



# BIOR

PĀRTIKAS DROŠĪBAS, DZĪVNIĒKU VESELĪBAS  
UN VIDES ZINĀTNISKAIS INSTITŪTS

# PROJEKTA "BROMĒTO LIESMAS SLĀPĒTĀJU SATURA IZPĒTE PĀRTIKAS PRODUKTOS LATVIJAS TIRGŪ"

## GALA PĀRSKATS

Izpildītājs:

Pārtikas drošības, dzīvnieku veselības  
un vides zinātniskais institūts "BIOR"

RĪGA 2020

## SATURA RĀDĪTĀJS

1. Ievads.....	4
2. Paraugu ņemšana .....	6
3. Izmantotā analītiskā metode.....	7
4. Rezultāti un to izvērtējums.....	17
5. Secinājumi .....	25

Eiropas Komisija plāno uzsākt grozījumu izstrādi Komisijas 2006. gada 19. decembra Regulā (EK) Nr. 1881/2006, ar ko nosaka konkrētu piesārņotāju maksimāli pieļaujamo koncentrāciju pārtikas produktos par liesmu slāpētāju (LS) atlieku maksimāli pieļaujamajiem līmeņiem pārtikā. LS pārstāv daudzveidīgu ķīmisko savienojumu grupu, kuri tiek plaši pielietoti kā piedevas dažādiem materiāliem (tekstilmateriāli, polimēri, elektrotehnika, u. c.). LS funkcijas ir pasargāt materiālu no aizdegšanās, mazināt izdalīto siltuma daudzumu un toksisko gāzu izdalīšanos degšanas laikā. Pastāv vairāk nekā 175 dažādi LS tipi.

Pētījuma mērķi:

- 1) izvērtēt situāciju attiecībā uz LS atlieku (polibromdifenilēteri (PBDE), heksabromciklododekāni, tetrabrombisfenols A un citi LS) sastopamību pārtikas produktos;
- 2) sagatavot viedokli ar pamatojumu par iespējamām izmaiņām ES tieši piemērojamajos normatīvajos aktos par LS atlieku maksimāli pieļaujamajiem līmeņiem pārtikā.

## 1. Ievads

Ugunsgrēka gadījumu novēršana ir mūsdienu sabiedrības problēma, un viens no veidiem, kā pasargāt degošos sintētiskos materiālus no aizdegšanās, ir liesmas slāpētāju (LS) lietošana. LS pārstāv daudzveidīgu ķīmisko savienojumu grupu, kuras pārstāvji tiek plaši pielietoti kā piedevas dažādiem materiāliem (tekstilmateriāli, polimēri, elektrotehnika, u. c.). LS funkcijas ir pasargāt materiālu no aizdegšanās, mazināt izdalītā siltuma daudzumu un toksisko gāzu izdalīšanos degšanas laikā. Pastāv vairāk kā 175 dažādi LS tipi, starp kuriem bromētiem liesmas slāpētājiem (BLS) ir vislielākā izplatība to augstas efektivitātes, plaša pielietojuma klāsta un zemu izmaksu dēļ. Kopējais saražotais LS apjoms 2016. gadā bija aptuveni 710 000 tonnas. Tiek prognozēts, ka ražošanas apjoms pieaugs par 5,4 % gadā. Neskatoties uz neapšaubāmu priekšrocībām, ko var iegūt, izmantojot LS, šo materiālu plaša un bieži neierobežota izmantošana pagātnē izraisīja šo savienojumu izplatīšanos apkārtējā vidē, un tas notiek joprojām, lietojot un utilizējot LS saturošus materiālus.

Agrāk visplašāk lietotā LS grupa bija polibromētie difenilēteri (PBDE), taču, kad tika konstatēts, ka šie savienojumi ir vidē ļoti noturīgi un tiem piemīt augsts toksiskums, to ražošana tika pārtraukta. Ņemot vērā ierobežojumus, kas saistīti ar PBDE izmantošanu, tika ierosināti vairāki alternatīvi aizvietotāji no BFR grupas, starp kuriem īpaša uzmanība tika pievērsta heksabromociklododekānam (HBCDD).

Līdzīgi kā PBDE, HBCDD ir "piedevas" LS (nav ķīmiski saistīts ar polimēru) ar lielu lietošanas daudzumu un HBCDD saturošo materiālu izmešana rada šīs ķīmiskās vielas izdalīšanos vidē. HBCDD augsta noturība, zema šķīdība ūdenī un augsts oktanola-ūdens sadalīšanās koeficients (log Kow) ir līdzīgi, ka noturīgiem organiskiem piesārņotājiem (NOP), tāpēc Eiropas Komisija (EK) to 2008. gadā klasificēja HBCDD kā bioakumulatīvu un toksisku savienojumu.

Turklāt HBCDD agrāk plaši pielietoto PBDE maisījumu aizvietošanai tika izveidoti alternatīvie un jaunie bromētie savienojumi ar liesmu slāpējošām īpašībām un pašlaik daudzi no šiem savienojumiem tiek klasificēti kā augsta patēriņa produkti. Lai gan vairāki LS tiek ražoti lielos apjomos, to ietekme uz apkārtējo vidi un organismiem nav pietiekami izpētīta. Ir zināms, ka šiem savienojumiem piemīt toksiskā iedarbība uz aknām, nierēm un vairogdziedzeri. Pētījumos ir noteikts, ka LS, kuru sastāvā ir aromātiskie gredzeni, līdzīgi kā PBDE izraisa endokrīnās sistēmas darbības traucējumus. Nesen veiktie pētījumi norāda uz LS esamību daudzās vides matricās, to skaitā – gaisā, ūdenī, augsnē, sedimentos un putekļos.

