

Pāvels Sudmalis

NOTURĪGO ORGANISKO  
PIESĀRŅOTĀJU NOTEIKŠANAS  
IESPĒJAS BIOVIDĒS  
UN VIDES PARAUGOS

Promocijas darba  
kopsavilkums

Specialitāte – farmācija

Apakšnodaļa – farmācijas ķīmija

Rīga, 2013

Promocijas darbs izstrādāts: Rīgas Stradiņa universitātes (RSU)  
Higiēnas un arodslimību laboratorijā un Farmācijas ķīmijas katedrā.

Darba zinātniskie vadītāji:

*Dr. chem.*, asociētais profesors **Juris Rotbergs**,  
RSU Farmācijas ķīmijas katedra

*Dr. med.*, docente **Mārīte Ārija Baķe**,  
RSU Higiēnas un arodslimību laboratorija

Oficiālie recenzenti:

*Dr. pharm.*, asociētā profesore **Maija Dambrova** (RSU)

*Dr. chem.*, asociētā profesore **Silvija Renita Pastare**,  
Latvijas Universitāte, Ķīmijas fakultāte

*Dr. chem.*, profesore **Piia Tint**,  
Tallinas Tehniskā universitāte

Promocijas darba aizstāvēšana notiks 2013. gada 24. janvārī plkst.14.00  
Rīgas Stradiņa universitātes Farmācijas promocijas padomes atklātā sēdē  
Rīgā, Dzirciema ielā 16, Hipokrāta auditorijā.

Ar promocijas darbu var iepazīties RSU bibliotēkā un RSU mājas lapā:  
[www.rsu.lv](http://www.rsu.lv)

Promocijas darbs veikts ar Eiropas sociālā fonda projekta “Atbalsts  
doktorantiem studiju programmas apguvei un zinātniskā grāda ieguvei  
Rīgas Stradiņa universitātē” finansiālu atbalstu



Promocijas padomes sekretāre:

*Dr. pharm.*, asociētā profesore **Anna Vītola**

## SATURS

|   |    |
|---|----|
| <b>Ievads</b> .....   | 4  |
| <b>1. Materiāli un metodes</b> .....  | 8  |
| 1.1. Analizējamie paraugi .....   | 8  |
| 1.2. Nosakāmie savienojumi .....  | 8  |
| 1.3. Paraugu sagatavošana .....   | 9  |
| 1.3.1. Bioloģisko paraugu sagatavošanas metode, lietojot<br>vienkāršo ekstrakciju .....                                   | 9  |
| 1.3.2. Bioloģisko paraugu sagatavošanas metode, lietojot<br>cietās fāzes ekstrakciju .....                                | 10 |
| 1.3.3. Vides paraugu sagatavošana gāzu hromatogrāfiskajai<br>analīzei .....   | 11 |
| 1.4. Datu iegūšana un statistiskā analīze .....   | 12 |
| <b>2. Rezultāti</b> .....   | 13 |
| 2.1. Paraugu sagatavošana .....   | 13 |
| 2.2. Noturīgo organisko piesārņotāju identificēšana, kvantificēšana<br>paraugos un metodes kvalitātes nodrošinājums ..... | 14 |
| 2.3. Piena analīzes rezultāti uz NOP klātbūtni .....  | 15 |
| 2.3.1. NOP koncentrācijas piena paraugos salīdzinājums .....  | 17 |
| 2.4. Asins seruma analīzes rezultāti uz NOP klātbūtni .....   | 20 |
| 2.5. Darba vides analīze uz NOP klātbūtni .....   | 23 |
| 2.6. Uztura bagātinātāju analīze uz NOP klātbūtni .....   | 25 |
| <b>3. Diskusija</b> .....   | 26 |
| 3.1. Bioloģisko paraugu sagatavošanās metožu rezultātu<br>salīdzinājums .....   | 26 |
| 3.2. Piena paraugu rezultātu izvērtējums .....  | 27 |
| 3.3. Asins seruma paraugu rezultātu izvērtējums .....   | 31 |
| 3.4. Darba vides paraugu rezultātu izvērtējums .....  | 35 |
| 3.5. Zivju eļļas paraugu rezultātu izvērtējums .....  | 36 |
| <b>Secinājumi</b> .....   | 37 |
| Izmantotā literatūra .....  | 38 |
| Ar disertācijas tēmu saistīto publikāciju saraksts .....  | 42 |

## 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 bifēnili (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 izlietas 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 Kņavas 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**

Apkopot un izanalizēt informāciju par NOP līmeņiem dažādās vidēs un, to ietekmi uz cilvēka organismu, kā arī noteikšanas metodēm.

