspektrāla analīze veikta atsevišķo jonu (SIR) režīmā pēc molekulāra jona ar jonizatora enerģiju 40 eV 3.4. tabula (hromatogrammas piemērs atrodams 9. pielikumā).

3.4. tabula

Nosakāmo savienojumu molekulāro jonu vērtības

Savienojuma klase	Molekulāra formula	Nosakāma m/z vērtība
PHB	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	257,54
	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	291,98
	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326,43
	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	360,88
	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	395,32
PBDE	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	485,79
	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	564,68
	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	643,58
DDT	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	354,49
DDD	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	320,04
DDE	C ₁₄ H ₈ Cl ₄	318,02

Analīžu rezultātu apstrādei, katra viela laista atsevišķi, lai identificētu tās izdalīšanās laiku. Lai noteiktu vielu daudzumus, konstruēti kalibrācijas grafiki, analizējot rūpnieciski pagatavotos noturīgo organisko piesārņotāju standartmaisījumus un to atšķaidījumus. Atrastie vielu izdalīšanās laiki un to noteikšanas robežas ir apkopotas

3.5. tabulā. Kā redzams tabulā, izvēlētajos hromatografēšanas apstākļos panākta pilnīga meklēto savienojumu atdalīšanās.

3.5. tabula

PHB gāzu hromatogrāfijas izdalīšanas laiki (T_{aizt} , min \pm 0,05 min) un detektējamā robežkoncentrācija (m, pg)

NOP pēc IUPAC	PHB ķīmiskais nosaukums	PHB tips	Taizt, min	m, pg
HB-28	2,4,4'-trihlorobifenils	marķieri	12,1	0,03
HB-52	2,2',5,5'-tetrahlorobifenils	marķieri	13,24	0,05
HB-103	2,2',4,5',6'-pentahlorobifenils	iekš.stand.	14,8	0,03
2,4-DDE	1-hloro-2-[2,2-dihloro-1-(4-chlorofenil)vinil]benzols		16,72	0,03
HB-101	2,2',4,5,5'-pentahlorobifenils	marķieri	16,85	0,03
4,4-DDE	1,1'-(Dihloroetanilidīne)bis(4-chlorobenzols)		18,1	0,03
HB-81	3,4,4',5-tetrahlorobifenils	neorto	18,2	0,03
2,4-DDD	o,p'-Dihlorodifenildichloretāns		18,54	0,03
HB-77	3,3',4,4'-tetrahlorobifenils	neorto	18,63	0,05
HB-123	2',3,4,4',5-pentahlorobifenils	mono-orto	19,86	0,025
HB-118	2,3',4,4',5-pentahlorobifenils	mono-orto	20,0	0,03
4,4-DDD	Dihlorodifenildihloroetāns		20,4	0,03
2,4-DDT	2-(2-hlorofenil)-2-(4-hlorofenil)-1,1,1-trihloroetāns		20,53	0,03
HB-114	2,3,4,4',5-pentahlorobifenils	mono-orto	20,6	0,017
HB-153	2,2',4,4',5,5'-heksahlorobifenils	marķieri	21,19	0,03
HB-105	2,3,3',4,4'-pentahlorobifenils	mono-orto	21,4	0,02
4,4-DDT	dihlorodifeniltri-hloroetāns		22,4	0,03
HB-138	2,2',3,4,4',5'-heksahlorobifenils	marķieri	22,76	0,025
HB-126	3,3',4,4',5-pentahlorobifenils	neorto	23,3	0,03
HB-167	2,3',4,4',5,5'-heksahlorobifenils	mono-orto	24,4	0,025
HB-174	2,2',3,3',4,5,6'-heptahlorobifenils	iekš.stand.	25,4	0,025
HB-156	2,3,3',4,4',5-heksahlorobifenils	mono-orto	25,8	0,017
HB-157	2,3,3',4,4',5'-heksahlorobifenils	mono-orto	26,1	0,017
HB-180	2,2',3,4,4',5,5'-heptahlorobifenils	marķieri	26,8	0,02
BDE-47	2,2',4,4'-tetrabromodifenilēteris		27,2	0,014
HB-169	3,3',4,4',5,5'-heksahlorobifenils	neorto	28,1	0,025
HB-189	2,3,3',4,4',5,5'-heptahlorobifenils	mono-orto	30,46	0,014
BDE-99	2,2',4,4',5-pentabromodifenilēteris		32,9	0,014
BDE-100	2,2'-4,4',6-pentabromodifenilēteris		34,5	0,014
BDE-153	2,2',4,4',5,5'-heksabromodifenilēteris		41,5	0,014

Standartvielu koncentrācijas kalibrēšanas grafiku pagatavošanai izvēlētas tādas, lai sagaidāmās NOP koncentrācijas atrastos kalibrēšanas taišņu robežās.

Lai pārbaudītu izvēlētas paraugu analīzes metodes pareizību, tika izmantots sertificēts references piena paraugs *PCB CRM 450 Clorobiphenyls in natural milk powder, Community Bureau of Reference – BCR*. Tas analizēts tāpat kā visi citi bioloģiskie paraugi. Rezultāti par references piena analīzi skatāmi 3.6. tabulā.

3.6. tabula

References piena analīzes rezultāti

PHB pēc IUPAC	c PHB atrastais, ng/g	c PHB definētais, ng/g	Atgūstamība, %
HB-52	15,92	1,16	1372*
HB-118	2,25	3,30	68,1
HB-153	16,24	19,00	85,5
HB-156	1,12	1,62	69,1
HB-180	10,69	11,00	97,1

* PHB-52 koncentrāciju rezultāti ir maz ticami, iegūtie paaugstinātie rezultāti saistāmi ar smaiļu pārklāšanos un šī savienojuma rezultāti piena paraugu analīžu rezultātos nav iekļauti

Kā redzams tabulā, daļai PHB atgūstamība ir apmierinoša, bet citai daļai – maza, tāpēc pēc references piena analīžu rezultātiem veikti pasākumi darba kvalitātes uzlabošanai. Nosakāmo PHB identifikācijai un ekstrakcijas pakāpes novērtēšanai analīzēs izmantoti iekšējie PHB standarti (HB-103 jeb 2,2',4,5',6-pentahlorodifenils un HB-174 jeb 2,2',3,3',4,5,6'-heptahlorodifenils), t.i. PHB, kas nav bioloģiskos paraugos, jo metabolisko procesu rezultātā tie pārvēršas par citiem PHB.

3.3. Mātes piena donoru savstarpēja salīdzināšana

Pētījumā piedalījās 30 mātes: 15 Olaines grupā un 15 kontroles grupā (10 no Smiltenes, trīs no Valmieras, viena no Dobeles un viena no Lapmežciema).

Aptaujā piedalījās Olaines grupas mātes, kuru vidējais vecums bija $25,7 \pm 4,2$ gadi un kontroles grupas mātes, kuru vidējais vecums bija $25,8 \pm 5,0$ gadi. Aptaujāto māmiņu vidējais garums bija līdzīgs: Olaines grupā - $168,1 \pm 5,1$ cm un kontroles grupā – $166,9 \pm 4,3$ cm. Savukārt, Olaines grupas mātes ($63, 6 \pm 10,4$ kg) pirms grūtniecības vidēji bija nedaudz smagākas par kontroles grupas mātēm ($57,9 \pm 8,0$ kg). Tāpēc ir likumsakarīgi, ka tāda pati tendence bija vērojama māmiņu vidējā svarā arī tieši pirms dzemdībām: Olaines grupā – $77,8 \pm 13,8$ kg un kontroles grupā – $68,9 \pm 9,3$ kg (skat. 3.7. tabulu).

Aptaujāto māmiņu raksturojošie rādītāji

Raksturojošie rādītāji	Grupa	Minimālā vērtība	Maksimālā vērtība	Vidējā vērtība	Standart novirze
Mātes vecums, gados	Olaines	20	35	25,7	4,2
	Kontroles	18	37	25,8	5,0
Mātes garums, cm	Olaines	162	178	168,1	5,1
	Kontroles	158	172	166,9	4,3
Mātes svars pirms grūtniecības, kg	Olaines	47	84	63,6	10,4
	Kontroles	48	82	57,9	8,0
Mātes svars pirms dzemdībām, kg	Olaines	55	102	77,8	13,8
	Kontroles	56	90	68,9	9,3

Aptaujā iegūta arī informācija par māmiņu smēķēšanas ieradumiem. Visvairāk nesmēķētāju ir kontroles grupā (N = 11), bet Olaines grupā visvairāk ir bijušo smēķētāju (N = 9) salīdzinājumā ar kontroles grupu (N = 4). Aptaujā noskaidrots, ka tikai viena māte Olaines grupā ir smēķētāja, kas dienā izsmēķē vienu cigareti.

Aptaujāto māmiņu bērnu vidējais vecums ir šāds: Olaines grupā – $23,6 \pm 18,1$ nedēļas un kontroles grupā – $27,4 \pm 20,1$ nedēļas. Turklāt arī vidējais svars dzimšanas brīdī abu grupu bērniem bija līdzīgs: Olaines grupā – $3606,0 \pm 623,5$ g un kontroles grupā – $3518,4 \pm 480,6$ g. Vidējais bērnu svars paraugu ņemšanas pirmajā dienā gan Olaines grupā ($7489,7 \pm 2453,7$ g), gan kontroles grupā ($8200,0 \pm 2833,2$ g) bija līdzīgs. Tāpat arī bērnu svars paraugu ņemšanas pēdējā dienā bija abām grupām līdzīgs: Olaines grupā – $7863,3 \pm 2319,5$ g, bet kontroles grupā – $8450,0 \pm 2760,4$ g. Kā rāda tabulā atspoguļotie rezultāti, tad Olaines grupā vidējais bērnu svars no pirmās līdz pēdējai paraugu vākšanas dienai bija pieaudzis par nepilniem 400 g, bet kontroles grupā – par 250 g (skat. 3.8. tabulu).

Aptaujāto māmiņu bērnus raksturojošie rādītāji

Raksturojošie rādītāji	Grupa	Minimālā vērtība	Maksimālā vērtība	Vidējā vērtība	Standartnovirze
Bērna vecums (nedēļās)	Olaines	6	62	23,6	18,1
	Kontroles	3	72	27,4	20,1
Bērna svars dzimšanas brīdī, g	Olaines	2700	4470	3606,0	623,5
	Kontroles	2698	4350	3518,4	480,6
Bērna svars paraugu ņemšanas pirmajā dienā, g	Olaines	4200	11000	7489,7	2453,7
	Kontroles	3400	12800	8200,0	2833,2
Bērna svars paraugu ņemšanas pēdējā dienā, g	Olaines	4600	11300	7863,3	2319,5
	Kontroles	4000	12800	8450,0	2760,4

Uztura bagātinātāju un vitamīnu lietošana bērna barošanas (krūts piena paraugu savākšanas laikā) sīkāk analizēta, pamatojoties uz aptaujas datiem.

Lielākā daļa Olaines grupas māmiņu lietoja vienu uztura bagātinātāju vai vitamīnu (N = 6), divus – vienlaikus lietoja piecas krūts, bet trīs – viena māte. Kontroles grupā izteikti vairāk māmiņu uztura bagātinātājus un vitamīnus paraugu savākšanas laikā nav lietojušas (N = 7) salīdzinājumā ar Olaines grupas mātēm (N = 3). Kontroles grupā vienu uztura bagātinātāju vai vitamīnu paraugu vākšanas laikā lietojušas trīs mātes, divus – četras, bet trīs tāpat kā Olaines grupā, – viena māte.

Uztura bagātinātāju un vitamīnu lietošanas datus analizējot sīkāk, redzams, ka Olaines grupā un kontroles grupā tika lietoti līdzīgi uztura bagātinātāji un vitamīni piena paraugu vākšanas laikā (skat. 3.9. tabulu).

3.9. tabula

Uztura bagātinātāju un vitamīnu veids

	Biomultivitamīni	Kalcijs (t.sk. <i>calcigran</i>)	<i>Livol multital</i>	<i>Prenatal</i> vitamīni	<i>Splemaman</i> (Fe)	<i>Suple mama</i> vitamīni	C vitamīns	Hematogens	Vitamīni matu augšanas veicināšanai	<i>Jodomarin</i>
Olaines grupa	4	5	2	3		1		1		1
Kontroles grupa	2	4	1	3	1		1		1	

Aptauja rāda, ka visas personas lietojušas dažādus produktus (jaukts uzturs), nav izteikta treknu produktu un tādu produktu lietošana, kuri varētu saturēt palielinātu NOP daudzumu.

Aptaujā tika iegūti arī konkrētāki dati par māmiņu ēšanas ieradumiem. Abās grupās noskaidrots, cik bieži mātes ēd zivis un citus jūras produktu ēdienus. Lielākā daļa māmiņu Olaines grupā (N = 8) un kontroles grupā (N = 6) zivis vai citus jūras produktus lieto divreiz nedēļā vai retāk. Kontroles grupā divas mātes un Olaines grupā – tikai viena māte atzīmēja, ka zivis un jūras produktus uzturā nelieto vispār. Savukārt, zivis un citus jūras produktus vairāk kā divreiz nedēļā gan Olaines, gan kontroles grupā lieto tikai pa vienai mātei. Vienāds skaits māmiņu abās grupās atzīmēja, ka zivis un citus jūras produktus ēd biežāk nekā divreiz nedēļā (N = 2).

Analizējot datus par piena un tā produktu lietošanu uzturā, redzams, ka lielākā daļa abu grupu māmiņu pienu un tā produktus uzturā lieto katru dienu (Olaines grupā – N = 9, bet kontroles grupā N = 6). Nākama lielākā daļa abu grupu māmiņu pienu un tā

produktus uzturā lieto divreiz nedēļā vai retāk (Olaines grupā – N = 3, bet kontroles grupā – N = 5). Piena produktus vairāk kā divreiz nedēļā, bet ne katru dienu uzturā lieto trīs Olaines grupas mātes un divas kontroles grupas mātes. Tikai divas no kontroles grupas mātēm atzīmēja, ka pienu un piena produktus uzturā nelieto vispār.

Anketēšanas rezultātā noskaidrots arī liellopu gaļas ēšanas biežums. 3.4. attēlā parādīts, ka tikai Olaines grupas mātes liellopu gaļu lieto biežāk kā divreiz nedēļā (N = 2), savukārt, divreiz nedēļā kontroles grupas mātes lieto vairāk (N = 3) nekā Olaines grupas mātes (N = 1). Visvairāk māmiņu abās grupās ir norādījušas, ka liellopu gaļu lieto retāk kā reizi nedēļā (Olaines grupa – N = 5, bet kontroles grupa – N = 7). Reizi nedēļā liellopu gaļu lieto divas Olaines grupas mātes un sešas kontroles grupas mātes, bet liellopu gaļu nemaz nelieto trīs Olaines grupas mātes un viena kontroles grupas māte.

No māmiņu anketēšanas aptaujām izriet, ka abas grupas ir savā starpā salīdzināmas.

3.4. Piena analīzes rezultāti uz NOP klātbūtni

Katram analizētam piena paraugam veikti trīs paralēli noturīgo organisko piesārņotāju koncentrāciju gāzu hromatogrāfiskie mērījumi. Lai atvieglotu iespēju salīdzināt NOP koncentrācijas Olaines un kontroles grupas piena paraugos, rezultāti apkopoti pēc NOP tipiem grupās: marķier- PHB, mono-orto-PHB, ne-orto- PHB un PBDE (skat. sekojošās apakšnodaļās). Kā rāda mērījumu rezultāti, NOP gāzu hromatogrāfiski noteiktie daudzumi paraugos svārstās ļoti plašā koncentrāciju diapazonā – no līmeņa, kas ir zemāks par NOP noteikšanās robežu (0,014 – 0,05 pg), līdz vairākiem desmitiem pg. Pēc hromatogrāfiski noteiktā NOP daudzuma, ievērojot ekstrakcijai izmantoto piena tilpumu un korekcijas koeficientu pēc iekšējā standarta HB-174 atgūstamības pakāpes, aprēķināta katra NOP koncentrācija piena paraugā. Koncentrāciju vidējo lielumu aprēķinos kā minimālā koncentrācija izmantota puse no NOP detekcijas robežas (nevis nulles vērtība) lai apzināti nepazeminātu vērtības.

3.4.1. Marķier-PHB koncentrācija piena paraugos

Informācija par marķier-PHB koncentrācijām piena paraugos apkopota 3.10. tabulā un parādīta 3.1. attēlā. Olaines grupas piena paraugos identificēti un kvantificēti visi grupas PHB, izņemot HB-101, kas netika identificēts 4 paraugos jeb 4,4% no kopējā paraugu skaita. Kontroles grupas paraugos neidentificēto PHB skaits ir lielāks – 20% no

kopējā paraugu skaita (HB-28 netika identificēts 2 paraugos, HB-52 – 4 paraugos, HB-101 – 6 paraugos, HB-138 – 2 paraugos, HB-153 – 1 paraugā un HB-180 – 3 paraugos) un aptver visus meklētos PHB. Ņemot vērā references piena un paraugu analīžu rezultātus HB-52 noteiktās koncentrācijas netika ņemtas vērā, jo visticamāk notika smaiļu pārklāšanās un iegūti paaugstināti rezultāti.

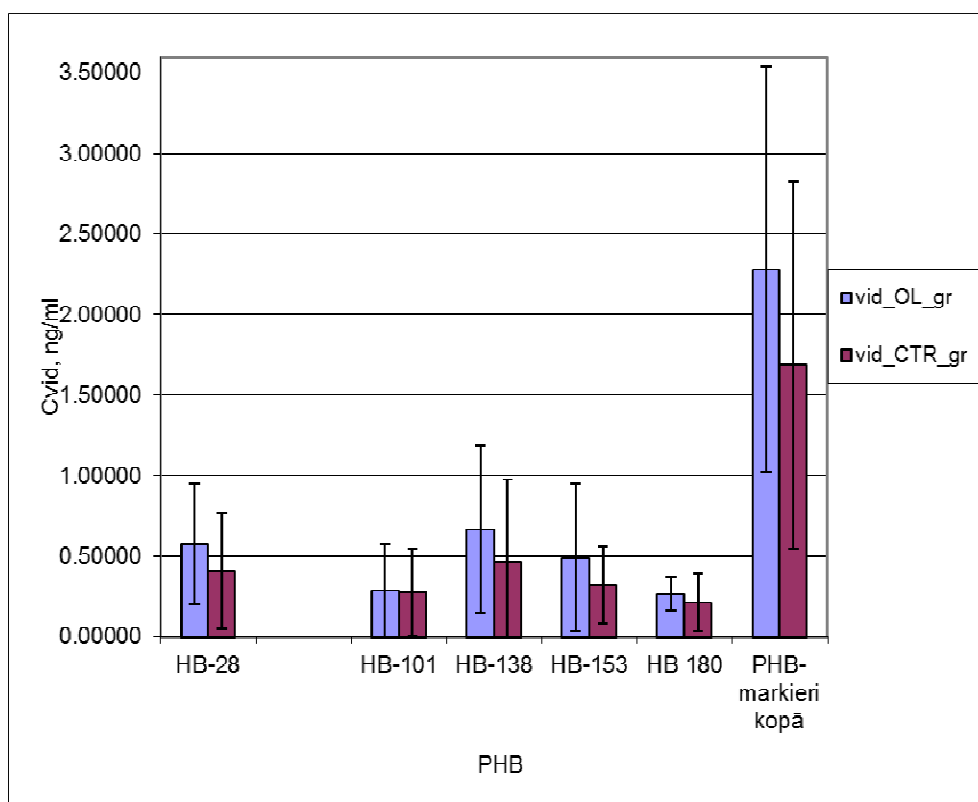
3.10. tabula

Marķier-PHB koncentrācija (ng/ml) Olaines (OL) un kontroles (CTR) mātes piena paraugos

Paraugs	HB-28	HB-101	HB-138	HB-153	HB-180	PHB kopā
OL Mediāna	0,491	0,220	0,496	0,391	0,252	2,048
OL vid.	0,575	0,285	0,667	0,490	0,265	2,282
SD	0,372	0,291	0,520	0,456	0,105	1,260
min. konc.	0,135	<0,002 ^a	0,106	0,020	0,061	0,764
maks. konc.	1,318	0,926	2,101	1,494	0,444	4,924
95% TI	0,267 – 0,897	0,028 – 0,413	0,366 – 0,752	0,285 – 0,842	0,186 – 0,332	1,363 – 3,493
IQR (Q ₃ – Q ₁)	0,267 – 0,903	0,026 – 0,413	0,365 – 0,753	0,285 – 0,844	0,186 – 0,332	1,360 – 3,495
CTRL Mediāna	0,412	0,174	0,292	0,304	0,219	1,790
CTR vid.	0,409	0,275	0,467	0,323	0,214	1,687
SD	0,361	0,269	0,511	0,239	0,179	1,140
min. konc.	<0,004 ^a	<0,002 ^a	<0,006 ^a	<0,008 ^a	<0,004 ^a	0,088
maks. konc.	0,984	0,724	1,946	0,865	0,731	4,204
95% TI	0,031 – 0,743	0,004 – 0,513	0,089 – 0,618	0,088 – 0,488	0,101 – 0,282	0,641 – 2,412
IQR (Q ₃ – Q ₁)	0,031 – 0,743	0,004 – 0,513	0,088 – 0,619	0,088 – 0,489	0,100 – 0,282	0,637 – 2,414
p-vērtība	0,2058	0,8846	0,1300	0,1198	0,2211	0,1409

^aZem noteikšanas robežas

Marķier-PHB grupas savienojumu vidējās koncentrācijas Olaines un kontroles grupā rāda tendenci, ka Olaines grupai ir augstāki rezultāti, bet atšķirība nav statistiski ticama ($p > 0,05$).