Līdzīgi kā citiem NOP, galvenais avots LS nonākšanai cilvēka organismā ir uzturs, kas sastāda ~ 90% no kopējās ekspozīcijas. Ņemot vērā LS fizikāli-ķīmiskas īpašības, tipiski visaugstākās LS koncentrācijas tiek novērotās dzīvnieku izcelsmes pārtikas produktos, galvenokārt gaļā un piena produktos, zivīs un vēžveidīgajos. Lai veicinātu šo piesārņotāju iedarbības novēršanu vai samazināšanu cilvēkiem, daudzas ES valstu iestādes organizē oficiālās monitoringa programmas un lai veicinātu datu vākšanu par LS saturu pārtikā, Eiropas Komisija izveidoja leteikumu 2014/118/ES par LS klātbūtnes uzraudzību pārtikā, kas ietver

rekomendāciju veikt monitoringu gan vēsturiski zināmo LS (piem., PBDE), gan jaunieviesto un jaunatklāto LS saturu pārtikas produktos.

Ņemot vērā to, ka pašlaik nav pieejami dati par LS saturu pārtikas produktos Latvijas tirgū, ir nepieciešams nodrošināt mērķa pētījumu programmu šo datu vākšanai. Lai sasniegtu šo mērķi, tika organizēta Latvijas tirgū pieejamo svarīgāko pārtikas produktu grupu paraugu ņemšana un to analīze uz LS saturu. Pētījuma ietvaros tika analizēti 40 dzīvnieku izcelsmes un augu izcelsmes pārtikas produktu paraugi starp kuriem bija: 8 gaļas un gaļas produktu paraugi, 8 olu paraugi; 8 piena un piena produktu paraugi, 8 zivju un zivju produktu paraugi un 8 graudu produktu un eļļu paraugi. Lai reprezentatīvi atspoguļotu informāciju par piesārņojuma statusu, tika organizēta pārtikas paraugu ņemšana gan no lielveikaliem, gan no lokāliem tirgošanas punktiem. Katrs paraugs tika analizēts ar divām analītiskajām metodēm, kas balstās uz gāzu hromatogrāfiju – augstās izšķirtspējas masspektrometriju un šķidrums hromatogrāfiju – augstas izšķirtspējas masspektrometriju. Projekta ietvaros sagaidāmais rezultāts - aktuāla informācija par LS saturu pārtikas produktos Latvijas tirgū. Projekta gaitā iegūtajai informācijai būs nenoliedzama nozīme, lai nodrošinātu diskusiju ar Eiropas Komisiju par iespējamo maksimāli pieļaujamo normu ieviešanu un atbalstītu Latvijas pārtikas produktu ražošanas nozares.

## 2. Paraugu ņemšana

Informācija par paraugiem apkopota tabulā:

### **Informācija par analizētiem zivju paraugiem**

<b>Parauga Nr.</b>	<b>Informācija par paraugu</b>
<i>Zivis un zivju produkti</i>	
1Z	Šprotes eļļā
2Z	Mencu aknas
3Z	Makreļtunzivs eļļā
4Z	Silķu fileja eļļā
5Z	Ketlaša steiks
6Z	Brētliņas eļļa
7Z	Atlantijas makrele, a/k
8Z	Laša fileja, a/k
<i>Gaļa un gaļas produkti</i>	
1G	Jēra kakla daļa ar kaulu
2G	K/k cūkgaļas krūtiņa
3G	Kūpinātas vistu kājiņas
4G	Liellopu gaļas šķiņķis
5G	Cāļu stilbi
6G	Sausēta cūkgaļa
7G	Liellopu gaļa savā sulā
8G	Cūkgaļas karbonāde
<i>Olas</i>	
1O	Vistu olas
2O	Vistu olas
3P	Brīvo vistu olas
4O	Vistu olas
5O	Vistu olas
6O	Paipalu olas
7O	Vistu olas
8O	Vistu olas
<i>Piens un piena produkti</i>	
1P	Biezpiens 9%
2P	Sviests 82%
3P	Piens 2%
4P	Kefīrs 2%
5P	Skābais krējums 25%
6P	Siers 45%
7P	Graudainais biezpiens
8P	Saldais krējums 35%
<i>Graudu produkti un eļļas</i>	
1GE	Graudu maize
2GE	Rīsu galetes
3GE	Auzu pārslu cepumi
4GE	Rudzu maize
5GE	Augu eļļa
6GE	Nerafinēta Saulespuķu eļļa
7GE	Eļļa cepšanai
8GE	Rapšu eļļa

### 3. Izmantotā analītiskā metode

#### 3.1. Analīzes mērķis un sfēra

Metode paredzēta halogenēto LS pārstāvju noteikšanai pārtikas produktu paraugos. Metode ietver parauga homogenizēšanu, tauku ekstrakciju, attīrīšanu no lielmolekulāriem savienojumiem, frakcionēšanu ar vairākām kolonnas hromatogrāfijas stadijām un savienojumu detektēšanu ar gāzu hromatogrāfiju – augstas izšķirtspējas masspektrometriju (GH-AIMS) un šķidrums hromatogrāfiju – augstas izšķirtspējas masspektrometriju (ŠH-AIMS).