Identificēt un adaptēt piemērotu zinātniski pamatotu gāzu hromatogrāfisku metodi NOP kvalitatīvai un kvantitatīvai noteikšanai bioloģiskās matricās un vidē.

Apzināt iespējamai NOP ietekmei pakļautos darbiniekus un jaunās māmiņas, veikt viņu anketēšanu, lai noskaidrotu subjektīvo veselības stāvokli.

Savākt biomateriālu, saņemot dalībnieku piekrišanu līdzdalībai pētījumā, un noteikt NOP koncentrācijas.

Noteikt sakarību starp piesārņojošo vielu koncentrācijām biovidēs un anketēšanās rezultātiem.

Veikt darba vides novērtējumu uz NOP klātbūtni un salīdzināt iegūtos datus ar bioloģisko paraugu analīzes rezultātiem.

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. MATERIĀLI UN METODES**

### **1.1. 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.

### **1.2. Nosakāmie savienojumi**

Visiem paraugiem tika noteikta 28 noturīgo organisko piesārņotāju klātbūtne.

Lai objektīvi novērtētu paraugu piesārņojumu ar polihlorētiem bifeniliem, 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; HB-126; HB-169).

Paraugos noteikti četri liesmas slāpētāju grupas savienojumi: BDE-47, BDE-99, BDE-100 un BDE-153, un seši pesticīdi: o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDT, p,p'-DDT.

### **1.3. 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.

#### **1.3.1. 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 reekstrakciju, ko atkārto divas reizes. Reekstrakciju 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. 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.

#### **1.3.2. 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.

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

### 1.3.3. 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 m<sup>2</sup>) 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.

## 1.4. Datu iegūšana un statistiskā analīze

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

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.

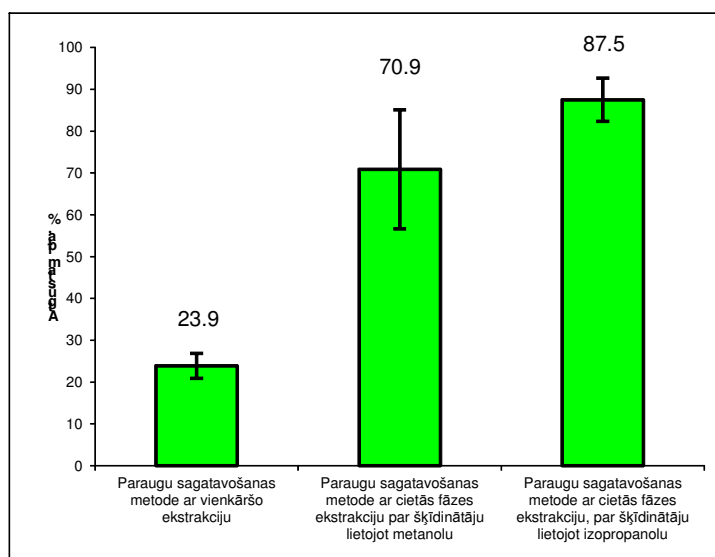
Datu statistiskā analīzē izmantotas vispārārstītas statistikas metodes (*Teibe un Berķis*, 2001; *Paura un Arhipova*, 2002; *Teibe*, 2007).

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<sup>2</sup> 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.

## 2. REZULTĀTI

### 2.1. 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 (skat. 2.1. att.).



2.1. att. Bioloģisko paraugu sagatavošanas metožu salīdzinājums

No 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.

### 2.2. 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”, <sup>63</sup>Ni 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).

Masspektrāla analīze veikta atsevišķo jonu (SIR) režīmā pēc molekulāra jona ar jonizatora enerģiju 40 eV 2.1. tabula.

2.1. tabula

Nosakāmo savienojumu molekulāro jonu vērtības

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

Lai pārbaudītu izvēlētajās 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 2.2. tabulā.