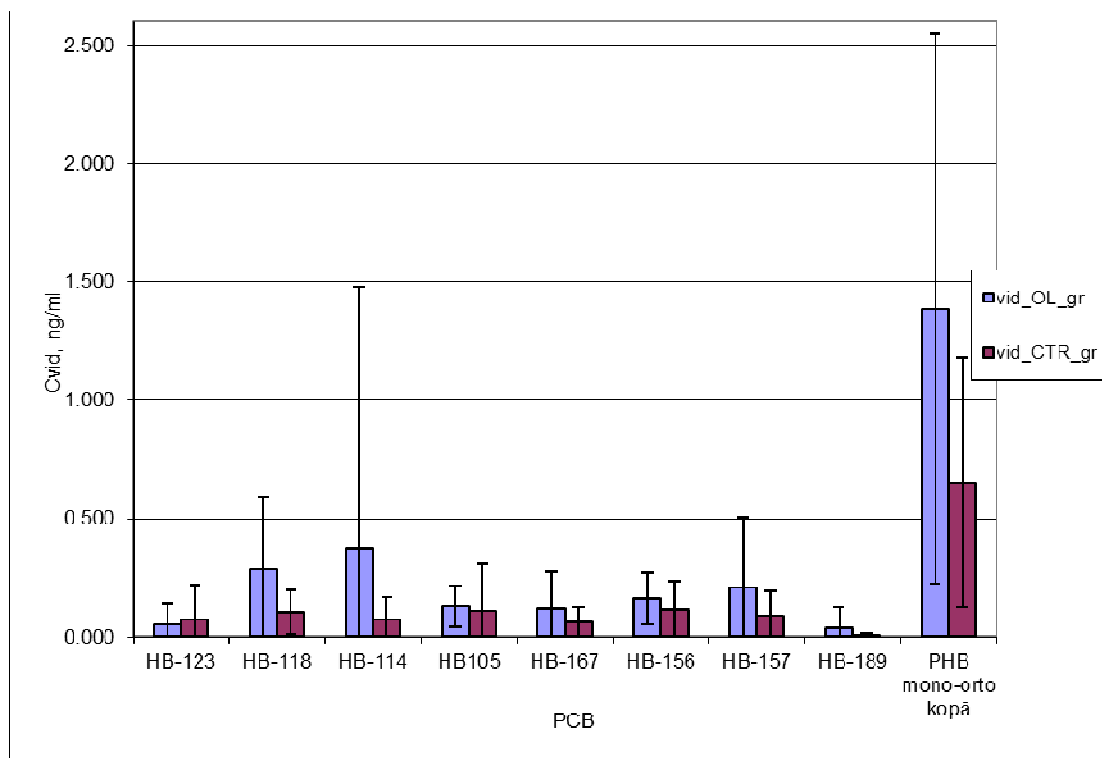


3.1. att. Marķier-PHB tipa savienojumu masas koncentrācija (γ_{vid} , ng/ml) Olaines (zilā) un kontroles (brūnā) grupas piena paraugos

3.4.2. Mono-orto-PHB koncentrācija piena paraugos

Informācija par mono-orto-PHB koncentrācijām piena paraugos apkopota 3.11. tabulā un parādīta 3.2. attēlā. Visos Olaines grupas piena paraugos atrasti HB-118, HB-114, HB-105 un HB-167, bet PHB kontroles grupā tie paši nav attiecīgi atrasti 3 paraugos. HB-123 nav atrasts trijos Olaines grupas paraugos un divos kontroles grupas paraugos. HB-156 un HB-157 nav atrasts pa vienam atšķirīgam piena paraugam Olaines grupā un vienos un tajos pašos četros kontroles grupas paraugos. Vismazāk paraugos tika identificēts HB-189 koncentrācijās, kas lielākas par detektēšanas robežu, tas noteikts tikai 6 Olaines grupas paraugos un divos kontroles grupas paraugos.

Mono-orto-PHB grupas savienojumu vidējās koncentrācijas Olaines un kontroles grupu starpā rāda augstāku rezultātu tendenci Olaines grupai (izņemot HB-123), bet lielo svārstību dēļ starp atsevišķo paraugu rezultātiem statistiski ticama atšķirība ($p < 0,05$) konstatēta vienīgi HB-105 un mono-orto-PHB summārai koncentrācijai. Sakarā ar augstākām mono-orto-PHB koncentrācijām Olaines grupas paraugos arī toksicitātes ekvivalences faktors (TEQ) tajā ir augstāks (0,428 pg/ml piena) kā kontroles grupā (0,174 pg/ml piena).



3.2.att. Mono-orto-PHB tipa savienojumu masas koncentrācija (γvid, ng/ml) Olaines (zilā) un kontroles (brūnā) grupas piena paraugos

Mono-orto-PHB koncentrācija (ng/ml) Olaines (OL) un kontroles (CTR) mātes piena paraugos

Paraugs	HB-105	HB-114	HB-118	HB-123	HB-156	HB-157	HB-167	HB-189	PHB, kopā
TEF ^b	0,0001	0,0005	0,0001	0,0001	0,0005	0,0005	0,00001	0,0001	
OL Mediāna	0,091	0,059	0,176	0,024	0,173	0,140	0,082	<0,004 ^a	1,053
OL vid.	0,056	0,287	0,377	0,130	0,120	0,164	0,211	0,040	1,385
SD	0,087	0,302	1,100	0,084	0,156	0,110	0,297	0,086	1,161
min. konc.	0,001	0,011	0,007	<0,006 ^a	<0,006 ^a	<0,004 ^a	0,005	<0,004 ^a	0,292
maks. konc.	0,344	1,084	4,482	0,276	0,671	0,360	1,258	0,285	5,183
95% TI	0,068 – 0,206	0,039 – 0,127	0,052 – 0,342	0,003 – 0,074	0,067 – 0,257	0,057 – 0,187	0,040 – 0,131	0,001 – 0,015	0,676 – 1,801
IQR (Q ₃ – Q ₁)	0,067 – 0,207	0,039 – 0,127	0,052 – 0,343	0,003 – 0,074	0,067 – 0,258	0,056 – 0,188	0,040 – 0,131	0,001 – 0,015	0,675 – 1,810
OL WHO-TEQ pg/ml piena	0,006	0,029	0,189	0,013	0,001	0,082	0,105	0,004	0,428
CTRL Mediāna	0,037	0,045	0,076	0,035	0,126	0,061	0,067	<0,004 ^a	0,643
CTR vid.	0,077	0,106	0,077	0,111	0,066	0,118	0,091	0,005	0,653
SD	0,142	0,095	0,093	0,197	0,063	0,120	0,101	0,013	0,528
min. konc.	<0,006 ^a	<0,006 ^a	<0,004 ^a	<0,006 ^a	<0,006 ^a	<0,004 ^a	<0,004 ^a	<0,004 ^a	0,035
maks. konc.	0,588	0,308	0,379	0,813	0,243	0,451	0,379	0,054	2,112
95% TI	0,018 – 0,105	0,015 – 0,095	0,021 – 0,160	0,005 – 0,070	0,006 – 0,143	0,010 – 0,139	0,006 – 0,086	0,002 – 0,002	0,184 – 0,849
IQR (Q ₃ – Q ₁)	0,018 – 0,106	0,015 – 0,095	0,020 – 0,160	0,005 – 0,070	0,005 – 0,143	0,010 – 0,139	0,006 – 0,086	0,002 – 0,002	0,184 – 0,849
CTR WHO-TEQ pg/ml piena	0,008	0,011	0,039	0,011	0,001	0,059	0,046	0,001	0,174
p-vērtība	0,0294	0,3297	0,0649	0,5203	0,2372	0,0712	0,2058	0,5897	0,0265

^aZem noteiktās robežas^bTEF-toksicitātes ekvivalences faktors mono-orto-PHB savienojumiem, pārreķinot uz dioksīniem (*The Air Toxics Program Guidance Manual for Preparation of Health Risk*)

3.4.3. Ne-orto-PHB koncentrācija piena paraugos

Informācija par ne-orto-PHB koncentrācijām piena paraugos apkopota 3.12. tabulā un parādīta 3.3. attēlā. Visos Olaines grupas piena paraugos atrasts HB-77, bet kontroles grupas četros paraugos tas nav atrasts. Visretāk paraugos konstatēta HB-81 klātbūtne. HB-81 atrasts četros Olaines paraugos un piecos kontroles grupas paraugos. Savukārt HB-126 nav atrasts četros piena paraugos Olaines grupā un divos kontroles grupas paraugos. HB-169 nav noteikts piecos Olaines grupas paraugos un sešos kontroles grupas paraugos.

3.12. tabula

Ne-orto-PHB koncentrācija (ng/ml) Olaines (OL) un kontroles (CTR) mātes piena paraugos

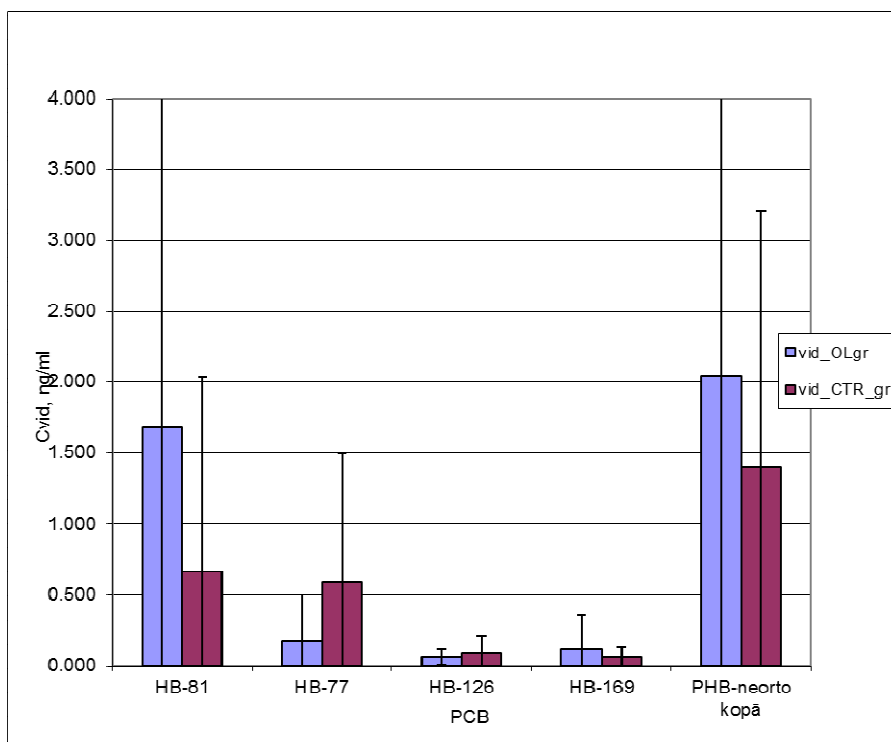
Paraugs	HB-77	HB-81	HB-126	HB-169	PHB kopā
TEF ^b	0,0001	0,0001	0,1	0,01	
OL Mediāna	0,109	<0,004 ^a	0,065	0,033	0,357
OL vid.	1,683	0,180	0,064	0,116	2,043
SD	4,746	0,318	0,054	0,243	4,752
min. konc.	0,007	<0,004 ^a	<0,006 ^a	<0,004 ^a	0,051
maks. konc.	18,968	1,351	0,143	0,998	19,246
95% TI	0,051 – 0,149	0,002 – 0,358	0,006 – 0,122	0,003 – 0,090	0,214 – 0,990
IQR (Q3 – Q1)	0,051 – 0,149	0,002 – 0,365	0,006 – 0,122	0,003 – 0,090	0,214 – 0,990
OL WHO-TEQ pg/ml piena	0,168	0,018	6,378	1,165	7,730
CTRL Mediāna	0,227	<0,004 ^a	0,043	0,022	0,301
CTR vid.	0,661	0,590	0,088	0,061	1,400
SD	1,377	0,911	0,123	0,071	1,811
min. konc.	<0,004 ^a	<0,004 ^a	<0,006 ^a	<0,004 ^a	0,014
maks. konc.	4,965	3,223	0,488	0,208	5,503
95% TI	0,012 – 0,679	0,003 – 0,527	0,017 – 0,106	0,003 – 0,085	0,180 – 2,763
IQR (Q3 – Q1)	0,012 – 0,685	0,003 – 0,536	0,017 – 0,107	0,003 – 0,085	0,180 – 2,798
CTR WHO-TEQ pg/ml piena	0,066	0,059	8,831	0,613	9,569
p-vērtība	0,4679	0,1409	0,8519	0,8519	0,8846

^aZem noteikšanas robežas

^bTEF-toksicitātes ekvivalences faktors mono-orto-PHB savienojumiem, pārrēķinot uz dioksīniem (*The Air Toxics Hot Spots Program Guidance Manual for Preparation of Health Risk*)

Ne-orto-PHB grupas savienojumu vidējās koncentrācijas Olaines un kontroles grupās ir svārstīgas: Olaines grupai ir augstāki HB-81 un HB-169 rezultāti, bet kontroles grupai HB-77, HB-81 un HB-126. Augstāks summārais toksicitātes ekvivalences faktors (TEQ) ne-orto-PHB savienojumiem konstatēts kontroles grupā (9,569 pg/ml piena) salīdzinājumā ar Olaines grupu (7,730 pg/ml piena), kas izskaidrojams ar augstāko vidējo HB-126 koncentrāciju kontroles grupā. Bet salīdzinot dotā savienojuma mediānas vērtības, Olaines grupā tas bija augstāks (0,065 ng/ml pienā) nekā kontroles grupā

(0,043 ng/ml pienā). Sakarā ar lielām svārstībām starp atsevišķo paraugu rezultātiem atšķirība ne-orto-PHB grupas savienojumu vidējām koncentrācijām nav statistiski ticama ($p > 0,05$).



3.3. att. Ne-orto-PHB tipa savienojumu masas koncentrācija (γ vid, ng/ml) Olaines (zilā) un kontroles (brūnā) grupas piena paraugos

3.4.4. PBDE koncentrācija piena paraugos

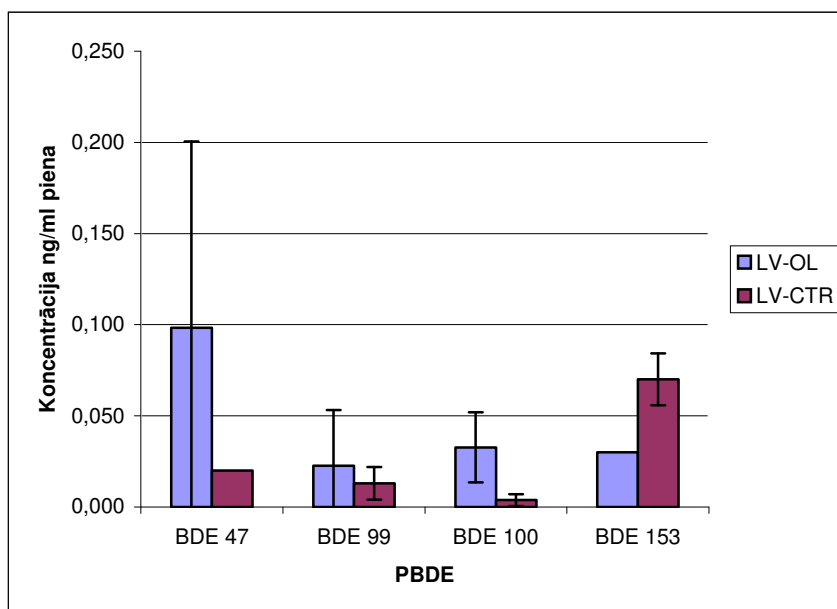
Informācija par PBDE koncentrācijām piena paraugos apkopota 3.13.tabulā un 3.4.attēlā. Kā rāda mērījumu rezultāti, PBDE gāzu hromatogrāfiski noteiktie lielumi svārstās ļoti plašā koncentrāciju diapazonā – no līmeņa, kas ir zemāks par PBDE noteikšanas robežu līdz pāris desmitiem pg/ml.

Olaines grupā PBDE konstatēti 11 piena paraugos no 15. Kontroles grupā PBDE konstatēti 6 piena paraugos no 15. BDE-153 identificēts visretāk: vienā Olaines grupas paraugā un divos kontroles grupas paraugos. Savukārt BDE-47 identificēts vienā kontroles grupas paraugā, bet Olaines grupā tas noteikts visaugstākajās koncentrācijās. Gandrīz visu PBDE gadījumā, izņemot BDE-153, konstatēta statistiski ticama atšķirība starp grupām ($p < 0,05$)

PBDE koncentrācija (ng/ml) Olaines (OL) un kontroles (CTRL) mātes piena paraugos

Paraugs	BDE-47	BDE-99	BDE-100	BDE-153	PBDE summāri
OL Mediāna	<0,005 ^a	0,010	0,030	<0,005 ^a	0,005
OL vid.	0,098	0,023	0,033	0,030	0,069
SD	0,102	0,031	0,019		0,075
min. konc.	<0,005 ^a	<0,005 ^a	<0,005 ^a	<0,005 ^a	<0,010 ^a
maks. konc.	0,240	0,110	0,060	0,030	0,285
95% TI	<0,005 ^a – <0,005 ^a	0,006 – 0,020	<0,005 ^a – 0,040	<0,005 ^a – <0,005 ^a	0,024 – 0,068
IQR (Q ₃ – Q ₁)	<0,005 ^a – <0,005 ^a	0,005 – 0,020	<0,005 ^a – 0,040	<0,005 ^a – <0,005 ^a	0,011 – 0,088
CTR Mediāna	<0,005 ^a	<0,005 ^a	<0,005 ^a	<0,005 ^a	0,005
CTR vid.	0,020	0,013	0,004	0,070	0,0313
SD		0,009	0,003	0,014	0,033
min. konc.	<0,005 ^a	<0,005 ^a	<0,005 ^a	<0,005 ^a	<0,010 ^a
maks. konc.	0,020	0,030	0,008	0,080	0,098
95% TI	<0,005 ^a – <0,005 ^a	<0,005 ^a – 0,005	<0,005 ^a – <0,005 ^a	<0,005 ^a – <0,005 ^a	<0,010 ^a – <0,010 ^a
IQR (Q ₃ – Q ₁)	<0,005 ^a – <0,005 ^a	<0,005 ^a – 0,007	<0,005 ^a – <0,005 ^a	<0,005 ^a – <0,005 ^a	<0,010 ^a – 0,016
p-vērtība	0,0570	0,0005	0,0001	0,5807	0,0011

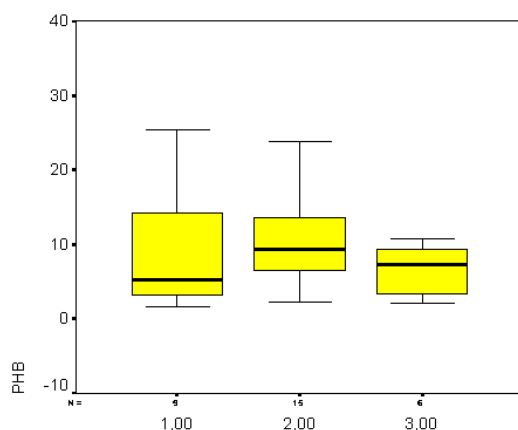
^aZem noteikšanas robežas



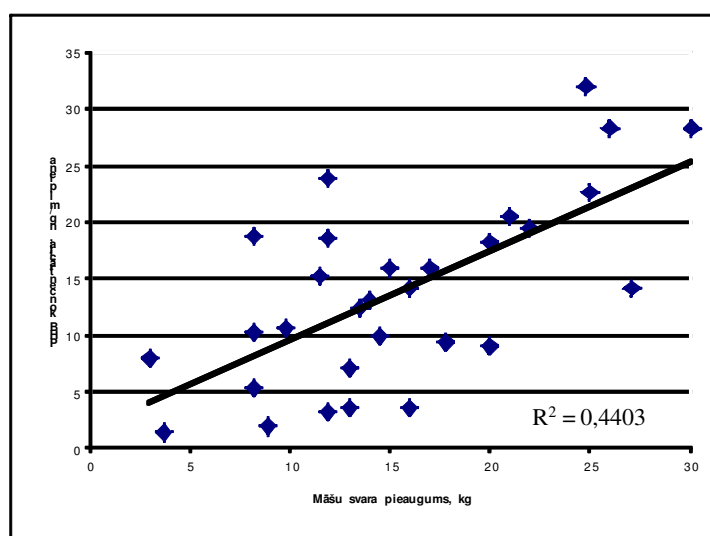
3.4. att. PBDE tipa savienojumu masas koncentrācija (γvid, ng/ml) Olaines (zilā) un kontroles (brūnā) grupas piena paraugos

3.4.5. NOP koncentrācijas piena paraugos salīdzinājums

Veicot iegūto rezultātu salīdzināšanu ar aptaujas rezultātiem, netika konstatēta korelācija starp treknas pārtikas lietošanas biežumu un PHB koncentrāciju mātes pienā. Pētāmā grupa ir ļoti maza, tādēļ tika veikta neparametriskā analīze - Box plot, kur visi treknie un kaitīgie produkti pārkodēti trīs ēšanas biežuma klasēs: 1,00 – nekad vai vienreiz nedēļā uzturā lieto sieru, liellopa gaļu, pienu, piena produktus vai treknās zivis, 2,00 – divreiz nedēļā vai retāk uzturā lieto sieru, liellopa gaļu, pienu, piena produktus vai treknās zivis, 3,00 – vairāk kā divreiz nedēļā uzturā lieto sieru, liellopa gaļu, pienu, piena produktus vai treknās zivis. Zemākā līnija parāda minimālos rādītājus, kas visiem ir gandrīz vienādi kā tas attēlots 3.5. attēlā. PHB koncentrācija nepalielinās atkarībā no trekno produktu patēriņa uzturā ($p = 0,356$).