#### 3.2. Reāģenti un materiāli:

- 3.2.1. Dihlormetāns (piem., *Merck/For residue analysis*);
- 3.2.2. Heksāns (piem., *Merck/For residue analysis*);
- 3.2.3. Cikloheksāns (piem., *Lab-Scan/Pestiscan*);
- 3.2.4. Etilacetāts (piem., *Lab-Scan/Pestiscan*);
- 3.2.5. Toluols (piem., *Lab-Scan/Pestiscan*);
- 3.2.6. Metanols (piem., *Lab-Scan/Pestiscan*);
- 3.2.7. Nonāns (piem., *Merck/For residue analysis*);
- 3.2.8. Nātrija sulfāts, b/ū (piem., *Fluka/ACS*);
- 3.2.9. Sērskābe (koncentrācija 95 – 98%) (piem., *Acros/ACS*);
- 3.2.10. Silikagēls 60 (piem., *Fluka*);
- 3.2.11. Alumīnija oksīds (piem., *Supelco*);

#### 3.3. Aparatūra un trauki:

- 3.3.1. Porcelāna piestas;
- 3.3.2. Stikla kolonnas 19 mm x 2 cm;
- 3.3.3. Apaļkolbas 100 un 250 un 500 ml;
- 3.3.4. Homogenizācijas iekārta Ultra Turrax;
- 3.3.5. 1,5 ml stikla mikropudeles ar ieliktniem (250 µl);
- 3.3.6. 1,5 ml stikla mikropudeles bez ieliktniem;
- 3.3.7. Gēlfiltrācijas hromatogrāfijas iekārta LCTech Freestyle™ GPC;
- 3.3.8. Analītiskie svāri Kern GJ ar precizitāti 0,01g;
- 3.3.9. Slāpekļa ietvaicēšanas sistēma;
- 3.3.10. Pipetes ar maināmo tilpumu 10, 50, 300, 1000 un 5000 µl;
- 3.3.11. Rotācijas ietvaicētājs Buchi;

- 3.3.12. Foss™ Soxtec™ 2055 ekstrakcijas sistēma;
- 3.3.13. VirTis BenchTop™ “K” Series liofilizācijas sistēma

**3.4. Standartvielas (CIL, LGC Standards, Accustandard vai analogi).** Zemāk uzskaitītajā standartvielu sarakstā norādīta informācija par vielas nosaukumu, savukārt iekavās norādīts vielas nosaukuma saīsinājums. Kalibrācijas darba šķīdumus, iekšējo standartu darba šķīdumus un atgūstamības standartu darba šķīdumus gatavo no individuālo komponentu pamata standartšķīdumiem toluolā.

*Individuālas standartvielas*

- 3.4.1.1,2-Dibrom-4-(1,2-dibrometil)cikloheksāns (DBE-DBCH);
- 3.4.2.2-Bromallil-2,4,6-tribromofenil ēteris (BATE);
- 3.4.3.2,2',4-Tribromdifenil ēteris (BDE-17);
- 3.4.4.2,4,4'- Tribromdifenil ēteris (BDE-28);
- 3.4.5.Pentabrometilbenzols (PBEB);
- 3.4.6.Heksabrombenzols (HBB);
- 3.4.7.2,2',4,5'- Tetrabromdifenil ēteris (BDE-49);
- 3.4.8.2,2',4,4'- Tetrabromdifenil ēteris (BDE-47);
- 3.4.9.Pentabrombenzil bromīds (PBBB);
- 3.4.10. 2,2',4,4',6- Pentabromdifenil ēteris (BDE-100);
- 3.4.11. 2,2',4,4',5- Pentabromdifenil ēteris (BDE-99);
- 3.4.12. 2,2',4,4',6,6'- Heksabromdifenil ēteris (BDE-155);
- 3.4.13. 2,2',4,4',5,6'- Heksabromdifenil ēteris (BDE-154);
- 3.4.14. 2,2',4,4',5,5'- Heksabromdifenil ēteris (BDE-155);
- 3.4.15. 2,2',3,4,4',5',6- Heptabromdifenil ēteris (BDE-183);
- 3.4.16. (2,3-Dibrompropil)(2,4,6-tribromfenil)ēteris (TBP-DBPE);
- 3.4.17. Mirex;
- 3.4.18. 5,6-Dibrom-1,10,11,12,13,13-heksahlor-11-triciklo[8.2.1.02,9]tridekāns (DBHCTD);
- 3.4.19. Dehlorāns 602 (Dec-602);
- 3.4.20. Dehlorāns 603 (Dec-603);
- 3.4.21. Cl10 Dehlorāns Plus (Cl10-DP);
- 3.4.22. Dehlorāns Plus Syn (*syn*-DP);
- 3.4.23. Cl11 Dehlorāns Plus (Cl10-DP);
- 3.4.24. Dehlorāns Plus Anti (*anti*-DP);
- 3.4.25. Alfa-heksabromciklododekāns ( $\alpha$ -HBCD);
- 3.4.26. Beta-heksabromciklododekāns ( $\beta$ -HBCD);
- 3.4.27. Gamma-heksabromciklododekāns ( $\gamma$ -HBCD).