2.2. 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 un HB-174), t.i. PHB, kas nav bioloģiskos paraugos, jo metabolisko procesu rezultātā tie pārvēršas par citiem PHB.

## 2.3. Piena analīzes rezultāti uz NOP klātbūtni

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.

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. 2.3. tabulā).

## NOP grupu koncentrācijas (ng/ml) Olaines (OL) un kontroles (CTRL) mātes piena paraugos

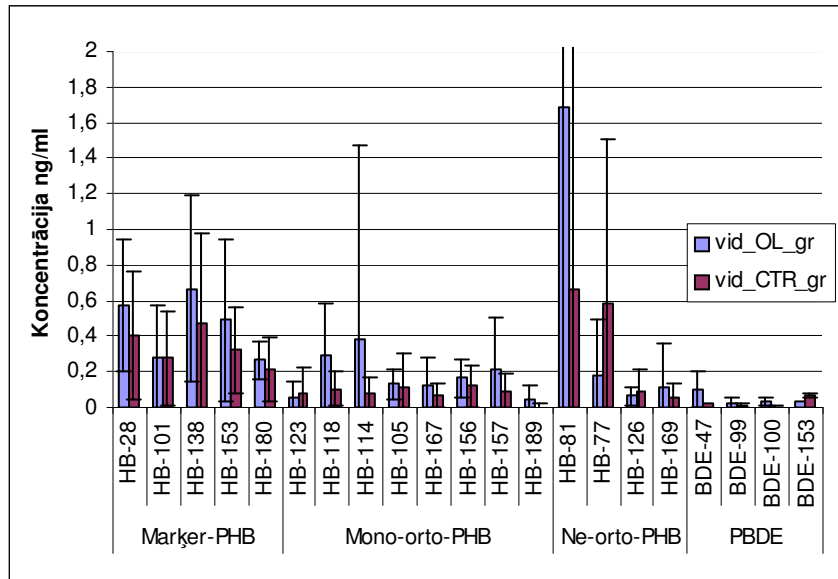
| Paraugs                                | Marķier-PHB sum. | Mono-orto-PHB sum. | Ne-orto-PHB sum. | PBDE sum.                                 |
|--|------------------|--------------------|------------------|---|
| OL mediāna                             | 2,048            | 1,053              | 0,357            | 0,005                                     |
| OL vid.                                | 2,282            | 1,385              | 2,043            | 0,069                                     |
| SD                                     | 1,260            | 1,161              | 4,752            | 0,075                                     |
| min. konc.                             | 0,764            | 0,292              | 0,051            | <0,010 <sup>a</sup>                       |
| maks. konc.                            | 4,924            | 5,183              | 19,246           | 0,285                                     |
| 95% TI                                 | 1,363 – 3,493    | 0,676 – 1,801      | 0,214 – 0,990    | 0,024 – 0,068                             |
| IQR (Q <sub>3</sub> – Q <sub>1</sub> ) | 1,360 – 3,495    | 0,675 – 1,810      | 0,214 – 0,990    | 0,011 – 0,088                             |
| OL TEQ pg/ml piena                     |                  | 0,428              | 7,730            |   |
| CTRL mediāna                           | 1,790            | 0,643              | 0,301            | 0,005                                     |
| CTR vid.                               | 1,687            | 0,653              | 1,400            | 0,0313                                    |
| SD                                     | 1,140            | 0,528              | 1,811            | 0,033                                     |
| min. konc.                             | 0,088            | 0,035              | 0,014            | <0,010 <sup>a</sup>                       |
| maks. konc.                            | 4,204            | 2,112              | 5,503            | 0,098                                     |
| 95% TI                                 | 0,641 – 2,412    | 0,184 – 0,849      | 0,180 – 2,763    | <0,010 <sup>a</sup> – <0,010 <sup>a</sup> |
| IQR (Q <sub>3</sub> – Q <sub>1</sub> ) | 0,637 – 2,414    | 0,184 – 0,849      | 0,180 – 2,798    | <0,010 <sup>a</sup> – 0,016               |
| CTR TEQ pg/ml piena                    |                  | 0,174              | 9,569            |   |
| p-vērtība                              | 0,1409           | 0,0265             | 0,8846           | 0,0011                                    |