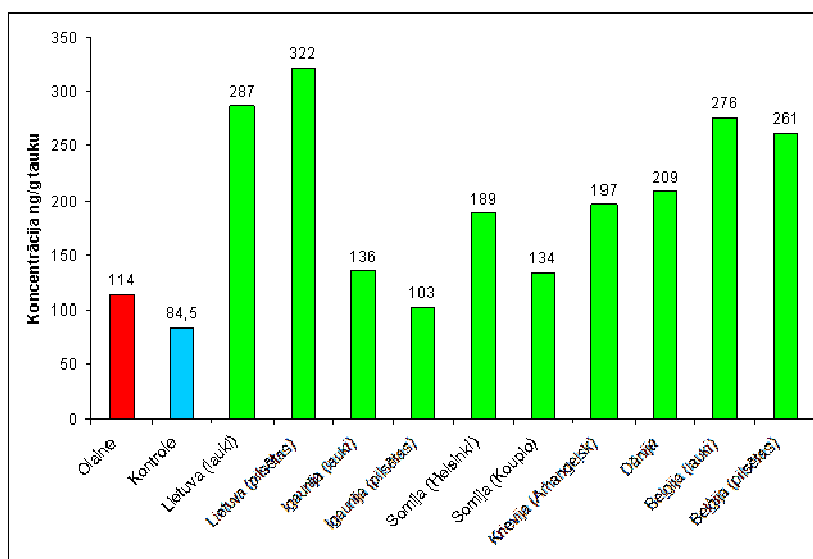
3.5.attēls. PHB koncentrāciju korelācija pienā ar trekno produktu lietošanas biežumu pārtikā



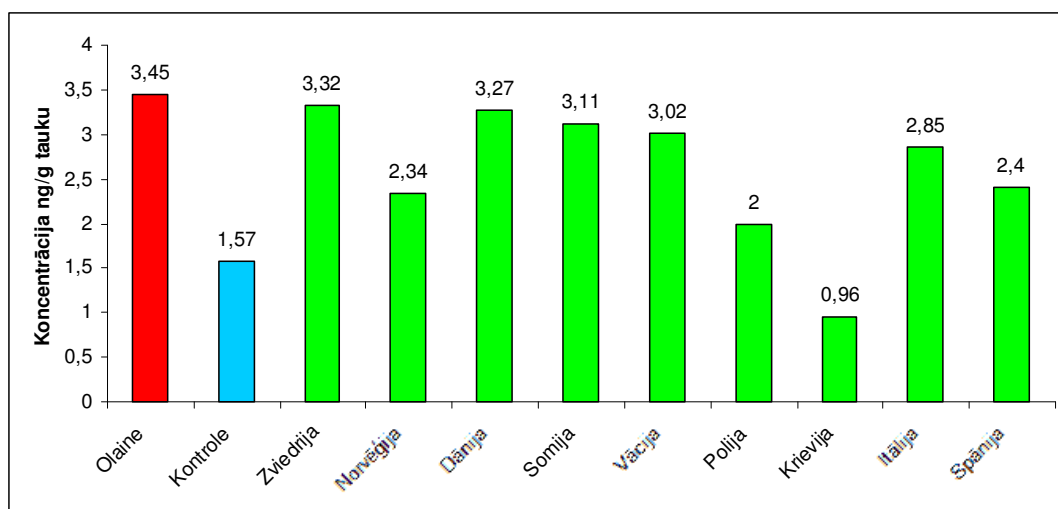
3.6.attēls. Mātes svara pieauguma korelācija grūtniecības laikā ar PHB koncentrāciju pienā

Toties korelācija ir statistiski ticama (skat. 3.6. att.) ar mātes svara pieaugumu grūtniecības laikā un PHB koncentrāciju pienā ar ticamības līmeni $p = 0,01$. Korelācijas koeficient $R^2 = 0,4403$, kas atbilst vidēji ciešai korelācijai.

Mūsu pētījumā tauku daudzums katra paraugā nav noteikts, bet pēc citu pētījumu datiem vidējais tauku daudzums pienā svārstās 2 – 5% robežās (*Chikuni u.c., 1997; POPs in the Baltic, 2001; Soechitram u.c., 2003; Weiss u.c., 2003; Polder u.c., 2009*). Ņemot to vērā, bija iespējams pārrēķināt mūsu iegūtos rezultātus no ng/ml piena uz ng/g tauku, un salīdzināt mūsu iegūtos rezultātus ar citu valstu pētījumiem. Pārrēķins veikts pēc zemāka vidēja tauku satura pienā. Iegūtie rezultāti parādīti 3.7. un 3.8. attēlos.



3.7. att. Marķier-PHB koncentrācijas mātes piena paraugos Latvijā un citās Eiropas valstīs (*Baže u.c., 2007*)



3.8. att. PBDE koncentrācijas mātes piena paraugos Latvijā un citās Eiropas valstīs (*Frederiksen u.c., 2009*)

3.5. Nodarbināto grupu savstarpēja salīdzināšana

Pētījumā pēc brīvprātības principa piedalījās 116 metālapstrādē un energoiekārtu apkalpošanā nodarbinātie cilvēki: 25 (21,6%) energoiekārtu apkalpotāji (EG grupa) un 91 (78,4%) bija metinātāji (MG grupa). Visas pētījumā iesaistītās personas bija vīrieši. Vispārīgs grupu raksturojums apkopots 3.14. tabulā.

3.14. tabula

Elektriķu un metinātāju grupu vispārīgs raksturojums

Rādītājs	Elektriķu grupa (EG)	Metinātāju grupa (MG)
Skaitis, N	25	91
Vecums, (vid.± SD), gadi	47,6 ± 11,0	41,3 ± 14,1
Darba stāžs, (vid.± SD), gadi	22,7 ± 10,5	14,5 ± 12,1
Augums, (vid.± SD), cm	174,0 ± 6,1	177,6 ± 7,2
Svars, (vid.± SD), kg	81,3 ± 10,6	79,8 ± 11,7
Smēķēšanas paradumi		
Nesmēķētāji, %	44,4	21,6
Ex-smēķētāji, %	26,0	19,6
Smēķētāji, %	29,6	58,8
Alkohola lietošanas paradumi		
Vairākas reizes gadā, %	26,0	19,6
2-3 reizes mēnesī, %	44,4	35,0
Reizi nedēļā un biežāk, %	22,2	25,8
Nelieto, %	7,4	19,6
Iecienītākais alkoholiskais dzēriens		
Alus, %	22,0	39,7
Vīns, %	10,0	9,0
Stiprais alkohols (degvīns, konjaks u.c.), %	68,0	51,3
Ēšanas paradumi		
Jaukts uzturs, %	100,0	99,0
Veģetārs uzturs, %		1,0

Pētījuma grupu aprakstošās statistiskās analīzes rezultāti parāda, ka dati par pētāmo grupu vecumu atbilst normālsadalījumam, un tās ir savstarpēji salīdzināmas. Elektriķu grupas vecums bija robežās no 23 līdz 76 gadiem, aritmētiskais vidējais vecums 47,6 ± 11,0 gadi (K-S tests : atbilst normālsadalījumam p=0,961). Metinātāju grupas vecums bija robežās no 19 līdz 71 gadam, aritmētiskais vidējais vecums 41,3 ± 14,1 gadi (K-S tests : atbilst normālsadalījumam p=0,344). Arī elektriķu un metinātāju augums un

svars atbilst normālsadalījumiem un grupas pēc šiem parametriem ir salīdzināmas savā starpā. Elektriķu augums bija robežās no 164 cm līdz 185 cm (K-S tests: atbilst normālsadalījumiem $p=0,878$), metinātāju augums bija robežās no 158 cm līdz 195 cm (K-S tests: atbilst normālsadalījumiem $p=0,487$). Savukārt elektriķu svars bija robežās no 56 līdz 106 kg (K-S tests: atbilst normālsadalījumiem $p=0,773$), bet metinātāju svars no 50 līdz 128 kg (K-S tests: atbilst normālsadalījumiem $p=0,702$).

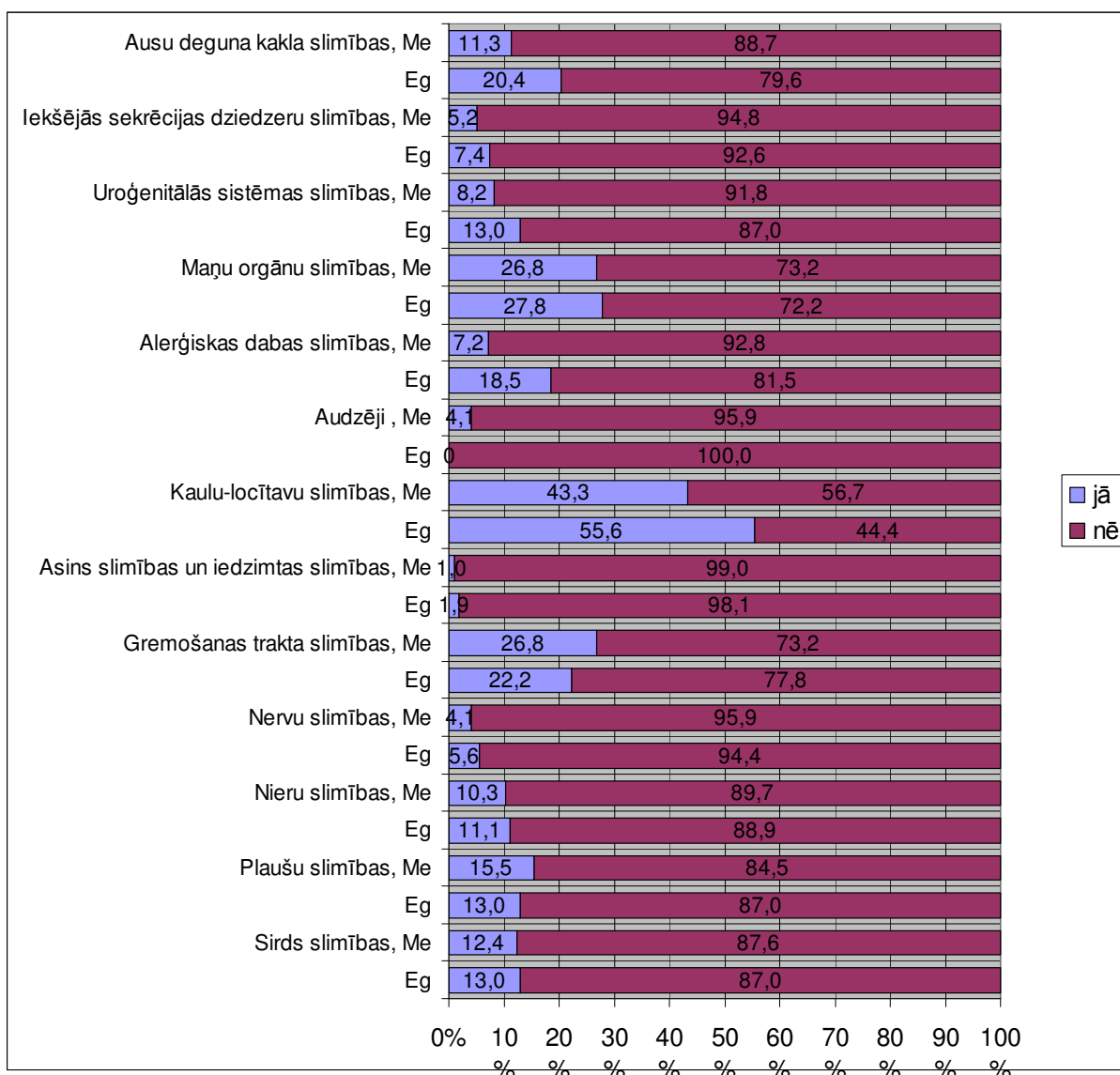
Aptaujas rezultātā iegūta informācija, arī par respondentu darba stāžu un ķīmiskām vielām, ar kurām tie saskārās, veicot darba pienākumus. Elektriķu grupas respondentiem ir lielāks vidējais aritmētiskais darba stāžs $22,7 \pm 10,5$ gadi salīdzinot ar metinātāju grupas vidējo aritmētisko darba stāžu – $14,5 \pm 12,1$. Noskaidrots, ka ar eļļām ikdienas darbā saskārās 30,4% respondentu, savukārt ar metāla tvaikiem (metināšanas aerosols) 68,4%. Vēl 1,3% atzīmējuši, ka strādā ar citām ķīmiskām vielām – šķīdinātājiem (vaitspirts, ksilols, spirtiem, sērskābi, sārmiem, freona gāzēm un propāna gāzi).

Pētījuma dalībniekiem darba nedēļas garums bija no 1 līdz 6 dienām, vidēji $4,8 \pm 0,7$ dienas, bet stundu skaits darba dienā bija no 1 līdz 12 stundām, vidēji $7,2 \pm 2,0$ stundas dienā.

Noturīgos organiskos piesārņotājus cilvēka organisms pamatā uzņem ar pārtiku. No respondentu sniegtām atbildēm par uztura sastāvu un ēšanas paradumiem var secināt, ka gan elektriķiem, gan metinātājiem ir jaukts uzturs, starp grupām nav statistiski ticamās atšķirības ($\chi^2 = 0,089$, $p = 0,766$).

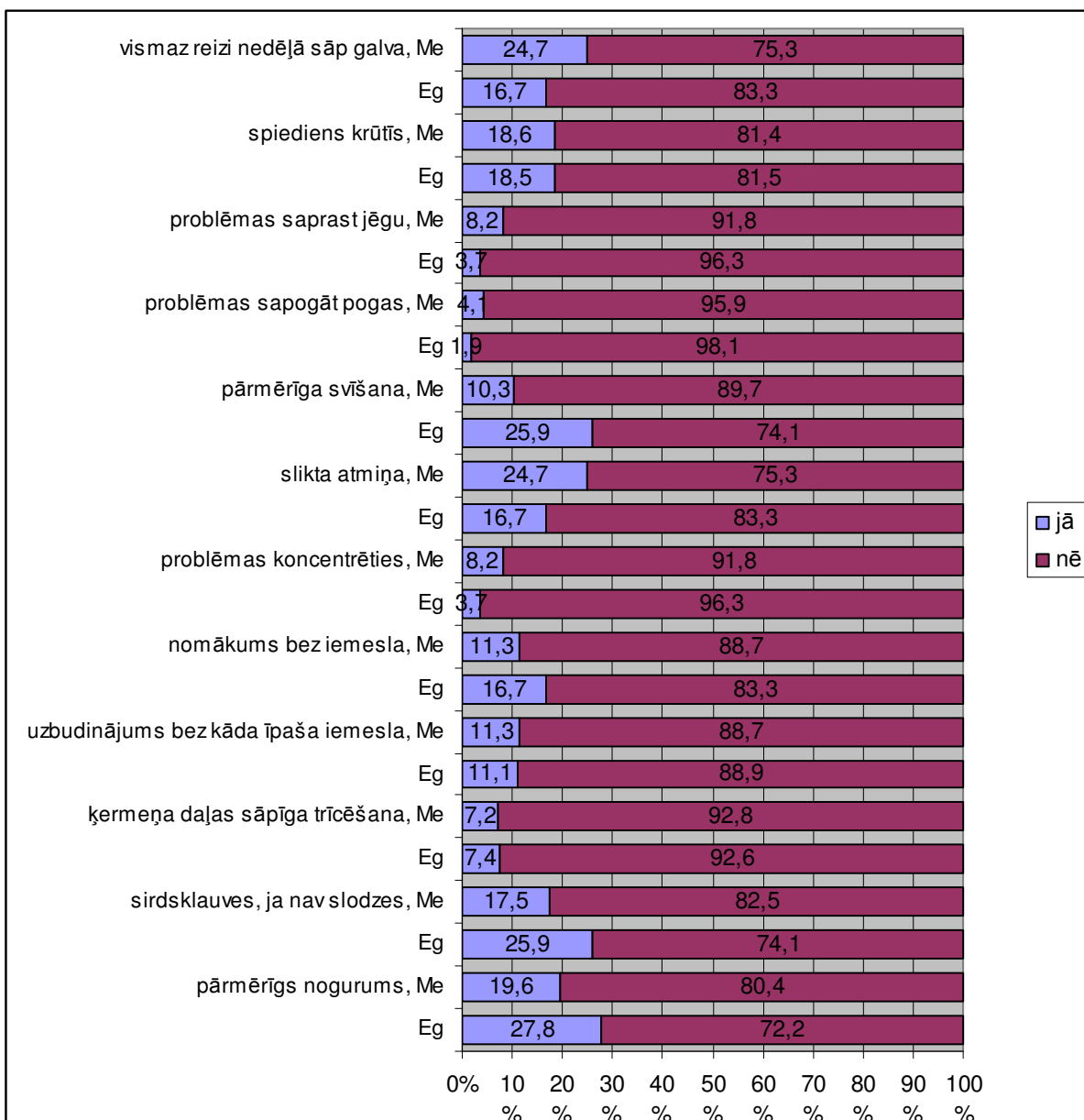
Analizējot respondentu smēķēšanas paradumus, redzams, ka metinātāju grupā ir lielāks smēķētāju skaits: attiecīgi 58,8% metinātāju un 29,6% elektriķu ir smēķētāji. Starp grupām ir vērojama statistiski ticama atšķirība ($\chi^2 = 12,776$, $p = 0,002$).

Veicot respondentu aptauju par veselības stāvokli, noskaidrots, ka metinātājiem procentuāli biežāk sastopamas gremošanas trakta slimības, plaušu slimības un audzēji, bet energoiekārtu apkalpojošajam personālam biežāk sastopamas ausu, deguna un kakla slimības, iekšējās sekrēcijas dziedzeru slimības, uroģenitālās sistēmas slimības, alergiskas slimības, kaulu un locītavu slimības. Mazas atšķirības vērojamas maņu orgānu slimībām, asins un iedzimtām slimībām, nervu slimībām, nieru un sirds slimībām (3.9. attēls).



3.9. att. Dažādu pētījuma dalībnieku grupu sūdzības par esošām vai bijušajām slimībām (EG -elektriķu grupa, ME – metinātāju grupa)

Analizējot atsevišķu grupu datus par neiroloģiskiem simptomiem metinātāju grupā vairāk sūdzību bija par koncentrēšanās problēmām, sliktu atmiņu, grūtībām sapogāt un atpogāt pogas, saprast izlasītā jēgu, biežām galvassāpēm, uzbudinājumu bez iemesla. Energoiekārtu apkalpotāji vairāk sūdzējās par pārmērīgu nogurumu, sirdsklauvēm bez īpašas slodzes, atsevišķu ķermeņa daļu sāpīgu trīcēšanu, nomāktības bez iemesla un pastiprinātu svīšanu bez slodzes (3.10. attēls).