*Standartvielas kas satur savienojumus, kas iezīmēti ar <sup>13</sup>C izotopu:*

- 3.4.28. Polibromēto difenilēteru maisījums (Method 1614 Labeled Surrogate Stock Solution);
- 3.4.29. Dehlorāns 602 (<sup>13</sup>C-Dec-602);
- 3.4.30. Dehlorāns Plus Syn (<sup>13</sup>C-syn-DP);
- 3.4.31. Dehlorāns Plus Anti (<sup>13</sup>C-anti-DP);
- 3.4.32. α-heksabromciklododekāns (<sup>13</sup>C-α-HBCD);
- 3.4.33. β-heksabromciklododekāns (<sup>13</sup>C-β-HBCD);
- 3.4.34. γ-heksabromciklododekāns (<sup>13</sup>C-γ-HBCD);
- 3.4.35. 2,2',3,4,4',6- Heksabromdifenil ēteris (<sup>13</sup>C-BDE-139);
- 3.4.36. Polihlorēto bifenilu maisījums (Method 1668A/B Injection Internal Standard Solution).

### **3.5. Sorbentu sagatavošana un priekšapstrāde**

#### *3.5.1. Skāba silikagela pagatavošana (44% sērskābes):*

300 g *silikagela 60* ieber porcelāna pietā un karsē 12 stundas mufeļkrāsnī pie 600 °C. Materiālu atdzesē līdz istabas temperatūrai un pievieno konc. sērskābi 56/44 (silikagēls/sērskābe) masu attiecībās. Maisījumu homogenizē intensīvi sakratot 4 stundu laikā. Rezultāta iegūst ar skābi modificētu silikagēlu ar sērskābes saturu 44%. Materiālu var lietot 3 mēnešu laikā.

#### *3.5.2. Deaktivētā bāziska alumīnija oksīda pagatavošana:*

100 g bāziska alumīnija oksīda ekstrahē ar dihlormetānu Soksleta aparātā 24 stundu laikā. Materiālu izžāvē istabas temperatūrā velkmes skapī un karsē 12 stundas mufeļkrāsnī pie 450 °C. Materiālu atdzesē līdz istabas temperatūrai, homogenizē intensīvi sakratot 1 stundas laikā un pirms lietošanas iztur vismaz 12 stundas.

### **3.6. Paraugu sagatavošana:**

#### *3.6.1. Paraugu priekšapstrāde:*

Paraugi tika homogenizēti, paraugu alikvotas liofilizē 48 st. un pēc liofilizācijas paraugus atkārtoti homogenizē.

#### *3.6.2. Tauku ekstrakcija un koncentrācija:*

Priekšapstrādātu parauga alikvotu ievieto ekstrakcijas kasetnē, pievieno iekšējos standartus un veic ekstrakciju iepriekš nosvērtā glazē, izmantojot *Foss™ Soxtec™ 2055* sistēmu ar 50 ml dihlormetāna/heksāna (1/1) maisījumu pēc programmas:

### **Foss™ Soxtec™ 2055 sistēmas ekstrakcijas programma**

<b>Laiks, min</b>	<b>Operācija</b>	<b>Operācijas temperatūra</b>
0 – 20	Parauga iemērcēšana	210 °C
20 – 35	Kasetnes skalošana	210 °C
35 – 95	Šķīdinātāja iztvaicēšana	210 °C

Pēc ekstrakcijas procedūras glāzi ar ekstraktu atdzesē istabas temperatūrā, atlikušo organisko šķīdinātāju iztvaicē mērenā slāpekļa plūsmā un veic parauga sagatavošanu.

#### **3.6.3. Ekstrakta attīrīšana un koncentrēšana:**

##### **Gēlfiltrācijas hromatogrāfija (GFH):**

Gēlfiltrācijas hromatogrāfa parametri:

Plūsmas ātrums un režīms: 5 ml/min, izokrātiskais režīms;

Injekcijas tilpums: 5 ml;

Mobilā fāze: cikloheksāna/etilacetāta maisījums (1/1);

Procedūras kopējais laiks: 60 minūtes

##### **Gēlfiltrācijas hromatogrāfijas programma**

<b>Laiks, min</b>	<b>Operācija</b>
0 – 27	Izvade
27 – 55	Savākšana
55 – 60	Kolonnas mazgāšana

Iegūto pēc ekstrakcijas atlikumu kvantitatīvi pārnes 50 ml PE stobriņā un atšķaida ar GFH mobilo fāzi, ņemot vērā kolonnas maksimālo kapacitāti – 1 g tauku/injekcijā.

Pēc nepieciešamības, paraugu kontrolparaugiem ar automātisko pipeti pievieno nepieciešamo daudzumu mērķa analītu šķīdumus, iegūto tauku šķīdumu pārnes gēlfiltrācijas hromatogrāfijas pudelītēs un lielmolekulāros savienojumus atdala ar gēlfiltrācijas hromatogrāfiju. Ikdienu darbiem par kontrolparaugiem lieto iekšlaboratorijas references materiālus.

Iegūto eluenta frakciju ietvaicē rotācijas ietvaicētājā līdz sausam, atlikumu izšķīdina ~ 2 ml heksānā un papildus attīra un fracionē ar kolonnas hromatogrāfiju.

### 3.6.4. Kolonnas hromatogrāfijas attīrīšana un frakcionēšana:

#### *Kolonnu sagatavošana:*

##### *Skāba silikagēla kolonna:*

Stikla kolonnā ievieto stikla vati, ieber ~ 2 cm kolonnas augstumā b/ū nātrija sulfātu un ~ 6 g skāba silikagēla (44% sērskābes).