<sup>a</sup>Zem noteikšanas robežas

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



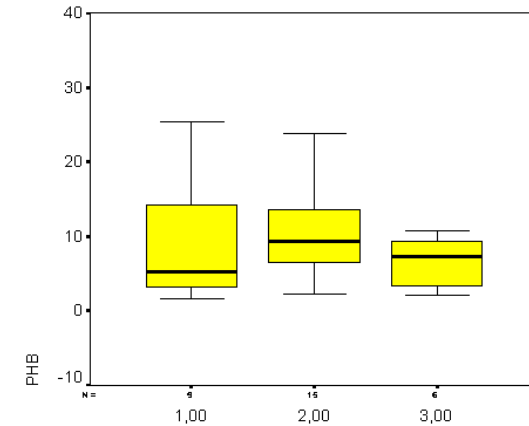
lielumu aprēķinos kā minimālā koncentrācija izmantota puse no NOP detekcijas robežas (nevis nulles vērtība) lai apzināti nepazeminātu vērtības. Vidējas NOP koncentrācijas parādītās 2.2. attēlā.



2.2. att. NOP vidējas masas koncentrācijas ( $\gamma_{vid}$ , ng/ml) Olaines (zilā) un kontroles (brūnā) grupas piena paraugos

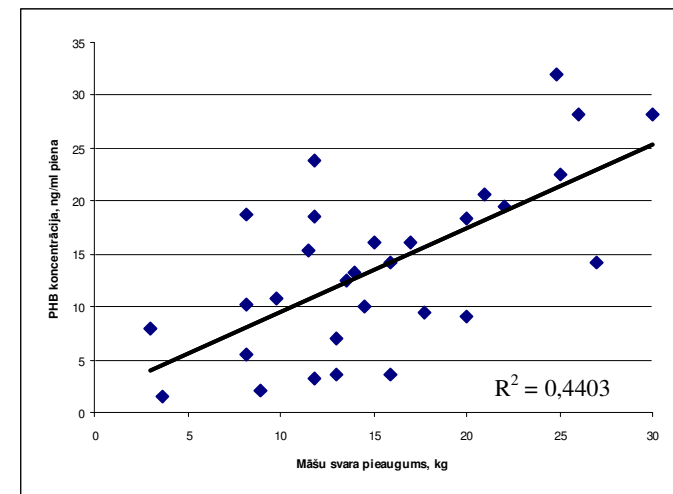
### 2.3.1. NOP koncentrācijas piena paraugos salīdzinājums

Veicot iegūto rezultātu salīdzināšanu ar aptaujas rezultātiem, netika konstatēta korelācija starp treknas pārtikas lietošanas biežumu un PHB koncentrāciju mātes pienā ( $p = 0,356$ ) (2.3. att.). Kur visi treknie produkti pārkodēti trīs ēšanas biežuma klasēs: 1,00 – nekad vai vienreiz nedēļā, 2,00 – divreiz nedēļā vai retāk, 3,00 – vairāk kā divreiz nedēļā.



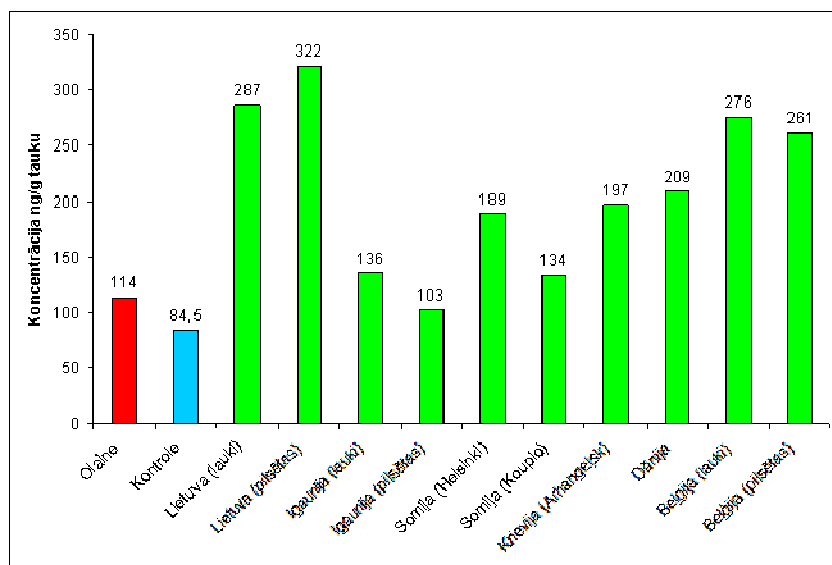
2.3.att. PHB koncentrāciju korelācija pienā ar trekno produktu lietošanas biežumu pārtikā