3.10. att. Dažādu pētījuma grupu dalībnieku sūdzības par konkrētiem neiroloģiskiem simptomiem (EG -elektriķu grupa, ME – metinātāju grupa)

3.6. Asins seruma analīzes rezultāti uz NOP klātbūtni

Katram analizētam asins seruma paraugam veikti trīs paralēli noturīgo organisko piesārņotāju koncentrāciju gāzu hromatogrāfiskie mērījumi. Lai atvieglotu iespēju salīdzināt NOP koncentrācijas elektriķu un metinātāju grupas asins seruma paraugos, rezultāti apkopoti pēc NOP tipiem grupās: marķier- PHB, mono-orto-PHB, ne-orto-PHB, pesticīdi un PBDE. Kā rāda mērījumu rezultāti, NOP gāzu hromatogrāfiski noteiktie daudzumi paraugos svārstās ļoti plašā koncentrāciju diapazonā – no līmeņa, kas

ir zemāks par NOP noteikšanās robežu, līdz vairākiem ng/g seruma. Pēc hromatogrāfiski noteiktā NOP daudzuma, ņemot vērā ekstrakcijai ņemto asins seruma tilpumu un korekcijas koeficientu pēc iekšējā standarta, aprēķināta katra NOP koncentrācija paraugā. Koncentrāciju vidējo lielumu aprēķinos kā minimāla koncentrācija izmantota puse no NOP detekcijas robežas (nevis nulles vērtība), lai apzināti nepazeminātu vērtības.

Nevienu no analizējamajiem asins seruma paraugiem netika konstatēta visu divdesmit astoņu NOP klātbūtne. Bet visos paraugos identificēts vismaz viens pesticīds, marķier- un mono-orto-PHB. Non-orto-PHB identificēti 52% elektriķu un 97,8% metinātāju asins seruma paraugos, bet PBDE attiecīgi 84% un 74,7% paraugu. Visretāk identificētais NOP bija HB-153. Tas netika noteikts nevienā elektriķu grupas paraugā un noteikts tikai 10 metinātāju grupas paraugos. Vidēja aritmētiskā atgūstamība pēc HB-174 elektriķu grupai sastādīja $84,5 \pm 14,5\%$ un $84,6 \pm 25,3\%$ metinātāju grupai.

3.6.1. Marķier-PHB koncentrācija asins serumā

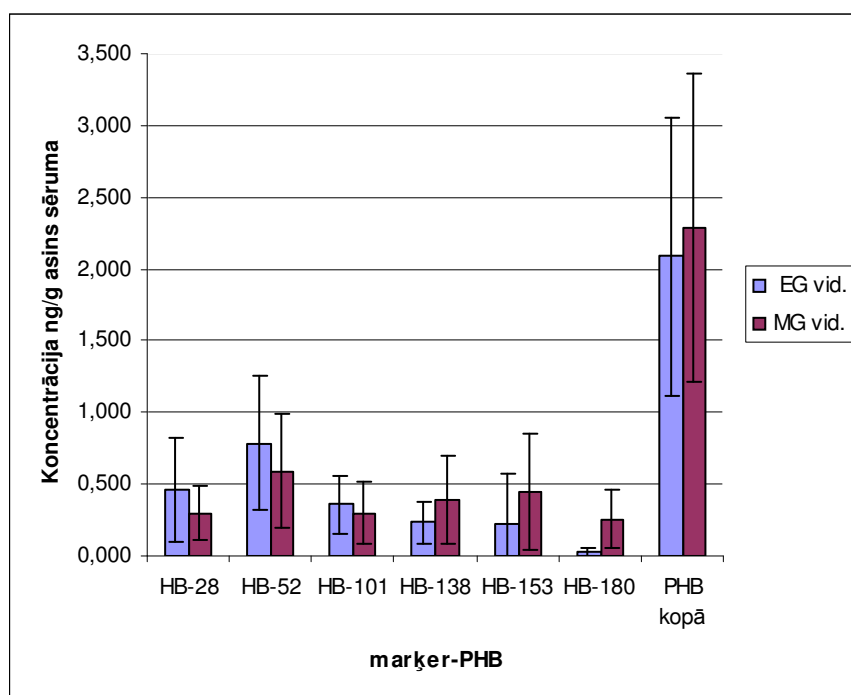
Informācija par marķier-PHB koncentrācijām asins seruma paraugos apkopota 3.15. tabulā un parādīta 3.11. attēlā. Kopējā marķier-PHB koncentrācija elektriķu grupā ir 2,087 ng/g asins seruma, bet metinātāju grupā – 2,282 ng/g seruma. Elektriķu grupā vienīgi HB-28 tika identificēts pilnīgi visos paraugos, savukārt HB-52 nav atrasts 7 paraugos (28%), HB-101 – 7 paraugos (28%), HB-138 – 13 paraugos (52%), HB153 – 6 paraugos (24%) un HB 180 – 23 paraugos (92%). Metinātāju grupā neviens marķier-PHB netika noteikts visos paraugos (HB-28 nav atrasts 6 paraugos (6,6%), HB-52 – 9 paraugos (9,9%), HB-101 – 21 parauga (23,1%), HB-138 – 26 paraugos (28,6%), HB153 – 5 paraugos (5,5%) un HB 180 – 10 paraugos (11%).

Marķier-PHB savienojumu koncentrācijas abās grupās svārstās ļoti plašā diapazonā. Marķier-PHB grupas savienojumu vidējā koncentrācija elektriķu un metinātāju grupā rāda tendenci, ka elektriķu grupā tā ir augstāka zemāk hlorēto marķier-PHB gadījumā, bet statistiski ticama atšķirība starp grupām konstatēta tikai HB-28 gadījumā. Augstāk hlorētie marķier-PHB lielākas koncentrācijas konstatēti metinātāju grupas paraugos, un statistiski ticama atšķirība starp grupām konstatēta HB-138, HB-153 un HB-180 gadījumā.

Marķier-PHB koncentrācija (ng/g) elektriķu (EG) un metinātāju (MG) asins serumā (n=116)

Paraugs	HB-28	HB-52	HB-101	HB-138	HB-153	HB-180	PHB summāri
EG Mediāna	0,352	0,530	0,247	<0,005 ^a	0,060	<0,005 ^a	1,404
EG vid.	0,461	0,787	0,356	0,233	0,218	0,032	2,087
SD	0,362	0,471	0,207	0,145	0,360	0,029	0,973
min. konc.	0,121	<0,004 ^a	<0,006 ^a	<0,005 ^a	<0,004 ^a	<0,005 ^a	0,144
maks. konc.	1,971	2,010	0,957	0,465	1,510	0,053	3,778
95% TI	0,275 – 0,506	0,149 – 0,721	0,178 – 0,304	<0,005 ^a – 0,170	0,016 – 0,098	<0,005 ^a – <0,005 ^a	0,944 – 1,962
IQR (Q ₃ – Q ₁)	0,264 – 0,536	0,002 – 0,812	<0,006 ^a – 0,341	<0,005 ^a – 0,224	0,010 – 0,100	<0,005 ^a – <0,005 ^a	0,764 – 2,047
MG Mediāna	0,269	0,427	0,209	0,194	0,303	0,167	1,720
MG vid.	0,297	0,592	0,298	0,391	0,447	0,256	2,282
SD	0,184	0,396	0,212	0,308	0,408	0,199	1,075
min. konc.	<0,005 ^a	<0,004 ^a	<0,006 ^a	<0,005 ^a	<0,004 ^a	<0,005 ^a	0,553
maks. konc.	0,925	1,683	0,858	1,575	2,413	1,092	5,706
95% TI	0,242 – 0,315	0,370 – 0,547	0,0831 – 0,282	0,152 – 0,269	0,228 – 0,386	0,125 – 0,229	1,468 – 1,931
IQR (Q ₃ – Q ₁)	0,185 – 0,354	0,292 – 0,714	0,016 – 0,363	<0,005 ^a – 0,433	0,140 – 0,609	0,101 – 0,320	1,233 – 2,253
p-vērtība	0,0062	0,9893	0,8419	0,0073	< 0,0001	< 0,0001	0,1007

^aZem noteikšanas robežas

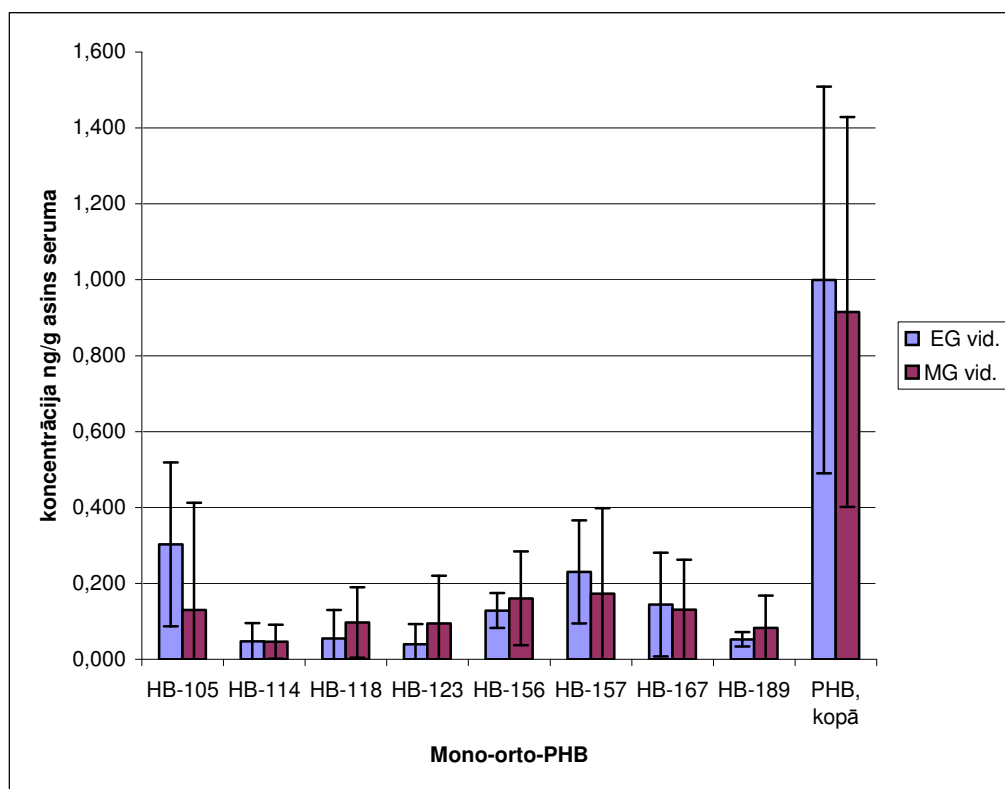


3.11. att. Marķier-PHB tipa savienojumu masas koncentrācija (γ_{vid} , ng/g seruma) elektriķu (zilā) un metinātāju (brūnā) grupas asins seruma paraugos

3.6.2. Mono-orto-PHB koncentrācija asins serumā

Informācija par mono-orto-PHB koncentrācijām asins seruma paraugos apkopota 3.16. tabulā un parādīta 3.12. attēlā. Kopēja mono-orto-PHB koncentrācija elektriķu grupā bija 1,000 ng/g asins seruma, bet metinātāju grupā – 0,915 ng/g seruma. Praktiski vienādi ir arī summārie toksicitātes ekvivalences faktori (TEQ) 0,249 pg/g seruma elektriķu grupā un 0,232 pg/g seruma metinātāju grupā. Neskatoties uz to statistiski ticama atšķirība ($p < 0,05$) starp grupām tika konstatēta HB-105, HB-118, HB-167 un HB-189 gadījumā.

Elektriķu grupā vienīgi HB-105 tika identificēts pilnīgi visos paraugos, savukārt HB-114 nav atrasts 8 paraugos (32%), HB-118 – 8 paraugos (32%), HB-123 – 11 paraugos (44%), HB156 – 14 paraugos (56%), HB 157 – 12 paraugos (48%), HB167 – 17 paraugos (68%) un HB189 – 22 paraugos (88%). Metinātāju grupā neviens mono-orto-PHB netika noteikts visos paraugos (HB-105 nav atrasts 21 paraugos (23,1%), HB-114 – 11 paraugos (12,1%), HB-118 – 10 paraugos (11%), HB-123 – 39 paraugos (42,9%), HB156 – 37 paraugos (40,7%), HB 157 – 51 paraugā (56%), HB167 – 17 paraugos (18,7%) un HB189 – 53 paraugos (58,2%).



3.12. att. Mono-orto-PHB tipa savienojumu masas koncentrācija (γ_{vid} , ng/g seruma) elektriķu (zilā) un metinātāju (brūnā) grupas asins seruma paraugos

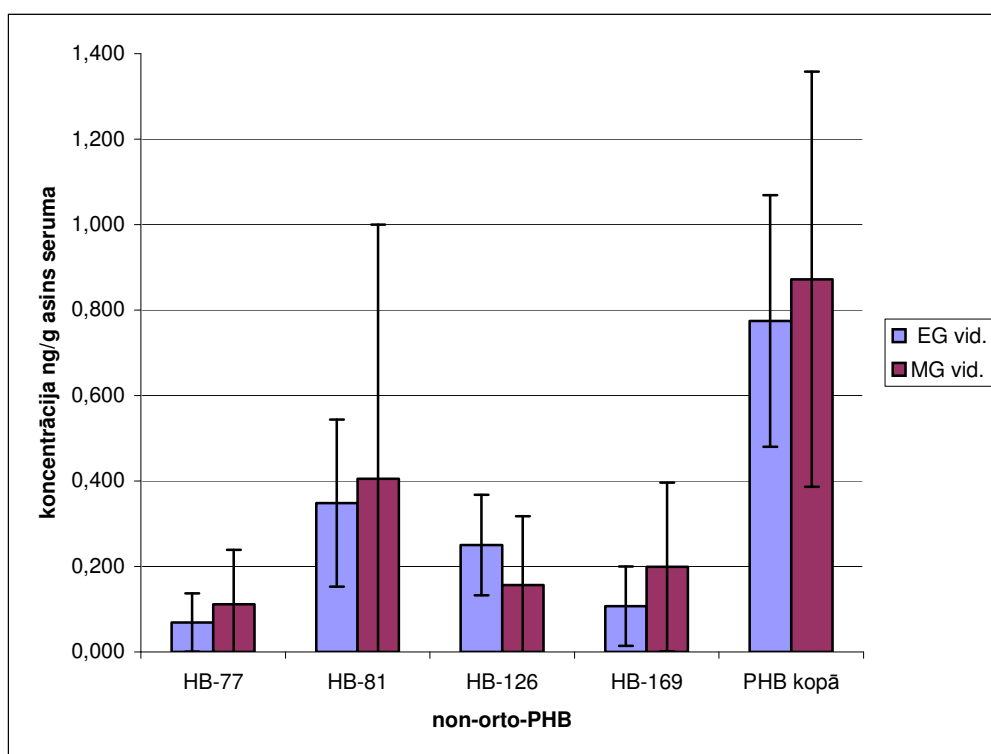
Mono-orto-PHB koncentrācija (ng/g) elektrīku (EG) un metinātāju (MG) asins serumā (n=116)

Paraugs	HB-105	HB-114	HB-118	HB-123	HB-156	HB-157	HB-167	HB-189	PHB, kopā
TEF ^b	0,0001	0,0005	0,0001	0,0001	0,0005	0,0005	0,00001	0,0001	
EG Mediāna	0,275	0,016	0,012	0,007	<0,010 ^a	0,022	<0,004 ^a	<0,005 ^a	0,441
EG vid.	0,303	0,047	0,055	0,039	0,128	0,230	0,144	0,053	1,000
SD	0,216	0,048	0,075	0,053	0,046	0,136	0,137	0,019	0,510
min. konc.	0,043	<0,004 ^a	<0,006 ^a	<0,006 ^a	<0,010 ^a	<0,005 ^a	<0,004 ^a	<0,005 ^a	0,063
maks. konc.	0,871	0,172	0,299	0,206	0,230	0,554	0,457	0,071	1,798
95% TI	0,136 – 0,383	0,004 – 0,029	0,006 – 0,024	<0,006 ^a – 0,018	<0,010 ^a – 0,114	<0,005 ^a – 0,203	<0,004 ^a – 0,017	<0,005 ^a – <0,005 ^a	0,267 – 0,912
IQR (Q ₃ – Q ₁)	0,129 – 0,400	0,004 – 0,036	0,006 – 0,031	<0,006 ^a – 0,024	<0,010 ^a – 0,124	<0,005 ^a – 0,231	<0,004 ^a – 0,058	<0,005 ^a – <0,005 ^a	0,164 – 0,978
EG WHO-TEQ pg/g sērums	0,030	0,023	0,006	0,004	0,064	0,115	0,001	0,005	0,249
MG Mediāna	0,0220	0,026	0,059	0,008	0,039	<0,005 ^a	0,062	<0,005 ^a	0,485
MG vid.	0,130	0,046	0,097	0,094	0,160	0,173	0,131	0,082	0,915
SD	0,283	0,045	0,093	0,126	0,124	0,225	0,131	0,085	0,514
min. konc.	<0,004 ^a	<0,004 ^a	<0,006 ^a	<0,006 ^a	<0,010 ^a	<0,005 ^a	<0,004 ^a	<0,005 ^a	0,026
maks. konc.	2,008	0,309	0,447	0,663	0,584	0,905	0,616	0,387	3,639
95% TI	0,014 – 0,036	0,018 – 0,041	0,047 – 0,075	<0,006 ^a – 0,027	<0,010 ^a – 0,085	<0,005 ^a – 0,006	0,042 – 0,078	<0,005 ^a – <0,005 ^a	0,403 – 0,578
IQR (Q ₃ – Q ₁)	0,004 – 0,078	0,012– 0,060	0,020 – 0,116	<0,006 ^a – 0,070	<0,010 ^a – 0,172	<0,005 ^a – 0,051	0,016 – 0,152	<0,005 ^a – 0,032	0,279 – 0,737
MG WHO-TEQ pg/g sērums	0,013	0,023	0,010	0,009	0,080	0,087	0,001	0,008	0,232
p-vērtība	< 0,0001	0,0993	0,0005	0,3067	0,1543	0,1304	0,0004	0,0104	0,9732

^aZem noteikšanas robežas^bTEF-toksicitātes ekvivalences faktors mono-orto-PHB savienojumiem, pārreķinot uz dioksīniem (*The Air Toxics Hot Spots Program Guidance Manual for Preparation of Health Risk*)

3.6.3. Ne-orto-PHB koncentrācija asins serumā

Informācija par ne-orto-PHB koncentrācijām asins seruma paraugos apkopota 3.17. tabulā un parādīta 3.13. attēlā. Kopējā ne-orto-PHB koncentrācija elektriķu grupā ir 0,775 ng/g asins seruma, bet metinātāju grupā – 0,875 ng/g seruma. Neskatoties uz praktiski vienādām summārām vidējām koncentrācijām summārie toksicitātes ekvivalences faktori (TEQ) ir stipri atšķirīgi. Elektriķu grupā TEQ ir vienāds ar 26,144 pg/g seruma, metinātāju grupā 17,711 pg/g seruma, kam par iemeslu ir augstākās vidējās HB-126 koncentrācijas elektriķu grupā (0,250 ng/g) salīdzinājumā ar metinātāju grupu (0,157 ng/g), lai arī statistiski ticama atšķirība starp grupām dotā savienojuma gadījumā netika konstatēta ($p= 0,4519$). Elektriķu grupā 12 paraugos (48%) netika identificēts neviens ne-orto-PHB, bet metinātāju grupā 2 paraugos (2,2%). Elektriķu grupā HB-77 nav atrasts 13 paraugos (52%), HB-81 – 14 paraugos (56%), HB-126 – 15 paraugos (60%), un HB169 – 17 paraugos (68%). Metinātāju grupā neviens ne-orto-PHB netika noteikts visos paraugos (HB-77 nav atrasts 14 paraugos (15,4%), HB-81 – 65 paraugos (71,4%), HB-126 – 34 paraugos (37,4%), un HB169 – 36 paraugos (39,6%).



3.13. att. Ne-orto-PHB tipa savienojumu masas koncentrācija (γ_{vid} , ng/g seruma) elektriķu (zilā) un metinātāju (brūnā) grupas asins seruma paraugos

Ne-orto-PHB savienojumu koncentrācijas abās grupās svārstās ļoti plašā diapazonā. Statistiski ticama atšķirība ($p < 0,05$) starp grupām konstatēta HB-77, HB-169 un ne-orto-PHB summāri gadījumā.