##### *Deaktivēta alumīnija oksīda kolonna:*

Stikla kolonnā ievieto stikla vati, ieber ~ 2 cm kolonnas augstumā b/ū nātrija sulfātu un 6.0 g deaktivētā bāziska alumīnija oksīda.

#### *Kolonnu kondicionēšana:*

Skāba silikagēla kolonu kondicionē ar 30 ml dihlormetāna/heksāna (1/1). Alumīnija oksīda kolonu secīgi kondicionē ar 30 ml dihlormetāna un 30 ml heksāna.

#### *Parauga ekstrakta attīrīšana un frakcionēšana:*

Pēc GFH procedūras iegūto parauga ekstraktu kvantitatīvi pārnes uz skāba silikagēla kolonnu, noskalojot kolbu divas reizes ar ~ 2 ml heksāna. Kolonnu eluē ar 40 ml dihlormetāna/heksāna (1/1) maisījumu eluentu 50 ml apaļkolbā.

Iegūto frakciju ietvaicē rotācijas ietvaicētājā līdz sausam 35 °C temperatūrā un atlikumu izšķīdina ~ 1 ml heksānā.

Iegūto ekstraktu kvantitatīvi pārnes uz deaktivētā alumīnija oksīda kolonnu, noskalojot kolbu divas reizes ar ~ 1 ml heksāna.

Kolonnu skalo ar 20 ml heksāna, nesavācot iegūto frakciju un analītus eluē ar 20 ml heksāna/dihlormetāna (1/1) maisījumu un 15 ml dihlormetāna, savācot frakcijas 50 ml apaļkolbā.

Iegūto frakciju ietvaicē rotācijas ietvaicētājā līdz ~ 1 ml 35 °C temperatūrā un, pārnesot atlikumu hromatogrāfijas pudelītē ar 250 µl ieliktni turpina tvaicēt līdz sausam mērenā slāpekļa plūsmā.

Sauso atlikumu izšķīdina 50 µl atgūstamības standarta šķīdumā turpmākām GH-AIMS un ŠH-AIMS analīzēm.

### 3.7. Instrumentālā analīze

Instrumentālai analīzei tika izmantotas GH-AIMS un ŠH-AIMS sistēmas. PBDE un jauno LS grupu savienojumiem tika izmantota GH-AIMS sistēma, kas sastāv no *Agilent 6890* gāzu hromatogrāfa un *Autospec Premier* augstās izšķirtspējas masspektrometra, savukārt TBBPA un HBCDD tika analizēti ar ŠH-AIMS, kam tika izmantots *ThermoScientific Q-Exactive LC-HRMS* instruments.

GH-AIMS analīzes parametri

#### *GH/AIMS instrumentālie parametri*

<b>Parametrs</b>	<b>Vērtība</b>
Nesējgāze	He
Plūsmas ātrums, ml/min	1
Režīms	bez plūsmas dalīšanas
GH/AIMS pārejas temp., °C	280
Injektora temp., °C	280
Jonu avota temp., °C	280
Elektronu enerģija, eV	36
MS izšķirtspēja	> 10 000
GH kolonna	Rtx-1614 (Restek) 30 m x 0,25 mm x 0,10 µm
GH kolonnas temperatūras programma	80 °C (2 min) 80 – 240 °C (16 °C /min) 240 – 320 °C (5 °C /min) 320 °C (4 min)
Injekcijas tilpums, µl	1
Analīzes laiks, min	32