Toties korelācija ir statistiski ticama (skat. 2.4. att.) ar mātes svara pieaugumu grūtniecības laikā un PHB koncentrāciju pienā ar ticamības līmeni  $p = 0,01$ . Korelācijas koeficients  $R^2 = 0,4403$ , kas atbilst vidēji ciešai korelācijai.

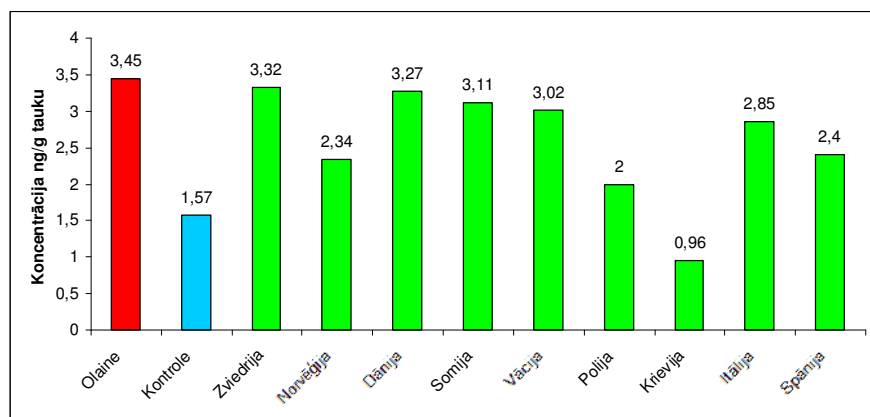


2.4. att. Mātes svara pieauguma korelācija grūtniecības laikā ar PHB koncentrāciju pienā

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;*



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



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

*Weiss u.c., 2003; Polder u.c., 2009*). Pārreķinot mūsu iegūtos rezultātus no ng/ml piena uz ng/g tauku, un salīdzinot tos ar citu valstu pētījumiem, var redzēt, ka mūsu noteiktie NOP līmeņi atbilst Eiropas vidējām vērtībām (2.5. un 2.6. att.).

#### 2.4. Asins seruma analīzes rezultāti uz NOP klātbūtni

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 (ME grupa). Visas pētījumā iesaistītās personas bija vīrieši. Pētījuma grupu aprakstošās statistiskās analīzes rezultāti parāda, ka dati par pētāmo grupu vecumu, svaru un augumu atbilst normālsadalījumam, un tās ir savstarpēji salīdzināmas.

Katram analizētam asins seruma paraugam veikti trīs paralēli noturīgo organisko piesārņotāju koncentrāciju gāzu hromatogrāfiskie mērījumi. Lai atvieglotu iespēju salīdzināt NOP koncentrācijas elektrisku un metinātāju grupas asins seruma paraugos, rezultāti apkopoti pēc NOP tipiem grupās: marķier- PHB, mono-orto-PHB, ne-orto- PHB, pesticīdi un PBDE (2.4. tabula). Kā rāda mērījumu rezultāti, NOP gāzu hromatogrāfiski noteiktie daudzumi paraugos svārstās ļoti plašā koncentrāciju diapazonā – no līmeņa, kas ir zemāks par noteikšanās robežu, līdz vairākiem ng/g seruma.