3.17. tabula

Ne-orto-PHB koncentrācija (ng/g) elektriķu (EG) un metinātāju (MG) asins serumā (n=116)

Paraugs	HB-77	HB-81	HB-126	HB-169	PHB kopā
TEF ^b	0,0001	0,0001	0,1	0,01	
EG Mediāna	<0,005 ^a	<0,010 ^a	<0,010 ^a	<0,008 ^a	<0,010 ^a
EG vid.	0,069	0,348	0,250	0,107	0,775
SD	0,068	0,195	0,118	0,093	0,295
min. konc.	<0,005 ^a	<0,010 ^a	<0,010 ^a	<0,008 ^a	<0,010 ^a
maks. konc.	0,267	0,663	0,472	0,310	1,134
95% TI	<0,005 ^a – 0,038	<0,010 ^a – 0,256	<0,010 ^a – 0,178	<0,008 ^a – 0,007	<0,010 ^a – 0,629
IQR (Q ₃ – Q ₁)	<0,005 ^a – 0,057	<0,010 ^a – 0,3130	<0,010 ^a – 0,197	<0,008 ^a – 0,035	<0,010 ^a – 0,745
EG WHO-TEQ pg/g sērums	0,007	0,035	25,031	1,072	26,144
MG Mediāna	0,053	<0,010 ^a	0,035	0,008	0,266
MG vid.	0,112	0,405	0,157	0,199	0,872
SD	0,127	0,595	0,161	0,197	0,486
min. konc.	<0,005 ^a	<0,010 ^a	<0,010 ^a	<0,008 ^a	<0,010 ^a
maks. konc.	0,697	2,845	0,809	1,007	2,845
95% TI	0,033 – 0,069	<0,010 ^a – <0,010 ^a	0,015 – 0,075	0,008 – 0,089	0,194 – 0,354
IQR (Q ₃ – Q ₁)	0,019 – 0,137	<0,010 ^a – 0,010	<0,010 ^a – 0,137	<0,008 ^a – 0,162	0,111 – 0,557
MG WHO-TEQ pg/g sērums	0,011	0,040	15,669	1,991	17,711
p-vērtība	0,0009	0,1049	0,4519	0,0055	0,0369

^aZem noteikšanas robežas

^bTEF-toksicitātes ekvivalences faktors ne-orto-PHB savienojumiem, pārrēķinot uz dioksīniem (*The Air Toxics Hot Spots Program Guidance Manual for Preparation of Health Risk*)

3.6.4. Pesticīdu koncentrācija asins serumā

Informācija par pesticīdu koncentrācijām asins seruma paraugos apkopota 3.18. tabulā un parādīta 3.14. attēlā. Kopēja pesticīdu koncentrācija elektriķu grupā bija 0,570 ng/g asins seruma, bet metinātāju grupā – 0,705 ng/g seruma. Pilnīgi visos analizējamajos paraugos konstatēta vismaz viena pesticīda klātbūtne. Elektriķu grupā nevienam paraugam netika konstatēta visu sešu pesticīdu klātbūtne, bet metinātāju grupā 17 paraugos (18,7%) identificēti un kvantificēti visi seši pesticīdi. Elektriķu grupā 2,4-DDE nav atrasts 11 paraugos (44%), 4,4-DDE – 16 paraugos (64%), 2,4-DDD – 11 paraugos (44%), 4,4-DDD – 12 paraugos (48%), 2,4-DDT – 2 paraugos (8%) un

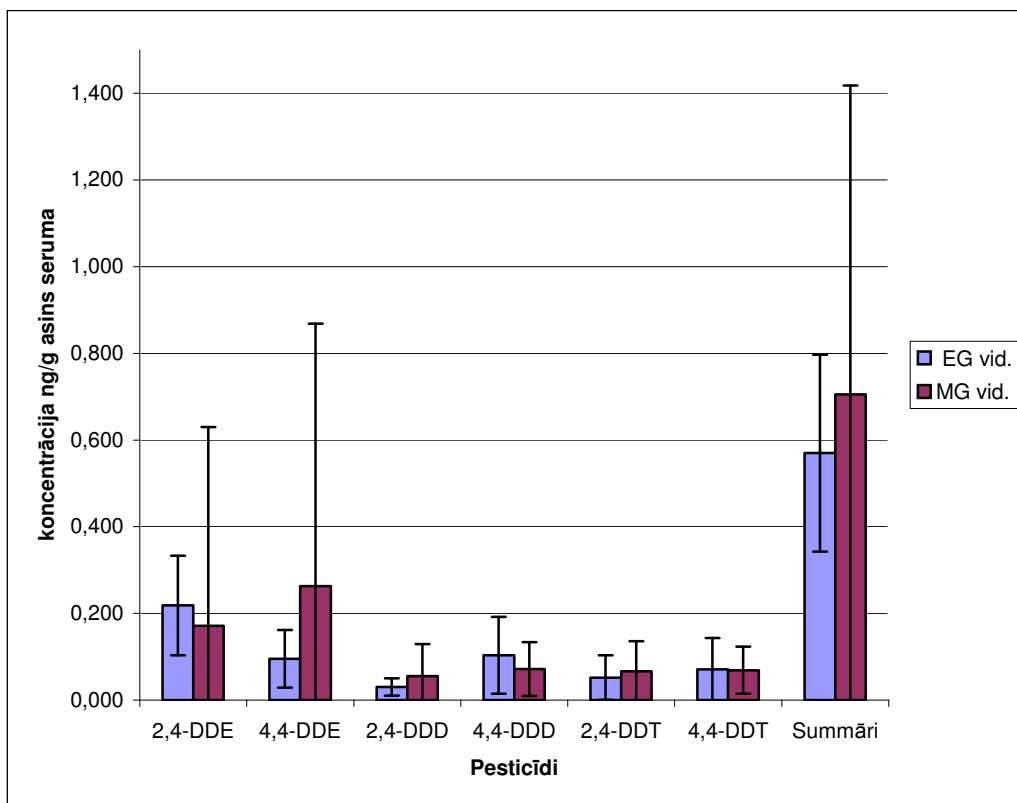
4,4-DDT – 3 paraugos (12%). Metinātāju grupā neviens pesticīds netika noteikts visos paraugos (2,4-DDE nav atrasts 35 paraugos (38,5%), 4,4-DDE – 17 paraugos (18,7%), 2,4-DDD – 34 paraugos (37,4%), 4,4-DDD – 38 paraugos (41,8%), 2,4-DDT – 2 paraugos (2,2%) un 4,4-DDT – 4 paraugos (4,4%). Pesticīdu savienojumu koncentrācijas abās grupās svārstās ļoti plašā diapazonā un statistiski ticama atšķirība starp grupām konstatēta tikai 4,4-DDE gadījumā, kas elektriķu grupas paraugos konstatēts visretāk.

3.18. tabula

Pesticīdu koncentrācija (ng/g) elektriķu (EG) un metinātāju (MG) asins serumā (n=116)

Paraugšs	2,4-DDE	4,4-DDE	2,4-DDD	4,4-DDD	2,4-DDT	4,4-DDT	Summāri
EG Mediāna	0,082	<0,007 ^a	0,010	0,008	0,035	0,034	0,2880
EG vid.	0,218	0,095	0,030	0,103	0,052	0,071	0,570
SD	0,115	0,066	0,020	0,089	0,051	0,073	0,227
min. konc.	<0,005 ^a	<0,007 ^a	<0,009 ^a	<0,008 ^a	<0,009 ^a	<0,006 ^a	0,026
maks. konc.	0,441	0,221	0,078	0,303	0,227	0,258	0,884
95% TI	<0,005 ^a – 0,192	<0,007 ^a – 0,034	<0,009 ^a – 0,023	<0,008 ^a – 0,059	0,020 – 0,049	0,013 – 0,064	0,171 – 0,469
IQR (Q ₃ – Q ₁)	<0,005 ^a – 0,200	<0,007 ^a – 0,050	<0,009 ^a – 0,027	<0,008 ^a – 0,081	0,014 – 0,054	0,011 – 0,086	0,154 – 0,508
MG Mediāna	0,020	0,049	0,011	0,022	0,040	0,049	0,287
MG vid.	0,171	0,263	0,055	0,072	0,066	0,069	0,705
SD	0,459	0,606	0,074	0,062	0,069	0,054	0,713
min. konc.	<0,005 ^a	<0,007 ^a	<0,009 ^a	<0,008 ^a	<0,009 ^a	<0,006 ^a	0,033
maks. konc.	2,829	3,223	0,374	0,315	0,339	0,225	3,652
95% TI	0,005 – 0,0329	0,029 – 0,064	0,009 – 0,016	<0,008 ^a – 0,034	0,032 – 0,053	0,037 – 0,066	0,234 – 0,353
IQR (Q ₃ – Q ₁)	<0,005 ^a – 0,085	0,015 – 0,087	0,009 – 0,032	<0,008 ^a – 0,060	0,025 – 0,079	0,023 – 0,090	0,169 – 0,529
p-vērtība	0,2273	0,0014	0,5878	0,9499	0,1881	0,2294	0,6456

^aZem noteikšanas robežas



3.14. att. Pesticīdu masas koncentrācija (γ_{vid} , ng/g seruma) elektriķu (zilā) un metinātāju (brūnā) grupas asins seruma paraugos

3.6.5. Polibromēto difenilēteru koncentrācija asins serumā

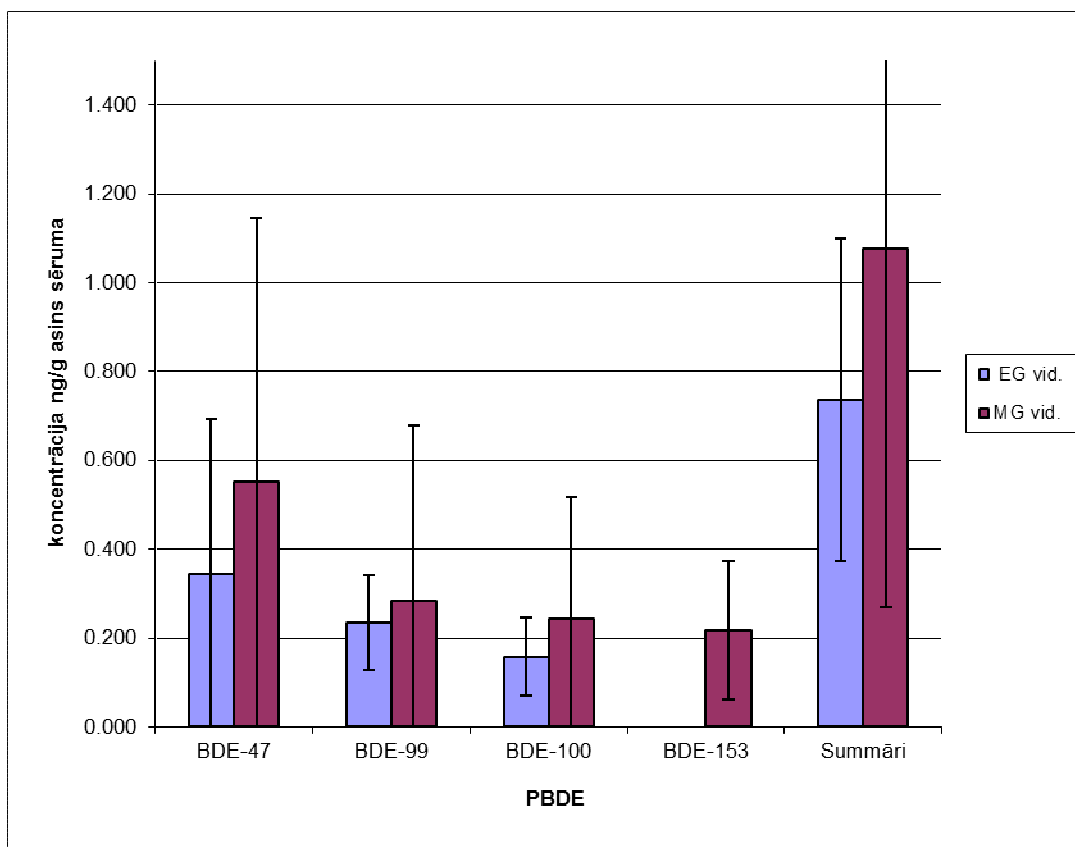
Informācija par PBDE koncentrācijām asins seruma paraugos apkopota 3.19. tabulā un parādīta 3.15. attēlā. Kopēja PBDE koncentrācija elektriķu grupā bija 0,736 ng/g asins seruma, bet metinātāju grupā – 1,077 ng/g seruma. Elektriķu grupā 4 paraugos (16%) netika identificēts neviens no PBDE, bet metinātāju grupā 23 paraugos (25,3%). Elektriķu grupā BDE-47 nav atrasts 7 paraugos (28%), BDE-99 – 11 paraugos (44%), BDE-100 – 23 paraugos (92%) un BDE-153 – netika identificēts nevienā paraugā. Metinātāju grupā BDE-47 nav atrasts 55 paraugos (60,4%), BDE-99 – 35. paraugos (38,5%), BDE-100 – 69. paraugos (75,8%) un BDE-153 – 81 paraugos (89%). PBDE savienojumu koncentrācijas abās grupās svārstās ļoti plašā diapazonā. Statistiski ticama atšķirība ($p < 0,05$) starp grupām atrasta BDE-47 gadījumā, kas elektriķu grupā bija sastopams visbiežāk.

**PBDE koncentrācija (ng/g) elektriķu (EG) un metinātāju (MG) asins serumā
(n=116)**

Paraugs	BDE-47	BDE-99	BDE-100	BDE-153	Summāri
EG Mediāna	0,098	0,082	<0,006 ^a	n ^b	0,314
EG vid.	0,344	0,234	0,158		0,736
SD	0,350	0,107	0,089		0,364
min. konc.	<0,005 ^a	<0,008 ^a	<0,006 ^a		<0,01 ^a
maks. konc.	1,216	0,367	0,221		1,216
95% TI	0,046 – 0,227	<0,008 ^a – 0,249	<0,006 ^a – <0,006 ^a		0,120 – 0,498
IQR (Q ₃ – Q ₁)	0,018 – 0,375	<0,008 ^a – 0,282	<0,006 ^a – <0,006 ^a		0,082 – 0,528
MG Mediāna	<0,005 ^a	0,083	<0,006 ^a		0,192
MG vid.	0,551	0,284	0,242	0,217	1,077
SD	0,594	0,395	0,276	0,156	0,807
min. konc.	<0,005 ^a	<0,008 ^a	<0,006 ^a	<0,009 ^a	<0,01 ^a
maks. konc.	2,316	2,656	0,876	0,595	3,532
95% TI	<0,005 ^a – 0,005	0,022 – 0,145	<0,006 ^a – <0,006 ^a		0,128 – 0,260
IQR (Q ₃ – Q ₁)	<0,005 ^a – 0,180	<0,008 ^a – 0,191	<0,006 ^a – <0,006 ^a		0,010 – 0,477
p-vērtība	0,0154	0,8929	0,1049		0,3193

^aZem noteikšanas robežas

^bNetika noteikts nevienā paraugā



3.15. att. PBDE masas koncentrācija (γ_{vid} , ng/g seruma) elektriķu (zilā) un metinātāju (brūnā) grupas asins seruma paraugos

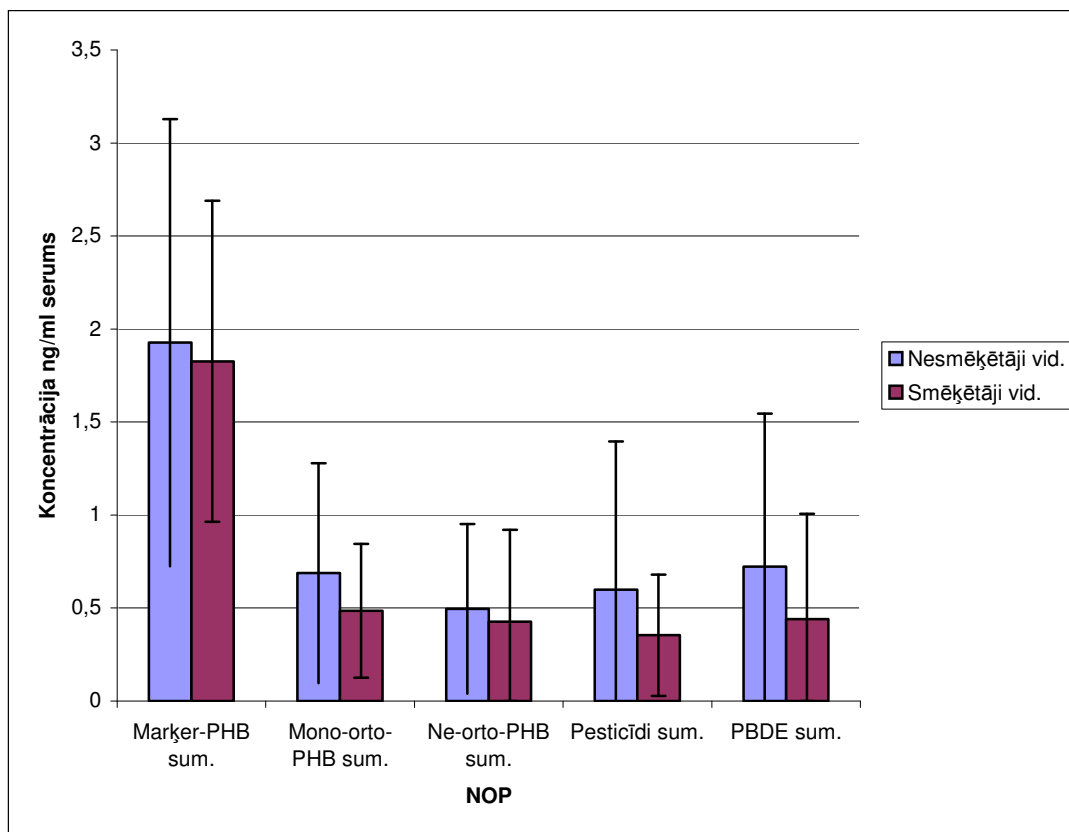
3.6.6. NOP koncentrācijas asins serumā smēķētāju un nesmēķētāju grupās

Informācija par NOP summārām koncentrācijām asins seruma paraugos apkopota 3.20. tabulā un parādīta 3.16. attēlā. No 116 pētījuma dalībniekiem 51 bija smēķētājs, 65 nesmēķētāji un bijušie smēķētāji. Dati par pētāmo grupu vecumu atbilst normālsadalījumam, un tās ir savstarpēji salīdzināmas. Nesmēķētāju grupas vecums bija robežās no 21 līdz 86 gadiem, aritmētiskais vidējais vecums $54,3 \pm 13,1$ gads. Smēķētāju grupas vecums bija robežās no 19 līdz 70 gadiem, aritmētiskais vidējais vecums $44,9 \pm 14,0$ gadi. Izmēķēto cigarešu skaits dienā bija robežās no 1 līdz 30, aritmētiskais vidējais $17,8 \pm 5,3$, mediāna vērtība 20 cigaretes dienā.

Visās analizētajās NOP grupās vidējas summāras koncentrācijas nesmēķētāju grupā bija nedaudz augstākās kā smēķētāju grupā. Sakarā ar to kā vidējās NOP koncentrācijās abās grupās ir tuvas un sakarā ar lielām svārstībām starp atsevišķo paraugu rezultātiem atšķirība nav statistiski ticama ($p > 0,05$).

**NOP summāras koncentrācijas (ng/g) smēķētāju un nesmēķētāju asins serumā
(n=116)**

Paraugs	Marķier-PHB sum.	Mono-orto-PHB sum.	Ne-orto-PHB sum.	Pesticīdi sum.	PBDE sum.
Nesmēķētāji Mediāna	1,748	0,528	0,291	0,349	0,239
Nesmēķētāji vid.	1,927	0,688	0,495	0,598	0,722
SD	1,202	0,591	0,456	0,798	0,824
min. konc.	0,144	0,027	0,020	0,033	<0,010 ^a
maks. konc.	5,706	3,639	2,504	3,652	3,532
95% TI	1,405 – 1,909	0,447 – 0,719	0,178 – 0,461	0,234 – 0,437	0,161 – 0,362
IQR (Q ₃ – Q ₁)	1,003 – 2,225	0,279 – 0,896	0,090 – 0,703	0,177 – 0,590	0,010 – 0,737
Nesmēķētāji WHO-TEQ pg/g sērumš		0,248	19,225		
Smēķētāji Mediāna	1,635	0,403	0,236	0,261	0,177
Smēķētāji vid.	1,826	0,485	0,427	0,354	0,440
SD	0,863	0,360	0,493	0,326	0,566
min. konc.	0,228	0,026		0,026	<0,010 ^a
maks. konc.	4,544	1,655		1,811	2,292
95% TI	1,312 – 1,959	0,299 – 0,570	0,177 – 0,314	0,229 – 0,345	0,111 – 0,261
IQR (Q ₃ – Q ₁)	1,209 – 2,253	0,190 – 0,646	0,013	0,162 – 0,440	0,029 – 0,371
Smēķētāji WHO-TEQ pg/g sērumš		0,225	2,845		
p-vērtība	0,8784	0,0616	0,5403	0,1593	0,3126



3.16. att. NOP summārās masas koncentrācijas (γ_{vid} , ng/g seruma) nesmēķētāju (zilā) un smēķētāju (brūnā) grupas asins seruma paraugos

3.7. Darba vides analīze uz NOP klātbūtni

Lai pārbaudīt darba vietu iespējamo piesārņojumu ar NOP. Tika izvēlēti divi enerģētikas uzņēmumi un trīs biroji. Enerģētikas uzņēmumos notiek jaudīgo elektroietaišu apkalpošana (transformatori, augstas jaudas kondensatori, elektromotori u.t.t). Darba vides paraugi ievākti tādas darba vietās, kur iespējama nodarbināto saskare ar eļļām un citiem PHB saturošiem materiāliem. Lai pilnība novērtēt darba vidi, ievākti gaisa paraugi un darba virsmu nomazgājumi. Informācija par NOP koncentrācijām darba vides paraugos apkopota 3.21. tabulā.