Savienojums	Molekulāra formula	Izdalīšanas laiks, min	Fragmenta formula	Fragmenta informācija	Kvantitatīvais / kvalitatīvais jons	Izotopu attiecība
<i>Funkcija 1: 8.50-11.65 min</i>						
DBE-DBCH	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>4</sub>	10.76/10.83	[C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> Br <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[M-HBr-Br+4] <sup>+</sup> / [M-HBr-Br+2] <sup>+</sup>	266.9207 / 264.9227	1.95
BATE	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> O	11.08	[C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>3</sub> O] <sup>+</sup>	[M-C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Br+2] <sup>+</sup> / [M-C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Br+4] <sup>+</sup>	329.7714 / 331.7693	1.03
PFK lock mass	-	-	[C <sub>6</sub> F <sub>11</sub> ] <sup>+</sup>	-	280.9819	-
<i>Funkcija 2: 11.70-12.45 min</i>						
PBDE-17	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Br <sub>3</sub> O	11.99	[C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Br <sub>3</sub> O] <sup>+</sup>	[M+2] <sup>+</sup> / [M+4] <sup>+</sup>	405.8027 / 407.8006	1.03
PBDE-28	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Br <sub>3</sub> O	12.18	[C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Br <sub>3</sub> O] <sup>+</sup>	[M+2] <sup>+</sup> / [M+4] <sup>+</sup>	405.8027 / 407.8006	1.03
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> PBDE-28	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Br <sub>3</sub> O	12.17	[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Br <sub>3</sub> O] <sup>+</sup>	[M+2] <sup>+</sup> / [M+4] <sup>+</sup>	417.8429 / 419.8409	1.03
PFK lock mass	-	-	[C <sub>10</sub> F <sub>15</sub> ] <sup>+</sup>	-	404.9755	-
<i>Funkcija 3: 12.47-14.75 min</i>						
PBEB	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub>	12.72	[C <sub>7</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	[M-CH <sub>3</sub> +4] <sup>+</sup> / [M-CH <sub>3</sub> +6] <sup>+</sup>	484.6032 / 486.6012	1.03
HBB	C <sub>6</sub> Br <sub>6</sub>	13.41	[C <sub>6</sub> Br <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	[M+6] <sup>+</sup> / [M+4] <sup>+</sup>	551.5039 / 549.5059	1.30
PBDE-49	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> O	13.44	[C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> O] <sup>+</sup>	[M+4] <sup>+</sup> / [M+2] <sup>+</sup>	485.7111 / 483.7132	1.46
PBDE-47	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> O	13.73	[C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> O] <sup>+</sup>	[M+4] <sup>+</sup> / [M+2] <sup>+</sup>	485.7111 / 483.7132	1.46
PBBB	C <sub>7</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>6</sub>	14.34	[C <sub>7</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	[M-Br+4] <sup>+</sup> / [M-Br+6] <sup>+</sup>	484.6032 / 486.6012	1.03
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> PBDE-47	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> O	13.72	[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> O] <sup>+</sup>	[M+4] <sup>+</sup> / [M+2] <sup>+</sup>	497.7514 / 495.7534	1.46
PFK lock mass	-	-	[C <sub>11</sub> F <sub>21</sub> ] <sup>+</sup>	-	530.9659	-
<i>Funkcija 4: 14.77-16.50 min</i>						
PBDE-100	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub> O	15.18	[C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub> O] <sup>+</sup>	[M+4] <sup>+</sup> / [M+6] <sup>+</sup>	563.6216 / 565.6196	1.03
PBDE-99	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub> O	15.64	[C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub> O] <sup>+</sup>	[M+4] <sup>+</sup> / [M+6] <sup>+</sup>	563.6216 / 565.6196	1.03
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> PBDE-100	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub> O	15.17	[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub> O] <sup>+</sup>	[M+4] <sup>+</sup> / [M+6] <sup>+</sup>	575.6619 / 577.6598	1.03
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> PBDE-99	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub> O	15.63	[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub> O] <sup>+</sup>	[M+4] <sup>+</sup> / [M+6] <sup>+</sup>	575.6619 / 577.6598	1.03
PFK lock mass	-	-	[C <sub>11</sub> F <sub>21</sub> ] <sup>+</sup>	-	530.9659	-
<i>Funkcija 5: 16.55-19.60 min</i>						
PBDE-155	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> O	16.75	[C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> O] <sup>+</sup>	[M+6] <sup>+</sup> / [M+4] <sup>+</sup>	643.5302 / 641.5322	1.30
PBDE-154	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> O	17.11	[C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> O] <sup>+</sup>	[M+6] <sup>+</sup> / [M+4] <sup>+</sup>	643.5302 / 641.5322	1.30
PBDE-153	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> O	17.88	[C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> O] <sup>+</sup>	[M+6] <sup>+</sup> / [M+4] <sup>+</sup>	643.5302 / 641.5322	1.30
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> PBDE-154	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> O	17.10	[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> O] <sup>+</sup>	[M+6] <sup>+</sup> / [M+4] <sup>+</sup>	655.5704 / 653.5724	1.30
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> PBDE-153	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> O	17.87	[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> O] <sup>+</sup>	[M+6] <sup>+</sup> / [M+4] <sup>+</sup>	655.5704 / 653.5724	1.30
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> PBDE-139	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> O	18.23	[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> O] <sup>+</sup>	[M+6] <sup>+</sup> / [M+4] <sup>+</sup>	655.5704 / 653.5724	1.30
PFK lock mass	-	-	[C <sub>11</sub> F <sub>21</sub> ] <sup>+</sup>	-	530.9659	-
<i>Function 6: 19.65-22.00 min</i>						
PBDE-183	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>7</sub> O	20.42	[C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>7</sub> O] <sup>+</sup>	[M+6] <sup>+</sup> / [M+8] <sup>+</sup>	721.4406 / 723.4386	1.03
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> PBDE-183	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>7</sub> O	20.42	[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>7</sub> O] <sup>+</sup>	[M+6] <sup>+</sup> / [M+8] <sup>+</sup>	655.5704 / 657.5683	1.03
PFK lock mass	-	-	[C <sub>16</sub> F <sub>29</sub> ] <sup>+</sup>	-	742.9531	-

ŠH-AIMS analīzes parametri

*ŠH/AIMS instrumentālie parametri*

<b>Parametrs</b>	<b>Vērtība</b>
Jonizācijas režīms	ESI
"Sheath" gāzes plūsma, a.u.	30
"Aux" gāzes plūsma, a.u.	6
"Sweep" gāzes plūsma, a.u.	0
Spray voltage, kV	4.00
Capillary temperature, °C	240
S-lens RF level	50
Aux gas heater temperature, °C	425
Detection mode	t-SIM
MS resolution	17 500 FWHM
AGC target	1e5
Maximum IT, ms	100