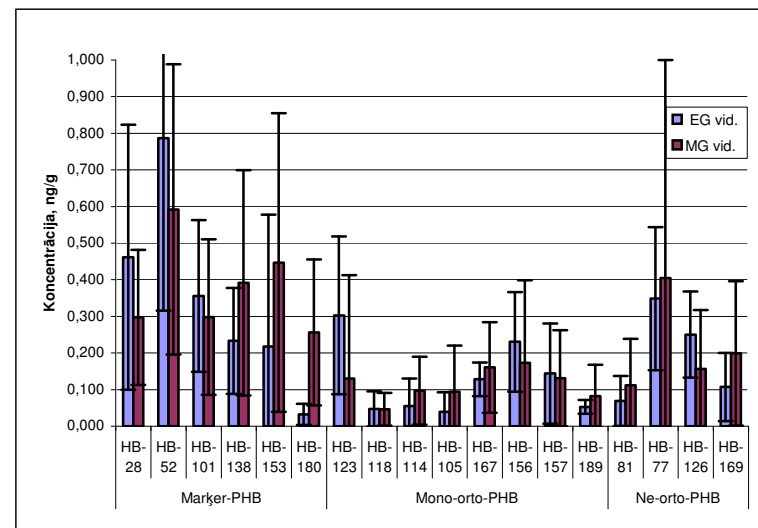
Pēc hromatogrāfiski noteiktā NOP daudzuma, ņemot vērā ekstrakcijai ņemto asins seruma tilpumu un korekcijas koeficientu pēc iekšējā standarta, aprēķināta katra NOP koncentrācija paraugā. Koncentrāciju vidējo lielumu aprēķinos kā minimāla koncentrācija izmantota puse no NOP detekcijas robežas (nevis nulles vērtība), lai apzināti nepazeminātu vērtības. Vidējas NOP koncentrācijas parādītās 2.7. un 2.8. attēlos.

2.4. tabula

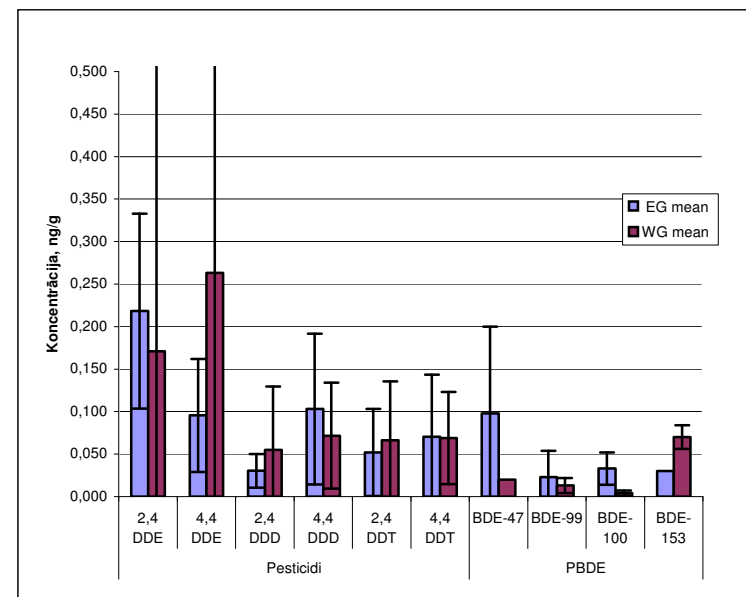
**NOP vidējas koncentrācijas (ng/g seruma) elektriķu (EG) un metinātāju (MG) asins serumā (n=116)**