Veicot gaisa paraugu analīzi, PHB klātbūtne konstatēta tikai vienā darba vietā: vienfāžu eļļas transformatoru remontdarbnīcā, kur notiek transformatoru eļļas maiņa. Pārējos gadījumos NOP koncentrācijas bija zem metodes detekcijas līmeņa. Pa sešiem PHB noteica uz transformatoru remontdarbnīcas un metinātāvas darba virsmas, bet remontdarbnīcas telpā un elektrocehā identificēti un kvantificēti pieci PHB. Katra darba vietā noteikts vismaz viens no zemāk hlorētiem marķier-PHB. Visos paraugos konstatēta marķier-PHB (HB-101 un HB-153) klātbūtne.

NOP koncentrācijas enerģētikas uzņēmumu darba vidē

Vieta	Parauga veids	Identificēts NOP	Daudzums	Standartnovirze
Remontdarbnīcas telpa. Veic elektroiekārtu remontu	Gaisa paraugs	Na		
	Virsmas nomazgājums	HB-101	2,3 pg/m ²	0,5
		HB-77	2,1 pg/m ²	0,4
		HB-81	1,4 pg/m ²	0,3
		HB-153	0,9 pg/m ²	0,2
	HB-156	0,2 pg/m ²	0,1	
Vienfāžu eļļas transformatoru remontdarbnīca	Gaisa paraugs	HB-101	550 pg/m ³	110
	Virsmas nomazgājums	HB-101	6,6 pg/m ²	1,3
		HB-77	6,6 pg/m ²	1,3
		HB-81	7,3 pg/m ²	1,5
		HB-153	4,5 pg/m ²	0,9
		HB-156	0,3 pg/m ²	0,1
HB-167	0,3 pg/m ²	0,1		
Elektrocehs, veic elektromotoru un citu elektroietaišu remontu	Gaisa paraugs	Na		
	Virsmas nomazgājums	HB-52	5,6 pg/m ²	1,1
		HB-101	5,0 pg/m ²	1,0
		HB-77	5,6 pg/m ²	1,1
		HB-81	23,5 pg/m ²	4,7
HB-153	2,2 pg/m ²	0,4		
Metināšanas iecirknis (enerģētikas uzņēmums)	Gaisa paraugs	Na		
	Virsmas nomazgājums	HB-28	2,6 pg/m ²	0,5
		HB-52	24,4 pg/m ²	4,9
		HB-101	6,4 pg/m ²	1,3
		HB-77	0,9 pg/m ²	0,2
		HB-81	1,3 pg/m ²	0,3
HB-153	0,4 pg/m ²	0,1		

^aNetika noteikts nevienā paraugā

Lai novērtētu Latvijas biroju darbinieku iespējamo saskari ar NOP darba vietā, veikti trīs Latvijas biroju darba vides novērtējumi. Pilnīgai darba vides novērtēšanai, ievākti gaisa paraugi ar divām metodēm un izdarīti darba virsmu nomazgājumi.

Nevienā no paraugiem, kas ņemti uz aktivētas ogles netika konstatēta kāda PBDE, vai cita NOP klātbūtne. Veicot filtru ekstraktu gāzu hromatogrāfisko analīzi, konstatēta

divu līdz trīs PBDE klātbūtne: BDE-47 (koncentrācijas 0,11 - 0,13 ng/g putekļu), BDE-100 (koncentrācijā 0,03 ng/g putekļu) un BDE-153 (koncentrācijas 0,12 - 0,76 ng/g putekļu). BDE-99 netika konstatēts neviena paraugā. Savukārt vates tamponu ekstraktos visos gadījumos konstatēta visu četru PBDE klātbūtne: BDE-47 (koncentrācijas 0,55 - 6,2 ng/g putekļu), BDE-99 (koncentrācijas 0,46 – 2,8 ng/g putekļu), BDE-100 (koncentrācijas 0,48 – 1,6 ng/g putekļu), BDE-153 (koncentrācijas 29,2 – 37,5 ng/g putekļu).

3.8. Uztura bagātinātāju analīze uz NOP klātbūtni

Pētījuma realizēšanai analizēti pieci dažādi uztura bagātinātāji (zivju eļļas) no dažādiem ražotājiem. Analīze veikta uz divdesmit astoņu NOP klātbūtni. Pētījumā analizētas šādas zivju eļļas:

- firmas *Axellus A/S*, FUTURA Omega 3, Dānija;
- firmas *Pharma Nord ApS*, Bio-Omega-3, Dānija;
- firmas *Axellus A/S*, *Möller's* zivju eļļa tutti-frutti, Norvēģija;
- firmas *Silvanols SIA*, *Silvanols* zivju eļļa, Latvija;
- firmas *Minskinterkaps*, *Eikonols*, Baltkrievija.

Veicot doto paraugu analīzi, nevienā gadījumā netika konstatēta kāda NOP klātbūtne.

4. DISKUSIJA

4.1. Bioloģisko paraugu sagatavošanās metožu rezultātu salīdzinājums

Kā pirmā aprobēta paraugu sagatavošanas metode ar vienkāršu ekstrakciju. Šī metode izvēlēta, jo tā ir relatīvi vienkārša. Ar šo metodi iegūta vidēja atgūstamība ir 23,9% no teorētiski iespējama. Var secināt, ka iegūtā atgūstamība ir visai zema un nav piemērota kvantitatīvo analīžu veikšanai. Līdz ar to attīstīt šīs metodes tehniku nebija lietderīgi, jo salīdzinājumā ar citām tā dot vissliktākos rezultātus, ir darbietilpīgākā un tiek patērēts liels šķīdinātāju daudzums.

Kā nākošā bija aprobēta paraugu sagatavošanas metode ar cietās fāzes ekstrakcijas metodi, lietojot par šķīdinātāju metanolu. Šās metodes priekšrocība ir tā, ka tiek lietotas rūpnieciski ražotas hromatogrāfiskas kolonnas un iekārtas, kas ļauj nodrošināt labu atkārtojamību starp paralēliem paraugiem. Ekstrakcijai nepieciešamo šķīdinātāju daudzumi arī ir krietni mazāki. Analīzes veikšanai tiek patērēti tikai 5 ml bioloģiskā parauga, kas ļauj paātrināt un vienkāršot paraugu savākšanu. Kā negatīvu faktoru var minēt to, ka operatoram jābūt sevišķi uzmanīgam, jo pat nelieli zudumi var radīt nopietnu kļūdu. Īpaša uzmanībair jāpievērš trauku tīrībai.

Šī metode dod labākus rezultātus. PHB – 174 vidēja atgūstamības pakāpe bija 70,9% no teorētiski iespējamā, kas ir gandrīz trīs reizes vairāk nekā iepriekšējā metodē. Iespējams, ka vēl labāku atgūstamību varētu panākt, ja piena paraugu kopā ar metanolu pirms ekstrahēšanas homogenizētu ultraskaņas vannā, kā tas ir norādīts literatūrā (*Kočan u.c., 1994*). Diemžēl vienkārša sakratīšana nedeva pietiekami labus rezultātus un analīts pēc laika noslāņojās.

Kā pēdējā pārbaudīta paraugu sagatavošanas metode ar cietās fāzes ekstrakciju, lietojot par šķīdinātāju izopropanolu. Šis šķīdinātājs izvēlēts neraugoties uz to, ka metode ar tā lietošanu literatūrā nebija atrasta tāpēc, ka tas ir mazāk kaitīgs cilvēka veselībai, ir viegli pieejams un nenaslāņojas ar piena paraugu pat bez apstrādes ar ultraskaņu. Kā var redzēt 3.3. tabulā, šim variantam ir vislabākā atgūstamība – 87,5%.

No iegūtajiem rezultātiem var secināt, ka bioloģisko paraugu sagatavošanai turpmākai gāzu hromatografiskajai analīzei laboratorijas apstākļos, vislabāk piemērota paraugu sagatavošanas metode ar cietās fāzes ekstrakciju, lietojot par šķīdinātāju izopropanolu, jo tai ir vislielākā PHB – 174 atgūstamības pakāpe – 87,5%. Šī metode ir vienkāršāka, mazāk darbietilpīga un tiek patērēts mazāks šķīdinātāja daudzums,

salīdzinājumā ar paraugu sagatavošanas metodi, ar vienkāršo ekstrakciju. Nav mazsvarīgi arī tas, ka šajā metodē tiek lietots cilvēku veselībai mazāk kaitīgs šķīdinātājs.

4.2. Piena paraugu rezultātu izvērtējums

Balstoties uz māmiņu aptaujas rezultātiem var secināt, ka Olaines un kontroles grupas ir savstarpēji salīdzināmas un tas raksturojošie rādītāji būtiski neatšķiras. Kopumā pētījumā piedalījās 30 māmiņas - 15 Olaines grupā un 15 kontroles grupā.

Marķer –PHB klātbūtne paraugos norāda, ka šie savienojumi ir uzņemti organismā. Veicot iegūto rezultātu statistisko apstrādi, konstatēts, ka marķier-PHB grupas savienojumu gadījumā visiem savienojumiem augstākas vidējās koncentrācijas bija Olaines grupā. Iespējams neliela respondentu skaita un rezultātu plašu oscilāciju no parauga uz paraugu dēļ nevienā marķier-PHB gadījumā nav konstatēta statistiski ticama atšķirība starp grupām.

Pēc PVO datiem marķier- PHB 6 savienojumu summārā koncentrācija Centrāleiropā ir robežās no 200 līdz 400 ng/g ($\mu\text{g}/\text{kg}$) piena tauku (Tuomisto u.c., 2011). Pētījumā noteikta summārā šo savienojumu koncentrācija pienā abās grupās bija šādas: Olaines grupai – $2,28 \pm 1,26$ ng/g (ml) piena, bet kontroles grupai – $1,69 \pm 1,14$ ng/g (ml) piena. Pārrēķinot mūsu rezultātus, iegūstam, ka Olaines grupā marķier- PHB summārā koncentrācija varētu būt 114 ng/g piena tauku, bet kontroles grupai 84,5 ng/g piena tauku. Salīdzinot iegūtos rezultātus ar citu valstu datiem, var konstatēt, ka Latvijā visi PHB rādītāji ir tādā pašā līmenī kā vidēji Eiropā, turklāt tie atbilst zemākiem Eiropas rādītājiem (3.7. attēls).

Atsevišķi apskatītas dioksīnlīdzīgo PHB grupas (mono-orto un ne-orto) savienojumu klātbūtne paraugos. Šie savienojumi savas uzbūves dēļ ir līdzīgi dioksīniem, un to iespējamo ietekmi uz veselību pieņemts novērtēt ar toksicitātes ekvivalentu (TEQ), ko nosaka pēc toksicitātes faktoriem (TEF) katram atsevišķam savienojumam. Summārais toksicitātes ekvivalents (TEQ) izsaka potenciālu toksiskumu savienojumam un ir viens no galvenajiem parametriem, veicot veselības riska novērtēšanu. Ar tā palīdzību individuālas vielas (dioksīnus, dioksīniem līdzīgus PHB un Furānus) pārrēķina uz toksiskāku un vairāk pētīto dioksīnu – 2,3,7,8-tetrahlorodibenzodioksīnu (*The Air Toxics Hot Spots Program Guidance Manual for Preparation of Health Risk*, 2012; WHO, 1998).

Mono-orto-PHB savienojumu grupai statistiski ticama atšķirība ($p < 0,05$) konstatēta HB-105 un mono-orto-PHB summārai koncentrācijai. Tāpat tuvu statistiski ticamai atšķirībai grupu starpība bija HB-118 ($p = 0,0649$) un HB-157 ($p = 0,0712$) gadījumos. Arī šīs PHB grupas gadījumā augstākas vidējas koncentrācijas konstatētas Olaines grupā, izņemot HB-123, kura augstākās koncentrācijas konstatētas kontroles grupas paraugos. Līdz ar to summārais toksicitātes ekvivalents (TEQ), Olaines grupā (0,428 pg/ml piena) bija augstāks nekā kontroles grupā (0,174 pg/ml piena).

Ne-orto-PHB, tāpat kā marķier-PHB, neviena savienojuma gadījuma nebija konstatēta statistiski ticama atšķirība starp grupām ($p > 0,05$). Šo savienojumu gadījumā Olaines grupā augstākas koncentrācijas konstatētas HB-81, HB-169 un ne-orto-PHB summārai koncentrācijai, savukārt kontroles grupā augstākās koncentrācijas bija HB-77 un HB-126. Sakara ar to, ka HB-126 ir vistoksiskākais PHB, tad arī summārais toksicitātes ekvivalents (TEQ) kontroles grupā (9,569 pg/ml piena) bija augstāks nekā Olaines (7,730 pg/ml piena) grupā, bet atšķirība starp grupām, nav statistiski ticama ($p = 0,8519$).

Pasaules Veselības organizācija ir definējusi, ka summārais nosacīti nekaitīgais TEQ mātes pienā ir 15 pg/g (*WHO*, 1998). Mūsu pētījumā summārais TEQ Olaines grupā bija 8,158 pg/g un kontroles grupā 9,743 pg/g, kas ir mazāk kā PVO rekomendētais līmenis.

Līdzīgos pētījumos, kas veikti no 2002. līdz 2004. gadam, tika iegūti šādi rezultāti:

- Somijā (Helsinki) – 9 pg/g;
- Vācija (Berlīne) – 11 pg/g;
- Norvēģija (pilsētu iedzīvotāji) – 7 pg/g;
- Slovākija (pilsētu iedzīvotāji) – 9 pg/g (*Baže u.c.*, 2007).

No tā var secināt, ka Latvijas māmiņu piena piesārņojums ar PHB un toksiskums atbilst Eiropas vidējam līmenim, ka nepastāv paaugstināts jaundzimušo veselības risks salīdzinājumā ar citām Eiropas valstīm.

Galvenais NOP avots organismā ir pārtika, līdz pat 90% no visiem NOP vairākumā valstu tiek uzņemti ar uzturu (zivju eļļa, piens, treknas zivis). Pārējie uzņemšanas ceļi ir piesārņots ūdens, gaiss un ādas kontakts, nenozīmīgi apstākļi. Treknos uztura produktus iesaka aizstāt ar mazāk trekniem – liesu sieru un augu eļļām, kas atbilst veselīgākiem ēšanas paradumiem. Spānijas zinātnieki atklājuši, ka nav iespējams noteikt cik ilgā laikā ar pārtiku tikuši uzņemti PHB, tādēļ var teikt, ka PHB koncentrāciju pienā var ietekmēt arī ķermeņa uzbūve, vielmaiņa un individuālās absorbcijas spējas. Tādā veidā iespējams

pieļaut kļūdu, mērot uzņemšanu ar pārtiku, jo, iespējams, tas ir tikai jaucējfaktors (*Chikuni u.c., 1997; POPs in the Baltic, 2001; Soechitram u.c., 2003; Weiss u.c., 2003; Polder u.c., 2009*). PHB daudzums mātes pienā var būt atkarīgs no gadalaika. Vasarā PHB līmenis mātes pienā ir augstāks. Tas izskaidrojams ar to, ka vasarā sievietes cenšas zaudēt svaru straujāk, līdz ar to arī tauku saturs organismā samazinās straujāk nekā ziemā (*Soechitram u.c., 2003*). Mūsu pētījumā nav izdevies atrast korelāciju starp treknās pārtikas lietošanas biežumu un PHB koncentrāciju pienā (3.5. attēls). Tas izskaidrojams ar nelielu dalībnieku skaitu un augstu rezultātu izkliedi starp mātēm.

Mūsu pētījumā kā piena donores tika izvēlētas tikai pirmdzemdētājas, jo pirmais bērns saņem vislielākās PHB koncentrācijas, jo pirmdzemdētājām mātes pienā PHB koncentrācijas ir lielākas nekā vairāku bērnu mātēm (*POPs in the Baltic, 2001; Polder u.c., 2009*).

Abu grupu māmiņu antropoloģiskie rādītāji bija ļoti līdzīgi (vidējais vecums, vidējais garums), bet vidējais svars Olaines māmiņām bija par 6 – 7 kg lielāks nekā kontroles grupas māmiņām. Mūsu pētījumā svarīgākais māmiņu antropoloģiskais faktors bija svara pieaugums grūtniecības laikā, jo vienīgi ar to PHB līmeņi statistiski ticami ($p = 0,01$) korelē ($R^2=0,4403$) (3.6. attēls). Līdzīgās sakarības atrod arī citu darbu autori, piemēram, Vācijā tiek īpaši rekomendēts strauji nesamazināt svaru tūlīt pēc dzemdībām, jo, barojot bērnu ar krūti, izdalās papildus tauki, nododot mazulim lielākas PHB koncentrācijas nekā citkārt (*Schlaud u.c., 1995*).

Mūsu pētījumā netika atrasta korelācija starp bērna dzimšanas svaru un PHB koncentrāciju pienā. Tas izskaidrojams ar nelielu pētījuma dalībnieku skaitu. Bet, piemēram, Vācijas un Zviedrijas pētnieki konstatēja, ka PHB eksponētiem bērniem ir mazāks dzimšanas svars nekā neeksponētiem (*POPs in the Baltic, 2001*).

Salīdzinot abas grupas, var redzēt, ka PBDE kontroles grupā sastopami daudz retāk. Līdz ar to kopēja PBDE koncentrācija Olaines grupai (0,069 ng/ml piena) bija augstāka nekā kontroles grupai (0,0313). Tas pats redzams, ja salīdzina atsevišķu PBDE pārstāvju vidējās, minimālās un maksimālās koncentrācijas. Pēc rezultātiem var secināt, ka cilvēki, kas dzīvo urbanizēta vidē, ir vairāk pakļauti PBDE iedarbībai nekā lauku rajonu iedzīvotāji. Arī Norvēģijas pētījumā konstatēta sakarība starp dzīves vietu un PBDE līmeni mātes pienā (*Thomsen u.c., 2010*). Tāpat kā citos Eiropas pētījumos, arī mūsu visaugstākās koncentrācijās konstatēts BDE-47 (*Jaraczewska u.c., 2010; Lignell u.c., 2010; Thomsen u.c., 2010*). Veicot mūsu pētījumā iegūto rezultātu pārrēķinu uz tauku daudzumu, konstatējām, ka Olaines grupas vidējā summārā PBDE koncentrācija bija

3,45 ng/g tauku, bet kontroles grupas – 1,57 ng/g tauku. Salīdzinot iegūtos rezultātus ar citu valstu datiem, redzam, ka Latvijā PBDE rādītāji ir tādā pašā līmeņi kā vidēji Eiropā, turklāt, tie kontroles grupas rezultāti atbilst zemākiem Eiropas rādītājiem (3.8. attēls).

Balstoties uz veiktā pētījuma datiem un salīdzinot iegūtos rezultātus ar literatūras datiem var secināt, ka Latvijas māšu piens pēc visiem aplūkotiem NOP atbilst Eiropas un pasaules vidējiem zemākajiem līmeņiem un rezultātā bērniem nepastāv paaugstināts veselības risks salīdzinot ar citām valstīm.

4.3. Asins seruma paraugu rezultātu izvērtējums

Riska grupai – metālapstrādes un jaudīgu elektroietaišu apkalpē nodarbinātiem organismā tika konstatēta NOP klātbūtne. Līdzīgi kā mūsu pētījumā, arī citu pētījumu autori norāda, ka NOP koncentrācijas asins serumā svārstās plašā diapazonā. Pēc literatūras datiem, galvenais NOP iekļūšanas veids organismā ir ar pārtikas produktiem, it īpaši ar augstu tauku saturu (*Meneses u.c., 1999; Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2000; Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004; Schecter u.c., 2010; Frederiksen u.c., 2010*). Mūsu pētījumā uztura paradumi būtiski neatšķīrās: viens pētījuma dalībnieks bija veģetārietis, bet tas būtiski neietekmēja rezultātus, visi pārējie dalībnieki lietoja jauktu uzturu un līdz ar to var secināt, ka ēšanas paradumi nav būtisks jaucējfaktors.

Literatūrā ir minēti vairāki reprezentatīvi pētījumi, kas aptver lielu respondentu skaitu un veikti vairāku gadu garumā. Piemēram, ASV pētījums, kurā ir apkopota informācija par PHB līmeņiem ASV iedzīvotājiem, no 45 publicētiem pētījumiem ar kopējo respondentu skaitu – 16914, kas veikti 41 gada laikā no 1963 līdz 2003 (*Hopf u.c., 2009*). Šajā pētījumā konstatēts, ka PHB kopējā koncentrācija asins serumā ar laiku samazinās. Tas saistīts ar to, ka no 20. gs. 70. gadiem ASV sāka samazināt PHB izmantošanu. Līdz ar to, lai neiegūtu paaugstinātus references lielumus, vidējo koncentrāciju iegūšanai izmantoti pētījumi, sākot no 2000. gada un jaunāki. Kopumā vidējais lielums iegūts no astoņpadsmit pētījumiem. Vidējā iegūtā koncentrācija ASV pētījumā bija vienāda ar $3,76 \pm 3,19$ ppb (ng/g), bet mūsu pētījumā – elektriķu grupā $3,86 \pm 3,22$ ng/g un metinātāju grupa – $4,069 \pm 3,10$ ng/g. Tātad mūsu iegūtie rezultāti ir salīdzināmi ar vidējiem ASV populācijas PHB līmeņiem.