ŠH/AMS instrumentālie parametri un raksturlielumi

Savienojums	Molekulāra formula	Izdalīšanas laiks, min	Fragmenta formula	Fragmenta informācija	Kvantitatīvais / kvalitatīvais jons	Izotopu attiecība
<i>Funkcija 1: 19.00-28.00 min</i>						
$\alpha$ -HBCD	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>6</sub>	4.70	[C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> Br <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	[M-H+6] <sup>-</sup> / [M-H+4] <sup>-</sup>	640.6374 / 638.6396	1.30
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> $\alpha$ -HBCD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>6</sub>	4.70	[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> Br <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	[M-H+6] <sup>-</sup> / [M-H+4] <sup>-</sup>	652.6782 / 650.6804	1.30
$\beta$ -HBCD	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>6</sub>	5.00	[C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> Br <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	[M-H+6] <sup>-</sup> / [M-H+4] <sup>-</sup>	640.6374 / 638.6396	1.30
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> $\beta$ -HBCD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>6</sub>	5.00	[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> Br <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	[M-H+6] <sup>-</sup> / [M-H+4] <sup>-</sup>	652.6782 / 650.6804	1.30
$\gamma$ -HBCD	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>6</sub>	5.20	[C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> Br <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	[M-H+6] <sup>-</sup> / [M-H+4] <sup>-</sup>	640.6374 / 638.6396	1.30
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> $\gamma$ -HBCD	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>6</sub>	5.20	[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> Br <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	[M-H+6] <sup>-</sup> / [M-H+4] <sup>-</sup>	652.6782 / 650.6804	1.30

### 3.8. Kvalitātes kontrole un rezultātu ziņošana

Analizējamo savienojumu fona līmeņu ietekmi uz iegūto rezultātu kontrolē, iekļaujot katrā analīžu sērijā vismaz vienu tukšo procedūras paraugu (parauga sagatavošana bez matricas). Iegūtie rezultāti reāliem paraugiem tiek koriģēti, ņemot vērā savienojumu koncentrācijas tukšā procedūras paraugā. Atgūstamības kontrolei katrā analīžu sērijā iekļauj references materiālu vai paraugu ar standartpiedevu. References materiāla rezultātus reģistrē kontrolkartēs. Sistēmas kalibrēšanai izmanto piecu punktu kalibrācijas taisnes. Kalibrācijas darba šķīdumu sērijas analizē katrā analīžu sērijā. Kalibrācijas verificēšanai sērijas beigās analizē darba šķīdumu ar koncentrāciju, kas atbilst kalibrācijas vidējām punktam. Verificēšanas punkta koncentrācijām jābūt robežās  $\pm 15\%$  no teorētiskās vērtības. Iekšējo standartu atgūstamības kontrolē katram paraugam. Vielu identifikāciju veic izmantojot konkrēto fragmentu masas un vielu izdalīšanas laikus, kam jābūt  $\pm 15$  s robežās no kalibrēšanas uzdoto laiku rezultātiem. Savienojumu kvantificēšanu veic ar iekšējo standartu metodi. Paraugiem ziņo rezultātus ng/kg vienībās uz parauga masu. Savienojumu summārās koncentrācijas ziņo, ka augšējo un apakšējo robežu (ieskaitot vai neieskaitot kvantitatīvās noteikšanas robežas).



## 4. Rezultāti un to izvērtējums

Informācija par liesmas slāpētāju līmeņiem pārtikas produktu paraugos ir apkopota grafiski un tabulās zemāk. Savienojumi tika sadalīti četras klasēs, atkarībā no komponentu struktūru radniecības: jaunie un alternatīvie bromētie liesmas slāpētāji (JBLS), polibromētie difenila ēteri (PBDE), dechlorānu grupas savienojumi (DGS) un heksabromociklododekāni (HBCDD). Iegūto summāro koncentrāciju izvērtējumam tika ņemtas augšējās robežas (ieskaitot kvantitatīvo noteikšanas robežu). Šāda "sliktākā gadījuma" scenārija pieeja tika piemērota, jo pētījumā uzmanība tiek pievērsta ne tikai šo piesārņotāju klātbūtnes datiem pārtikas produktos, bet arī iespējamo risku novērtēšanai patērētājiem no uztura, kas satur liesmas slāpētājus.