| Paraugs                                | Marķer-PHB sum. | Mono-orto-PHB sum. | Ne-orto-PHB sum.            | Pesticīdi sum. | PBDE sum.          |
|--|-----------------|--------------------|-----------------------------|----------------|--------------------|
| EG Mediāna                             | 1,404           | 0,441              | <0,010 <sup>a</sup>         | 0,288          | 0,314              |
| EG vid.                                | 2,087           | 1,000              | 0,775                       | 0,570          | 0,736              |
| SD                                     | 0,973           | 0,510              | 0,295                       | 0,227          | 0,364              |
| min. konc.                             | 0,144           | 0,063              | <0,010 <sup>a</sup>         | 0,026          | <0,01 <sup>a</sup> |
| maks. konc.                            | 3,778           | 1,798              | 1,134                       | 0,884          | 1,216              |
| 95% TI                                 | 0,944 – 1,962   | 0,267 – 0,912      | <0,010 <sup>a</sup> – 0,629 | 0,171 – 0,469  | 0,120 – 0,498      |
| IQR (Q <sub>3</sub> – Q <sub>1</sub> ) | 0,764 – 2,047   | 0,164 – 0,978      | <0,010 <sup>a</sup> – 0,745 | 0,154 – 0,508  | 0,082 – 0,528      |
| EG TEQ pg/g serums                     |                 | 0,249              | 26,144                      |                |                    |
| MG Mediāna                             | 1,720           | 0,485              | 0,266                       | 0,287          | 0,192              |
| MG vid.                                | 2,282           | 0,915              | 0,872                       | 0,705          | 1,077              |
| SD                                     | 1,075           | 0,514              | 0,486                       | 0,713          | 0,807              |
| min. konc.                             | 0,553           | 0,026              | <0,010 <sup>a</sup>         | 0,033          | <0,01 <sup>a</sup> |
| maks. konc.                            | 5,706           | 3,639              | 2,845                       | 3,652          | 3,532              |
| 95% TI                                 | 1,468 – 1,931   | 0,403 – 0,578      | 0,194 – 0,354               | 0,234 – 0,353  | 0,128 – 0,260      |
| IQR (Q <sub>3</sub> – Q <sub>1</sub> ) | 1,233 – 2,253   | 0,279 – 0,737      | 0,111 – 0,557               | 0,169 – 0,529  | 0,010 – 0,477      |
| MG TEQ pg/g serums                     |                 | 0,232              | 17,711                      |                |                    |
| p-vērtība                              | 0,1007          | 0,9732             | 0,0369                      | 0,6456         | 0,3193             |

<sup>a</sup>Zem noteikšanas robežas



2.7. att. PHB vidējas masas koncentrācijas ( $\gamma_{\text{vid}}$ , ng/g seruma) elektriķu (zilā) un metinātāju (brūnā) grupas asins seruma paraugos



2.8. att. Pesticīdu un PBDE vidējas masas koncentrācijas ( $\gamma_{\text{vid}}$ , ng/g seruma) elektriķu (zilā) un metinātāju (brūnā) grupas asins seruma paraugos

## NOP koncentrācijas enerģētikas uzņēmumu darba vidē

Nevienā 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.

### 2.5. 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 2.5. 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. Katra darba vietā noteikts vismaz viens no zemāk hlorētiem marķier-PHB. Visos paraugos konstatēta marķier-PHB (HB-101 un HB-153) klātbūtne.

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

<sup>a</sup>Netika 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).

## 2.6. 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.

## 3. DISKUSIJA

### 3.1. 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 iespējamā. 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 uzmanība ir 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 nedevis pietiekami labus rezultātus un analīti pēc laika noslāņojās.

Kā pēdējā pārbaudīta paraugu sagatavošanas metode ar cietās fāzes ekstrakciju, lietojot par šķīdinātāju izopropanolu. Šīs 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 nenoslāņojas 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.

### 3.2. Piena paraugu rezultātu izvērtējums

Balstoties uz māmiņu aptaujas rezultātiem var secināt, ka Olaines un kontroles grupas ir savstarpēji salīdzināmas un tās 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. Pārreķinot 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 (2.5. 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 vidējās 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;
- Slovēnija (pilsētu iedzīvotāji) – 9 pg/g (Baķe 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 (2.3. 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 ( $R^2=0,4403$ ) (2.4. 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 urbanizētā 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 pārreķinu 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 līmeņī kā vidēji Eiropā, turklāt, kontroles grupas rezultāti atbilst zemākiem Eiropas rādītājiem (2.6. 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.

### 3.3. 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 neatšķiras: 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 kam cēlonis varētu būt šo savienojumu klātbūtne darba vidē kondensatoru un transformatoru eļļās..



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  $84 \pm 10$  pg/g. Augstāku TEQ metinātāju un elektrīku 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 elektrīkui grupā un 0,232 pg/g metinātāju grupā, tad Latvijas metinātāji un elektrīki nav pakļauti lielākam veselības apdraudējuma riskam no dioksīniem līdzīgiem PHB kā iepriekš minēto pētījumu dalībnieki.

Pēc literatūras datiem ir zināms, ka lielāko pesticīda DDT metabolītu (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 elektrīku 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 elektrīku 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 elektrīku 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 elektrīku grupā un 0,551 ng/g metinātāju grupā, bet Austrālijas pētījumā – 0,027 ng/g seruma.

Viens no svarīgākajiem 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 ( $p > 0,05$ ).