Kā rāda pētījumu rezultāti, PHB koncentrācija asinīs ir atkarīga no respondenta vecuma. Piemēram, pētījumā ko veica *Jackson (2010)*, summārās PHB koncentrācijas

māšu asins serumā (n = 44) bija 4,18 ng/g, bet 24 mēnešu veciem bērniem (N = 17) – 0,88 ng/g seruma. Mums neizdevās konstatēt korelāciju starp NOP līmeņiem asins serumā un respondentu vecumu vai darba stāžu.

Visi seši nosakāmie marķier-PHB konstatēti tikai vienā elektriķu grupas paraugā, bet metinātāju grupā – 41 paraugam (45%). Statistiski ticama atšķirība starp grupām konstatēta HB-28, HB-138, HB-153 un HB-180 gadījumā.

Elektriķu grupas paraugos augstākās koncentrācijas atrastas zemāk hlorētiem marķier-PHB, savukārt augstāk hlorētiem augstākās koncentrācijas bija metinātāju grupā. Summa no vidējām HB-28, HB-52 un HB-101 koncentrācijām bija augstāka elektriķu grupā un bija vienāda ar 1,604 ng/g seruma, bet metinātāju grupā – 1,187 ng/g seruma. Augstākas doto vielu koncentrācijas asins serumā var liecināt par to, ka darba vieta ir piesārņota ar PHB, vai darbiniekiem ir saskare ar PHB saturošām vielām un produktiem (*Broding u.c., 2008; Broding u.c., 2007; Liebl u.c., 2004*).

Kopējais toksicitātes ekvivalences faktors (TEQ) no mono-orto un ne-orto polihlorētiem bifeniliem elektriķu grupā bija 26,39 pg/g seruma, bet metinātāju grupā 17,94 pg/g seruma. Statistiski ticama atšķirība ($p < 0,05$) šo grupu savienojumos konstatēta HB-105, HB-118, HB-167, HB-189, HB-77, HB-169 un ne-orto-PHB summai. Tas norāda, ka elektriķu grupas asinīs statistiski ticami dioksīniem līdzīgo PHB ir vairāk nekā metinātāju grupā.

Salīdzinot mūsu iegūtos rezultātus ar citu valstu pētījumiem, var secināt, ka tie ir augstāki. Tā, piemēram, Zviedrijas pētījumā, kur analizētas grūtnieču asinis (n = 325) TEQ bija 3,21 pg/g (*Glynn u.c., 2007*). Līdzīgus rezultātus ieguva Apvienotās Karalistes pētnieki (*Thomas u.c., 2006*). Veicot asins seruma analīzi 154 brīvprātīgiem uz halogēnorganiskiem savienojumiem, viņi konstatēja, ka TEQ bija 3,70 ng/g. Augstākus rezultātus ieguva pētnieki no Taivānas (*Lung u.c., 2005*). Viņi analizēja asins seruma paraugus cilvēkiem, kuri 1979.gadā bija lietojuši pārtikā ar PHB piesārņotu eļļu (n = 414), un bērniem (n = 21), kas bija dzimuši pēc negadījuma. Vidēja TEQ vērtība bērnu grupā bija $32,0 \pm 29$ pg/g, bet pieaugušo grupā vidējais TEQ bija 84 ± 10 pg/g. Augstāku TEQ metinātāju un elektriķu grupā salīdzinājumā ar Zviedrijas un Apvienotās Karalistes pētījumu rezultātiem var izskaidrot ar to, ka šajos pētījumos serumā analizēti tikai mono-orto PHB. Ja salīdzina rezultātus tikai pēc mono-orto-PHB, kas mūsu pētījumā bija 0,249 pg/g elektriķu grupā un 0,232 pg/g metinātāju grupā, tad Latvijas metinātāji un elektriķi nav pakļauti lielākam veselības apdraudējuma riskam no dioksīniem līdzīgiem PHB kā iepriekš minēto pētījumu dalībnieki.

Pēc literatūras datiem ir zināms, ka lielāko DDX koncentrācijas daļu veido p, p'-DDE (Walizewski u.c., 1999; Tomass u.c., 2006; Glynn u.c., 2007; Draper u.c., 2007). Mūsu pētījumā elektriķu grupā tas tika konstatēts 0,095 ng/g seruma un metinātāju grupā 0,263 ng/g koncentrācijā. Veicot mūsu iegūto rezultātu salīdzināšanu ar citu valstu pētījumiem, var secināt, ka gan p, p'-DDE gan kopēja kopējā DDT koncentrācijas mūsu pētījumā bija zemāka. Piemēram, Verakruzas, Meksika iedzīvotāju asins serumā p, p'-DDE koncentrācija bija $14,5 \pm 28,0$ ng/g seruma, bet kopējā DDT – $16,4 \pm 30,8$ ng/ml (Walizewski u.c., 1999), bet ASV pētījumā p, p'-DDE koncentrācijas oscilēja diapazonā no 0,17 līdz 8,9 ng/ml sēruma (Draper u.c., 2007). Mazākas DDT koncentrācijas Latvijas darbinieku asins serumā var izskaidrot ar mazāku doto vielu izmantošanu Latvijā.

Polibromētie difenilēteri PBDE ir salīdzinoši jauna NOP problēma Latvijā. Literatūras dati norāda, ka PBDE koncentrācija cilvēku un citu dzīvo organismu biovidēs ar laiku palielinās (Noren un Meironyte, 2000; She u.c., 2002; Toms u.c., 2006). Iemesls tam ir plašs produktu patēriņš, kas satur šos savienojumus. Tāpat kā citu NOP gadījumā, arī PBDE koncentrācijas mūsu pētījumā svārstās plašās robežās: no koncentrācijas, kas ir zem metodes noteikšanas līmeņa, līdz 1,216 ng/g seruma elektriķu un 3,532 ng/g seruma metinātāju grupā. Līdzīga situācija bija novērojama arī citos pētījumos. Piemēram, Austrālijas pētījumā koncentrācija svārstījās no 6,4 ng/g tauku līdz 80,0 ng/g tauku, bet Nīderlandes pētījumā – no 0,010 ng/g sēruma līdz 1,012 ng/g serumā (Toms u.c., 2006; Peters, 2004). Austrālijas pētījumā analizēti 85 apvienoti paraugi no 8132 respondentiem. Rezultāti sniegti ng/g tauku, bet tos ir iespējams pārrēķināt uz ng/g seruma, jo bija norādīta informācija par vidējo tauku saturu paraugos. Vidējās kopējās PBDE koncentrācijas elektriķu grupā bija 0,736 ng/g seruma un 1,077 ng/g seruma metinātāju grupā, un tās ir augstākas koncentrācijas, ja salīdzina ar Austrālijas pētījumu, kur pieaugušajiem (grupas vecums > 16 gadi) 2002/ 2003. gadā summāra PBDE koncentrācija bija – 0,083 ng/g seruma, bet 2004/2005 gadā – 0,100 ng/g seruma. Bet, salīdzinot ar Kalifornijas grūtniecēm, kuru seruma PBDE summāra koncentrācija bija 1,4 un 1,9 ng/ml seruma, tad mūsu veiktajā pētījumā PBDE koncentrācija bija zemākā (Toms u.c., 2006; Draper u.c., 2007). Līdzīgi kā citos pētījumos visbiežāk identificēts un lielākās koncentrācijās bija tetra BDE-47 (Sjodin u.c., 1999; Tomass u.c., 2006; Draper u.c., 2007). Mūsu pētījumā tā vidējais koncentrācijas bija 0,344 ng/g seruma elektriķu grupā un 0,551 ng/g metinātāju grupā, bet Austrālijas pētījumā – 0,027 ng/g seruma.

Viens no svarīgākiem faktoriem, kas var ietekmēt cilvēku veselības stāvokli ir smēķēšana. Mums neizdevās atrast sakarības starp smēķēšanas paradumiem un NOP līmeņiem nodarbināto asins serumā. Neviena NOP gadījumā netika konstatēta statistiski ticama atšķirība starp grupām ($p > 0,05$).

4.4. Darba vides paraugu rezultātu izvērtējums

Pētījuma rezultāti rāda, ka NOP ir atrodami dažādās darba vidēs. Pētījumā tika apsekoti trīs biroji un divi enerģētikas uzņēmumi un visos gadījumos tika konstatēta NOP klātbūtne.

Veicot darba vides novērtējumu uz NOP klātbūtni aprobētas trīs paraugu savākšanas tehnikas:

- gaisā esošu NOP tvaiku savākšana uz aktivētas ogles;
- gaisa esošo putekļu savākšana uz filtriem;
- veicot darba virsmas nomazgājumus ar medicīniskās vates tamponiem.

Pēc analīžu rezultātiem var secināt, ka tvaiku savākšana ir visneefektīvākā tehnika, jo aktivētās ogles paraugos netika konstatēta neviena NOP klātbūtne. Vislabākos rezultātus deva virsmas nomazgājumi. Pēc šīs metodes savāktajos paraugos konstatējām vislielākos NOP daudzumus un skaitu vienā paraugā.

Visos apsekotajos birojos konstatēta PBDE klātbūtne gan gaisā esošos putekļos, gan virsmas nomazgājumos. Pēc tā var secināt, ka Latvijas birojos lietotā tehnika satur PBDE un nodarbinātie ir pakļauti šo vielu iedarbības riskam.

Veicot darba vides analīzi uz NOP klātbūtni enerģētikas uzņēmumos, visās darbavietās konstatēta PHB klātbūtne. Pamatā identificēti marķier-PHB. Visās darbavietās konstatēta HB-101 un HB-153 klātbūtne. Turklāt konstatēts, ka šie savienojumi ir atrodami ne tikai darba vietās, kur notiek energoiekārtu apkalpošana un remonts, bet arī metinātavā. Tātad šie savienojumi izplātas pa visu uzņēmuma teritoriju, un pastāv risks, ka visi uzņēmuma darbinieki lielākā vai mazākā mērā ir pakļauti doto savienojumu iedarbībai.

Apkopojot darba vides analīzes rezultātus, var secināt, ka NOP ir aktuālā problēma un darba vide var ietekmēt to līmeni nodarbināto organismā.

4.5. Zivju eļļas paraugu rezultātu izvērtējums

Zivju eļļa var būt būtisks organisma piesārņojuma avots ar NOP (*Meneses u.c.*, 1999; *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, 2000; *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, 2004; *Schechter u.c.*, 2010; *Frederiksen u.c.*, 2010). Ārsti bieži rekomendē šīs pārtikas piedevas grūtniecēm un citiem pacientiem.

Pētījuma realizācijai pārbaudītas piecas dažādas Latvijas aptiekās nopērkamas zivju eļļas, kas paredzētas dažāda vecuma cilvēkiem un pārstāv dažādas cenu grupas. Nevienā analizētājā paraugā netika konstatēta kāda no 28 analizētām NOP. Var secināt, ka Latvijas aptiekās nopērkamās zivju eļļas tiek kvalitatīvi attīrītas no NOP ražošanas procesā un nerada veselības risku to lietotājiem.

SECINĀJUMI

1. Bioloģisko paraugu attīrīšanas metode ar cietās fāzes ekstrakciju ar izopropanolu kā šķīdinātāju un izvēlētie gāzu hromatogrāfiskie parametri ļauj veikt vides un bioloģisko paraugu kvalitatīvu un kvantitatīvu analīzi uz NOP klātbūtni (tiek nodrošināta pietiekama metodes selektivitāte un jutība).
2. Izvēlētas mērķa un kontroles grupas ir reprezentatīvas, savstarpēji salīdzināmas un dod priekšstatu par NOP izraisīto veselības risku apsekotajās grupās.
3. Māmiņu svara pieaugums grūtniecības laikā korelē ar PHB līmeņiem pienā ($R^2=0,4403$), lai arī nav izdevies atrast PHB korelāciju ar treknās pārtikas lietošanas biežumu. Noteiktie NOP līmeņi māmiņu, elektriķu un metinātāju biovidēs atbilst Eiropas un pasaules vidējiem līmeņiem.
5. Nodarbināto bioloģiskajos paraugos atrastie NOP apstiprina identificēto savienojumu iespējamo klātbūtni darba vidē.
6. Zivju eļļa (pārtikas piedeva) nav būtisks NOP uzņemšanas avots.
7. Izvirzītā hipotēze par nepietiekamu NOP līmeņu izpēti populācijā un piemērotas metodes lietošanu dažāda tipa bioloģisko paraugu analīzei ir apstiprināta.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Polybrominated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers. 2004.
2. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Polychlorinated biphenyls (PCBs). 2000.
3. Allsopp M., Bea E., Santilo D., Johnston P. POPS in the Baltic. A review of Persistent organic pollutants (POP's) in the Baltic Sea. Greenpeace 2001.
4. Angulo R., Martinez P., Jordan M.L. PCB congeners transferred by human milk, with an estimate of their daily intake. *Food Chem. Toxicol.* 37 (1999), 1081-1088.
5. Apene I., Roska A., Kļaviņš M. Valsts vides dienestā projekta „Stokholmas konvencijas par noturīgajiem organiskajiem piesārņotājiem nacionālā ieviešanas plāna izpilde”. Seminārs, Rīga, Latvija, Novembris, 2005.
6. Baķe M.A., Linnika Ž., Sudmalis P., Kočan A., Jursa S., Piķe A., Ruce M. Assessment of the exposure of breast milk to persistent organic pollutants in Latvia. *Int. J. Hyg. Environ.—Health* 201 (2007), 483-489.
7. Barbalace R.C. The Chemistry of Polychlorinated Biphenyls. *EnvironmentalChemistry.com*. 2003. [atsauce 15.04.2012]. Pieejams Internētā: <http://EnvironmentalChemistry.com/yogi/chemistry/pcb.html>.
8. Baron M.G., Galbrait H., Beltman D. Comparative reproductive and developmental toxicology of PCBs in birds. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Pharmacology, Toxicology and Endocrinology* (1995), 1-14.
9. Betts K.S. Rapidly rising PBDE levels in North America. *Environ Sci Technol.* 36(3) (2002), 50A-52A.
10. Bianco G., Novario G., Bochicchio D., Anzilotta G., Cataldi T.R.I., Palma A. Poly-chlorinated biphenyls in contaminated soil samples evaluated by GC-ECD with dual-column and GC-HRMS. *Chemosphere* 73 (2008), 104-112
11. Birnbaum, L. S., & Staskal, D. F. Brominated Flame Retardants: Cause for Concern. *Environmental Health Perspectives* 112(1), (2004), 9-17.
12. Borghesi N., Corsolini S., Leonards P., Brandsma S., de Boer J., Focardi S. Polybrominated diphenyl ether contamination levels in fish from the Antarctic and the Mediterranean Sea. *Chemosphere* 5 (2009), 693-698. 9
13. Branchi I., Capone F., Alleva E., Costa L.G. Polybrominated Diphenyl Ethers: Neurobehavioral Effects Following Developmental Exposure. *NeuroToxicology* 3 (2003), 449-462.
14. Broding H.C., Schettgen T., Göen T., Angerer J., Drexler H. Development and verification of a toxicokinetic model of polychlorinated biphenyl elimination in persons working in a contaminated building. *Chemosphere* 68 (2007), 1427-1434.
15. Broding H.C., Schettgen T., Hillert A., Angerer J., Göen T., Drexler H. Subjective complaints in persons under chronic low-dose exposure to lower polychlorinated biphenyls (PCBs). *Int. J. Hyg. Environ. Health* 211 (2008), 648-657.
16. Carlsen E., Giwercman A., Keiding N., Skakkebaek N. Evidence for decreasing quality of semen during past 50 years. *Br. Med. J.* 305 (1992), 609-613.
17. Chikuni O., Nhachi CF., Nyazema NZ., Polder A., Nafstad I., Skaare JU., Assesment to enviromental pollution by PCBs, DDT and it`s metabolites using human milk of mothers Zimbabwe. *Sci Total Environ.* 199 (1997), 183-90.
18. Compendium Method TO-10A. Determination Of Pesticides And Polychlorinated Biphenyls In Ambient Air Using Low Volume Polyurethane Foam (PUF) Sampling Followed By Gas Chromatographic/Multi-Detector Detection (GC/MD). Center for

- Environmental Research Information Office of Research and Development
U.S. Consonni D., Pesatori A.C., Zocchetti C., Sindaco R., Cavalieri D'Oro L., Rubagotti M., Bertazzi P.A. Mortality in a Population Exposed to Dioxin after the Seveso, Italy, Accident in 1976: 25 Years of Follow-Up. *Am. J. Epidemiol.* 167 (7) (2008), 847-858.
20. Dehmelt H. Polychlorinated biphenyl's by gas chromatography. US EPA Method 8082, 0, 1996.
 21. Dich J., Wiklund K. The use of phenoxy acid herbicides in Sweden. *Chemosphere* 18 (1989), 391-394.
 22. Dionex Corporation. Selective Extraction of PCBs from Fish Tissue. Application Note 327; Sunnyvale, CA.
 23. Draper, W.M., Liang, J., Fowler, M., Kharrazi, M., Flessel, F.P., Perera S.K. 2007. Testing for Persistent Organic Pollutants in Banked Maternal Serum Specimens. In: Krieger, R.I., Nancy Ragsdale, N., Seiber, J.N. Assessing Exposures and Reducing Risks to People from the Use of Pesticides. *ACS Symposium Series*, Vol. 951, Chapter 4, pp 49-69.
 24. Environmental Protection Agency. EPA's Agency-wide Multimedia Persistent, Bioaccumulative, and Toxic Pollutants Initiative (1999). [atsauce 15.04.2012]. Pieejams Internetā: <http://www.epa.gov/pbt/pubs/accomp99.htm>.
 25. Faroon O., Keith L., Smith-Simon C., and De Rosa C. Polychlorinated Biphenyls: Human Health Aspect. World Health Organization 2003.
 26. Fernie K.J., Bortolotti G.R., Smits J.E., Wilson J., Drouillard K.G., Bird D.M. Changes in egg composition of American kestrels exposed to dietary polychlorinated biphenyls. *J. Toxicol Environ Health A.* 4 (2000), 291-303.
 27. Fernlöf G., Gadhasson I., Pödra K., Darnerud P.O., Thuvander A. Lack of effects of some individual polybrominated diphenyl ether (PBDE) and polychlorinated biphenyl (PCB) congeners on human lymphocyte functions in vitro. *Toxicology Letters* 7 (1997), 189-197.
 28. Fisher D.J., Rouse T.O. Field Determination of PCB in Transformer oil CLOR-N-OIL™ Kit. Dexil Chemical Corporation, Hamden, Connecticut.
 29. Fredericksen M., Thomsen C., Froshaug M., Vorkamp K., Thomsen M., Becher G., Knudsen L.E. Polybrominated diphenyl ethers in paired samples of maternal and umbilical cord blood plasma and associations with house dust in a Danish cohort. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 213 (2010): 233-242.
 30. Frederiksen M., Vorkamp K., Mathiesen L., Mose T., Knudsen L.E. Placental transfer of the polybrominated diphenyl ethers BDE-47, BDE-99 and BDE-209 in a human placenta perfusion system: an experimental study. *Environmental Health* 5 (2010), 9-32.
 31. Frederiksen M., Vorkamp K., Thomsen M., Knudsen L.E. Human internal and external exposure to PBDEs – A review of levels and sources. *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 212 (2009), 109-134.
 32. Gladen B., Monaghan S., Lukyanova E., Hulchiy O., Shkyryak-Nyzhnyuk Z., Sericano J., Little R. Organochlorines in Breast Milk from Two Cities in Ukraine. *Environmental Health Perspectives* (1999), 459-462.
 33. Glynn, A., Aune, M., Darnerud, P.O., Bjerselius, R., Becker, W., Lignell, S. Determinants of serum concentrations of organochlorine compounds in Swedish pregnant women: a cross-sectional study. *Environmental Health*, (2007), 6:2
 34. Gómez M.E., Sanchez J.F., Cardona A.M., Pioquinto J.F., Torres P., Sanchez D., Camargo L.M., Castañeda R.A., Villamizar R.H., Cremades L.V. Health and Working Conditions in Carpenter's Workshops in Armenia (Colombia). *Industrial Health.* 48 (2010), 222-230.