### 3.4. Darba vides paraugu rezultātu izvērtējums

Pētījuma rezultāti rāda, ka NOP ir atrodamas 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 aprobežas 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 apsektajos 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 atrodamas 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

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).

Izvēlētas mērķa un kontroles grupas ir reprezentatīvas, savstarpēji salīdzināmas un dod priekšstatu par NOP izraisīto veselības risku apsekotajās grupās.

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.

Nodarbināto bioloģiskajos paraugos atrastie NOP apstiprina identificēto savienojumu iespējamo klātbūtni darba vidē.

Zivju eļļa (pārtikas piedeva) nav būtisks NOP uzņemšanas avots.

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. 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.
4. Barbalace R.C. The Chemistry of Polychlorinated Biphenyls. *EnvironmentalChemistry.com*. 2003. [atsauce 15,04,2012] <http://EnvironmentalChemistry.com/yogi/chemistry/pcb.html>.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. Fredericsen 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.
10. 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.
11. 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
12. 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.
  13. 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.
  14. Jaraczewska K., Lulek J., Covasi A., Voorpoles 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.
  15. Kemmler S., Hahn O., Jann O. Emissions of organophosphate and brominated flame retardants from selected consumer products and building materials. *Atmospheric Environment* (2003), Volume: 37, Issue: 39-40, Pages: 5485-5493.
  16. Kļaviņš M., Roska A. Toksiskās vielas vidē. – Rīga : LU, 1998.-66-71 lpp.
  17. 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.
  18. Latvijas Republikas Vides ministrija, I. Balode. Nacionālais ieviešanas plāns par noturīgajiem organiskajiem piesārņotājiem 2005.-2020. gadam. 2005.
  19. 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.
  20. 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.
  21. 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.
  22. 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.
  23. 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.
  24. Paula L., Arhipova I. Neparimetriskās metodes. SPSS datorprogramma. Jelgava: LKC, 2002. Peters, R.J.B. Man-Made Chemicals in Human Blood. TNO Environment, Energy and Process Innovation, 2004.
  26. 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.
  27. 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>. Rasčevska M., Kristapsone S. Statistika psiholoģijas pētījumos. Rīga: Izglītības soli, 2000. 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.
  30. 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
  31. 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.
  32. 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.
  33. 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.
  34. 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.
  35. Teibe U. Bioloģiskā statistika. Rīga: LU akadēmiskais apgāds, 2007.
  36. Teibe U., Berķis U. Varbūtības teorijas un matemātiskās statistikas elementi medicīnas studentiem. Rīga: AML/RSU, 2001.
  37. The Air Toxics Hot Spots Program Guidance Manual for Preparation of Health Risk Assessments. August 2003. Appendix E, Toxicity Equivalency

- Factors for Polychlorinated Dibenzop-Dioxins Dibenzofurans And Polychlorinated Biphenyls. [atsauce 15.02.2012]. Pieejams Internetā: [http://oehha.ca.gov/air/hot\\_spots/pdf/HRAguidefinal.pdf](http://oehha.ca.gov/air/hot_spots/pdf/HRAguidefinal.pdf).
38. 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.
  39. Thomasen C., Lundanes E., Becher G. Brominated flame retardants in plasma samples from three different occupational groups in Norway. *Jornal of Environmental Monitoring* 2001: 3(4):366-70.
  40. 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. *Inviron. Int.*, 36 (2010), 68-74.
  41. 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*.
  42. Tuomisto J., Vartiainen T., Tuomisto J.T. Synopsis on Dioxins and PCBs. *National Institute for Health and Welfare, Finland*, 2011.
  43. Valsts vides dienests. Vadlīnijas polihlorēto bifenīlu apzināšanai Latvijā. – Rīga, 2005.-6-23 lpp.
  44. 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> .
  45. 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.
  46. Weiss J., Pöpke 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.
  47. WHO. Assessment of the health risk of dioxins: re-evaluation of the Tolerable Daily Intake (TDI). WHO Consultation, Geneva, 1998.

## 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., Baķe M.A. //Polihlorēto bifenīlu noteikšana bioloģiskajās matricās: metožu salīdzinājums. *RSU Zinātniskās konferences tēzes.- Rīga, 2008., lpp.67.*
4. P.Sudmalis, M.Baķe. Iekšējās 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 iekārtu 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.