35. Grafton A., Lee D., Libero D., Miller J., Rapko K. Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Fish Roe. *The Journal of Young Investigators* 14 (2005).
36. Grimvall A., Rylander L., Nilsson-Ehle P., Nilsson U., Stromberg U., Hagnmar L., Ostman C. Monitoring of polychlorinated biphenyls in human blood plasma: methodological developments and influence of age, lactation and fish consumption. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 49 (1997), 329 – 336.
37. Guvenius, M.D., Aronsson, A., Ekman-Ordeberg, G., Bergman, A., Noren, K., 2003. Human prenatal and postnatal exposure to polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, polychlorobiphenyls and pentachlorophenol. *Environ Health Perspect* 111, 1235-1241.
38. Hakk H., Letcher R.J. Metabolism in the toxicokinetics and fate of brominated flame retardants—a review. *Environment International* 29 (2003), 801– 828
39. Hooper K., McDonald T.A. The PBDEs: An Emerging Environmental Challenge and Another Reason for Breast-Milk Monitoring Programs. *Environ Health Perspect* 108 (2000), 387-392.
40. Hopf N.B., Ruder A.M., Succop P. Background levels of polychlorinated biphenyls in the U.S. population. *Science of the Total Environment* 407 (2009), 6109-6119.
41. Ito, N., Nagasaki, H. Histopathologic studies on liver tumorigenesis induced in mice by technical polychlorinated biphenyls and its promoting effect on liver tumors induced by benzene hexachloride. *J. Natl. Cancer Inst.* 51 (1973), 1637–1646.
42. Jackson, L.W., Lynch, C.D., Kostyniak, P.J., McGuinness, B.M., Louis, G.M., 2010. Prenatal and postnatal exposure to polychlorinated biphenyls and child size at 24 months of age. *Reprod. Toxicol.*, 25-31.
43. Jaraczewska K., Lulek J., Covasi A., Voorspols S., Kaluba-Skotarczak A., Drews K., Schepens P. Distribution of polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides and polybrominated diphenyl ethers in human umbilical cord serum, maternal serum and milk from Wielkopolska region, Poland. *Sci Total Environ*, 372 (2006), 20-31.
44. Jmydlová J., Krupcik J., Korytan P., Sandra P. On the use of computer assisted resolution of non-separable peaks in a congener specific polybrominated diphenyl ether capillary gas chromatographic analysis. *Journal of Chromatography A.* (2007), 95-104.
45. Johnson B., Hicks H., Cibulas W., Faroon O., Ashizawa A., De Rosa C., Cogliano V., Clark M. Public Health Implications of Exposure to Polychlorinated Biphenyls (PCBs). Agency for Toxic Substances and Disease Registry 1999.
46. Kegley S.E., Wise L.J. Pesticides in Fruits and Vegetables. 1998, 114.
47. Kemmlein S., Hahn O., Jann O. Emissions of organophosphate and brominated flame retardants from selected consumer products and building materiāls. *Atmospheric Environment* (2003), Volume: 37, Issue: 39-40, Pages: 5485-5493.
48. Kim H.J., Rossotti M.A., AHN K.C., González-Sapienza G.G., Gee S.J., Musker R., Hammock B.D. Development of a noncompetitive phage anti-immunocomplex assay for brominated diphenyl ether 47. *Analytical Biochemistry* 1 (2010), 38-46.
49. Kļaviņš M., Roska A. Toksiskās vielas vidē. – Rīga : LU, 1998.-66-71 lpp.
50. Kļaviņš M., Sprinģe G. Vides piesārņojums. Vide un ilgtspējīga attīstība. M. Kļaviņa un J. Zaļokšņa redakcijā. Rīga: Latvijas universitāte, 2010. – 87. – 106. lpp.
51. Kočan A., Petrik J., Drobna B., Chovancova J. Levels of PCBs and Some Organochlorine Pesticides in the Human Population of Selected Areas of the Slovak Republic. *Chemosphere* 29 (1994), 9 – 11.
52. Lagalante A.F., Oswald T.D., Calvosa F.C. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) levels in dust from previously owned automobiles at United States dealerships. *Environment International* 3 (2009), 539.-544. 7

53. Latvijas Republikas Vides ministrija, I. Balode. Nacionālais ieviešanas plāns par noturīgajiem organiskajiem piesārņotājiem 2005.-2020. gadam. 2005.
54. Latvijas vides investīciju fonds. http://www.lvif.gov.lv/?object_id=18771&l=1
55. Legaspi J., Zenc C. Occupational health aspects of pesticides. Occupational Medicine Editor C. Zenc. – Third edition. – St. Louis; Baltimore; Boston; Chicago; London; Toronto: Mosby, (1994), 617–660.
56. Liebl, B., Schettgen, T., Kerschler, G., Broding, H.C., Angerer, J., Drexler, H., Otto, A., Evidence for increased internal exposure to lower chlorinated polychlorinated biphenyls (PCB) in pupils attending a contaminated school. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 207 (2004), 315-324.
57. Lignell S., Aune M., Darnerud P.O., Cnattingius S., Glynn A. Persistent organochlorine and organobromine compounds in mother's milk from Sweden 1996–2006: Compound-specific temporal trends. *Environmental Research*, 109, (2009), 760-767.
58. Liguts V. Toksikoloģijas rokasgrāmata. Rīga: Nacionālais medicīnas apgāds, 2008, 1070.
59. Loober A. R. High performance Liquid Chromatography (HPLC). A Users Guide. Lexington: University of Kentucky 2003.
60. Lung S.-C.C., Guo Y.-L.L., Chang H.-Y. Serum concentrations and profiles of polychlorinated biphenyls in Taiwan Yu-cheng victims twenty years after the incident. *Environmental Pollution* 136 (2005), 71-79.
61. LVĢMA, Cakars I. Pārskats par polihlorēto bifēnīlus (PHB) un polihlorterfenīlus (PHT) saturošu iekārtu uzskaiti Latvijā. 2008.
62. Mariottini M., Corsi I., Della Torre C., Caruso T., Bianchini A., Nesi I., Focardi S. Biomonitoring of polybrominated diphenyl ether (PBDE) pollution: A field study. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology* 1 (2008), – 80-86. 8
63. Meneses M., Wingfors H., Schuhmacher M., Domingo J.L., Lindström G., B.v. Bavel. Polybrominated diphenyl ethers detected in human adipose tissue from Spain. *Chemosphere* 13 (1999), 2271-2278.
64. Method 8082. Polychlorinated biphenyls (PCBs) by gas chromatography. 1996. [atsauce 17.02.2012] Pieejams internetā: www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/8082.pdf
65. Montory M. and Barra R. Preliminary data on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in farmed fish tissues (*Salmo salar*) and fish feed in Southern Chile. *Chemosphere* 8 (2006), 1252-1260. 10
66. Nagasaki, H., Tomii, S., Mega, T., Marugami, M., Ito, N. Hepatocarcinogenicity of polychlorinated biphenyls in mice. *GANN* 63 (1972), 805.
67. Naval Facilities Engineering Service Center. Rapid sediment Characterization of PCBs with ELISA. Port Hueneme, California 2001. [atsauce 17.02.2012.]. Pieejams Internetā: http://costperformance.org/monitoring/pdf/elisa_2.pdf .
68. Noren, K. and Meironyte, D.,. Certain organochlorine and organobromine contaminants in Swedish human milk in perspective of past 20-30 years. *Chemosphere* 40, (2000), 1111-1123.
69. Oliver B.G., Baxter R.M., Lee H.B. Polihlorinated biphenyls, in analyses of trace organic in aquatic environment. CRC Press, Inc., Boca Ration, USA, Florida, (1989), 31-68.
70. Olsson M., Reutergardh L. DDT and PCB Pollution Trends in the Swedish Aquatic Environment. *Ambio* (1986), 103 – 109.
71. Paula L., Arhipova I. Neparametriskās metodes. SPSS datorprogramma. Jelgava: LKC, 2002. PCB and Organic Chlorine Screening in Transformer Oil, Soil, Water and Surface

Wipes [tiešsaiste]. [atsauce 17.02.2012.]. Pieejams Internetā:
http://www.geneq.com/catalog/en/12000_pcb-chloride-analyzer.htm

73. Peters, R.J.B. Man-Made Chemicals in Human Blood. TNO Environment, Energy and Process Innovation, 2004.
74. Polder A., Skaare J.U., Skjerve E., Løken K.B., Eggesbø M. Levels of chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls in Norwegian breast milk (2002–2006), and factors that may predict the level of contamination. *Science of the Total Environment* 407 (2009), 4584–4590.
75. POPs in the Baltic. A review of Persistent Organic Pollutants (POP's) in the Baltic Sea. 2001. [atsauce 17.02.2012.]. Pieejams Internetā:
<http://archive.greenpeace.org/toxics/reports/popsbaltic.pdf>.
76. Rasčevska M., Kristapsone S. Statistika psiholoģijas pētījumos. Rīga: Izglītības soli, 2000. Roberta C. Barbalace. The Chemistry of Polychlorinated Biphenyls. EnvironmentalChemistry.com. Sept 2003. [atsauce 15.02.2012]. Pieejams Internetā:
<http://EnvironmentalChemistry.com/yogi/chemistry/pcb.html>.
78. Rosenstock L., Cullen M.R., Brodtkin C.A., Redlich C.A. 31. Textbook of Clinical Occupational and Environmental Medicine. Second edition. Philadelphia; Edinburgh; London; New York; St. Louis – Sydney; Toronto: Elsevier Saunders, 2005. – P.1338.
79. Ross G. The public health implications of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 59 (2004) 275–291.
80. Rozenberga V. Kaitīgas vielas gaisā. *Druva*, 2005, 10, 21.
81. Safe S., Bandiera S., Sawyer T., Robertson L., Safe L., Parkinson A., Thomas P.E., Ryan D.E., Reik L.M., Levin W., Denomme M.A., Fujita T. PCBs: structure–function relationships and mechanism of action. *Environ Health Perspect* 60 (1985), 47–56.
82. Schecter A., Haffner D., Colacino J., Patel K., Pöpke O., Opel M., Birnbaum L. Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) and Hexabromocyclodecane (HBCD) in Composite U.S. Food Samples. *Environ Health Perspect* 3 (2010), 357–362.
83. Schlaud M., Seidler A., Salje A., Behrendt W., Schwartz F.W., Ende M., Knoll A., Grugel C. Organochlorine residues in human breast milk: analysis through a sentinel practice network. *Epidemiol Community Health* 49 (1995), 17–21
84. Schmidt, Charles. PBDEs in breast milk: levels higher in United States than in Europe - Science Selections. *Environmental Health Perspectives* 2003.
85. Schreiber T., Gassmann K., Götz C., Hübenthal U., Moors M., Krause G. Polybrominated Diphenyl Ethers Induce Developmental Neurotoxicity in a Human in Vitro Model: Evidence for Endocrine Disruption. *Environ Health Perspect* 118 (2010), 572–578.
86. She, J., Peteras, M., Winkler, J., Visita, P., McKinney, M., Kopec, D., 2002. PBDEs in the San Francisco Bay Area: measurements in harbor seal blubber and human breast adipose tissue. *Chemosphere* 46, 697–707.
87. Sjödin, A., Hagmar, L., Klasson-Wehler, E., Kronholm-Diab, K., Jakobsson, E., Bergman, A., 1999. Flame retardant exposure: polybrominated diphenyl ethers in blood from Swedish workers. *Environ Health Perspect* 107(8), 643–648.
88. Soechitram S.D., S.M. Chan, E.A. S Nelson, A. Brouwer, P. J.J Sauer, Comparison of dioxin and PCB concentrations in human breast milk samples from Hong Kong and the Netherlands. *Food Additives and Contaminants*, 20 (2003), 65–69.
89. Stapleton H.M., Dodder N.G., Kucklick J.R., Reddy M., Christopher, Schantz M.M., Becker P.R., Gulland, Frances, Porter B. J., Wise S. A. Determination of HBCD, PBDEs and MeO-BDEs in California sea lions (*Zalophus californianus*) stranded between 1993 and 2003. *Marine Pollution Bulletin* 52 (2006): 522–531.

90. Starptautiskais Standarts. Screening Test Method for Polychlorinated Biphenyls in Transformer Oil. Method 9079. 1996, December.
91. Stiffler, L., Reporter P.I. PBDEs: They are everywhere, they accumulate and they spread. The Seattle Post Intelligentser, 2007.
92. Talsness C.E. Overview of toxicological aspects of polybrominated diphenyl ethers: A flame-retardant additive in several consumer products. Environmental Research 2 (2008), 158-167.
93. Teclechiel D., Sundström M., March G. Synthesis of polybrominated diphenyl ethers via symmetrical tetra- and hexabrominated diphenyliodonium salts. Chemosphere 3 (2009), 421-427.
94. Teibe U. Bioloģiskā statistika. Rīga: LU akadēmiskais apgāds, 2007.
95. Teibe U., Berķis U. Varbūtības teorijas un matemātiskās statistikas elementi medicīnas studentiem. Rīga: AML/RSU, 2001.
96. The Air Toxics Hot Spots Program Guidance Manual for Preparation of Health Risk Assessments. August 2003. Appendix E, Toxicity Equivalency Factors for Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins Dibenzofurans And Polychlorinated Biphenyls. [atsauce 15.02.2012]. Pieejams Internetā: http://oehha.ca.gov/air/hot_spots/pdf/HRAguidefinal.pdf.
97. The Centre for Australian Weather and Climate Research. Persistent Organic Pollutants and Metals. 2010.
98. Thomas, G.O., Wilkinson, M., Hodson, S., Jones, K.C. Organohalogen chemicals in human blood from the United Kingdom. Environmental pollution 141 (2006), 30-41.
99. Thomasen C., Lundanes E., Becher G. Brominated flame retardants in plasma samples from three different occupational groups in Norway. Journal of Environmental Monitoring 2001: 3(4):366-70.
100. Thomsen C., Haug L.S., Leknes H., Lundanes E., Becher G., Lindstrom G. Comparing electron ionization high-resolution and electron capture low-resolution mass spectrometric determination of polybrominated diphenyl ethers in plasma, serum and milk. Chemosphere 5 (2002), 641-648.
101. Thomsen C., Stigum H., Frøshaug M., Broadwell S.L., Beshler G., Eggesbø M. Determinants of brominated flame retardants in breast milk from a large scale Norwegian study. Environ. Int., 36 (2010), 68-74.
102. Toms, L., Harden, H., Holson, P., Pöpke, O., Jake, J., Müller, R., Müller, J., 2006. Assessment of the concentrations of polybrominated diphenyl ether flame retardants in the Australian population: levels in blood. National Research Centre for Environmental Toxicology.
103. Tuomisto J., Vartiainen T., Tuomisto J.T. Synopsis on Dioxins and PCBs. National Institute for Health and Welfare, Finland, 2011.
104. United Nations 1999. Guidelines for the Identification of PCBs and Materials Containing PCBs, First issue, UNEP Chemicals, 1999. Pieejams internetā: <http://www.chem.unep.ch/Publications/pdf/GuidIdPCB.pdf>
105. United nations. Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its second meeting. Hexabromobiphenyl Risk Profile. (UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.3). Ženēva, 2006.
106. Valsts vides dienests. Vadlīnijas polihlorēto bifēnīlu apzināšanai Latvijā. – Rīga, 2005.- 6-23 lpp.
107. Valters K., Olsson A., Asplund L., Bergman Ā. Polychlorinated biphenyls and some pesticides in perch (*Perca fluviatilis*) from inland waters of Latvia. Chemosphere 38 (1999), 2053 – 2064.

108. Veselības inspekcija. Noturīgu organisku piesārņotāju ietekme uz cilvēka veselību [tiešsaite]. [atsauce 14.02.2012.]. Pieejams Internētā: <http://www.vi.gov.lv/lv/vides-veseliba/vides-drosiba/vides-riska-faktori/noturigu-organisku-piesarnotaju-ietekme-uz-cilveka-veselibu> .
109. Walizewski, S.M., Aguire, A.A., Benitez, A., Infanzon, R.M., Infanzon, R., 1999. Organochlorine pesticide residues in human blood serum of inhabitants of Veracruz, Mexico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 62, 397-402.
110. Weiss J., Pāpke O., Bignert A., Jensen S., Greyerz E., Agostioni C., Besana R., Riva R., Giovannini M. Concentrations of dioxins and other organochlorines (PCBs, DDTs, HCHs) in human milk from Seveso, Milan and a Lombardian rural area in Italy: a study performed 25 years after the heavy dioxin exposure in Seveso. *Acta Paediatr* 92 (2003), 467 – 472.
111. WHO, 2000. Interlaboratory Quality Assessment of Levels of PCBs, PCDDs and PCDFs, in Human milk and Blood Plasma. Fourth Round of WHO-coordinated study. WHO, Copenhagen.
112. WHO. Assessment of the health risk of dioxins: re-evaluation of the Tolerable Daily Intake (TDI). WHO Consultation, Geneva, 1998.
113. WHO. Interlaboratory Quality Assessment of Levels of PCBs, PCDDs and PCDFs, in Human milk and Blood Plasma. Fourth Round of WHO-coordinated study. WHO, Copenhagen 2000.
114. Yoshimura T. Yusho in Japan. *Industrial Health* 41 (2003), 139-148.

AR DISERTĀCIJAS TĒMU SAISTĪTO PUBLIKĀCIJU SARAKSTS

Zinātniskie raksti:

1. M.Baķe, Ž.Linņika, P.Sudmalis, A. Kočan, S. Jursa, A.Piķe, M. Ruce. The assessment of the exposure of breast milk to persistent organic pollutants in Latvia. Int.J.Hyg. Environ. Health, 2007, 210/3-4, 485-491.
2. P.Sudmalis. Dažādu polihlorēto bifenīlu noteikšanas metožu salīdzinājums: problēmas saistība ar PHB noteikšanu bioloģiskajās matricās. RSU Zinātnisko Rakstu krājums 2010, 353-359lpp.
3. Мартинсоне Ж., Спруджа Д., Баке М., Лакиша С., Сейле А., Судмалис П., Шведов Ю., Зеллане М. Характеристика качества воздуха в офисных помещениях и его воздействие на самочувствие работающих // Медицина труда и промышленная экология. Москва.- 2011.- № 3.- стр.27-31.

Tēzes kongresiem un konferencēm:

1. P.Sudmalis, M.Baķe, Ž.Linņika, M.Rūce, A.Piķe. Detection of persistent organic pollutants in biosamples. 2006, EcoBalt 2006, 39-40.
2. M.Ā.Baķe, I.Mārtiņšone, N.Rusakova, R.Antoneviča, P.Sudmalis, A.Silova, L.Lārmane, J.Švedovs, D.Sprudža, A.Šķesters. Ķīmisko vielu iedarbības stress metālapstrādē un enerģētikas sektorā nodarbinātiem. RSU Zinātniskās konferences tēzes.- Rīga, 2008, 92.
3. Sudmalis P., Bake M.A. //Polihlorēto bifenīlu noteikšana bioloģiskajās matricās: metožu salīdzinājums. RSU Zinātniskās konferences tēzes.- Rīga, 2008., lpp.67.
4. P.Sudmalis, M.Baķe. Iekštelpu piesārņojuma novērtējums pēc kopētāja radīto putekļu adsorbēto organisko vielu sastāva. RSU Zinātniskās konferences tēzes.- Rīga, 2010., lpp.141.
5. P.Sudmalis, M.Baķe. Polihlorēto bifenīlu līmeņi asins sērūmā Latvijas uzņēmumos nodarbinātiem elektriķiem un metinātājiem. RSU Zinātniskās konferences tēzes.- Rīga, 2010., lpp.70.
6. Sudmalis P., Bake MA., Martinsone Z., Pike A. Detection of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenylethers in blood serum of electricians and welders in Latvia. 2010, Eighth International Symposium on Biological Monitoring in Occupational and Environmental Health (ISBM 2010), lpp. 69.
7. P.Sudmalis, M.Ā.Baķe, Ž.Martinsone, A.Seile, S.Lakiša, M.Zellāne. Dažādu gaistošo savienojumu identifikācija biroju gaisā un to sorbcija putekļos. Seminārs Biroju tehniskā aprīkojuma radītā iekštelpu piesārņojuma noteikšana un tā iespējamās ietekmes uz organismu novērtējums, Rīga, 2010, lpp. 31- 36.
8. P.Sudmalis, M.Baķe. Pesticīdu noteikšana bīstamo ķīmisko atkritumu glabātuves gaisā. RSU zinātniskā konference 2011., lpp.78.

9. P.Sudmalis, M.Baķe. Polibromēto difenilēteru noteikšana ofisu gaisā un putekļos. RSU zinātniskā konference 2011., lpp.79.
10. P.Sudmalis, M.Baķe, S.Lakisa. Determination of pesticides in the air of chemical waste site. Airmon 2011, Loena, Norvēģija, lpp.17.
11. P.Sudmalis, M.Ā.Baķe. Polibromēto difenilēteru līmeņi asins serumā Latvijas uzņēmumos nodarbinātiem elektriķiem un metinātājiem. RSU zinātniskā konference 2012., lpp.110.
12. I.Mārtiņšone, P.Sudmalis, M.Baķe. Metālu un organisko piesārņotāju noteikšana Latvijā iegūtā bišu maizē. RSU zinātniskā konference 2012., lpp.120.
13. P.Sudmalis, M.Baķe, J.Rotbergs. Persistent organic pollutants in blood serum of electricians and welders in Latvia. International conference on Occupational health and Safety: From policies to practice, Rīga, 6-7 decembris, 2012.

PIELIKUMI