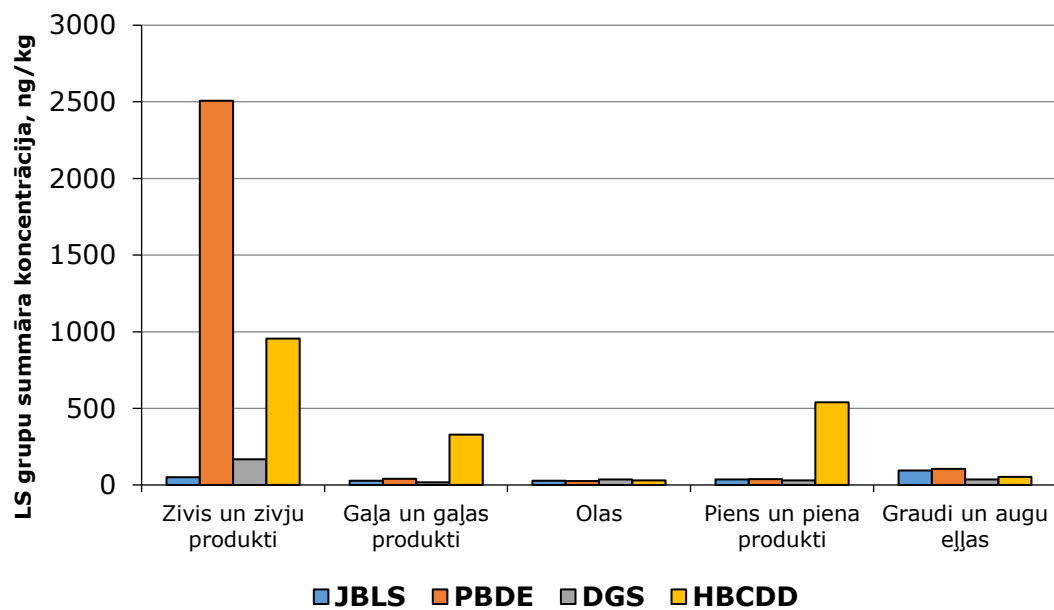
Visi izmeklējamie LS komponenti tika detektēti vismaz kādā no paraugiem. No JBLS grupas savienojumiem visbiežāk sastopamais komponents bija HBB, kas bija detektēts 95% paraugos, tomēr koncentrācijas paraugos nebija augstas, sasniedzot vidējo vērtību 6,70 ng/kg. Līdzīgi zemas koncentrācijas paraugos uzrāda arī JBLS pārstāvji PBEB, PBBB un TBP-DPE kuru koncentrācijas vidēji svārstījās zem 10 ng/kg. BATE savienojums tika detektēts tikai dažos paraugos (18%) pie koncentrācijām, kas ir tuvu metodes kvantitatīvās noteikšanas robežai. Visaugstākās koncentrācijas no JBLS grupas tika detektētas savienojumam DBE-DBCH, kurš tika konstatēts 63% paraugos un kuru maksimālā koncentrācija zivju paraugiem sasniedza vērtību 132 ng/kg, savukārt vidējā koncentrācija analizējamos paraugos bija 24 ng/kg. Kopumā JBLS grupas savienojumi uzrāda relatīvi zemas koncentrācijas visos paraugos, salīdzināmās ar koncentrācijām, kas tika iegūtas DGS grupas savienojumiem.

No DGS grupas pārstāvjiem visbiežāk (95% paraugos) tika detektēti *Dehlorane Plus* (DP) komerciāla produkta sastāvdaļas *syn-DP* un *anti-DP*. DP dechlorētie produkti tika detektēti tikai 5 - 20% no paraugiem, kas var norādīt uz DP komponentu stabilitāti pret degradāciju. Komponenti Dec-602 un Dec-603 tika detektēti 68% un 25% paraugos attiecīgi. Kaut arī zināms, ka toksicitātes dēļ komponenta Mirex lietošana ir aizliegta jau vairākas desmitgades, to klātbūtne tika apstiprināta 43% paraugos, kas norāda uz šī savienojuma bioakumulāciju un stabilitāti apkārtējā vidē. Kopumā DGS grupas savienojumu koncentrācijas analizējamos paraugos nebija augstas, izņemot mencu aknu paraugu, kurā summārā DGS grupas komponentu koncentrācija sastāda 1025 ng/kg, kas savukārt apstiprina to, ka pastāv pārtikas produktu grupas ar paaugstinātu DGS piesārņojuma risku.

Visaugstākās koncentrācijas no LS pārstāvjiem analizējamos pārtikas produktos uzrāda PBDE savienojumi. Maksimālās vidējās PBDE savienojumu summu koncentrācijas analizējamiem paraugiem tika detektētās zivju un zivju produktu paraugu grupā sasniedzot 2500 ng/kg. Zivju paraugiem augstāku proporciju PBDE savienojumu profilā sastāda tetra-bromo aizvietotie savienojumi, kas vidēji sastāda ~ 65% no kopējā PBDE satura. Pārējām pārtikas produktu grupām dominējošs ieguldījums bija penta-bromētiem pārstāvjiem, kas sastāda vidēji ~45% no kopējās PBDE koncentrācijas, savukārt tetra-bromēto PBDE ieguldījums bija tikai ~30%. Ņemot vērā to, ka vēsturiski pielietoto tehnisko PBDE maisījumu "Penta-BDE" sastāvā dominē penta-

bromētie savienojumi, šī stipra atšķirība PBDE komponentu profilos (tetra-bromēto savienojumu dominēšana) starp zivju paraugu grupu un pārējo pārtikas produktu grupām var būt skaidrojama ar ūdens organismu specifisku spēju bioakumulēt PBDE savienojumus, kā arī ar iespējamo augstāk bromēto PBDE komponentu biotransformāciju un debromēšanu par komponentiem ar zemāko bromēšanas pakāpi. Īpašu uzmanību jāpievērš mencu aknām, jo saskaņā ar rezultātiem var redzēt, ka šī grupa var būt stipri piesārņota ar PBDE savienojumiem, sasniedzot koncentrāciju PBDE summai analizējamā mencu aknu parauga līdz pat 10490 ng/kg. Parējās pārtikas produktu grupās PBDE LS pārstāvju saturs bija krietni zemāks par zivju paraugu grupu, ka arī salīdzinoši viendabīgs, sasniedzot vidējās koncentrācijas līdz ~ 100 ng/kg. Šī stipra atšķirība norāda uz to, ka ūdens organismi joprojām stipri pakļauti PBDE bioakumulācijai no vēsturiski pielietotiem komerciāliem PBDE maisījumiem, kuri savas stabilitātes dēļ uzkrāti ūdens tilpnēs, savukārt pazemes organismi un flora pakļauti PBDE akumulācijai zemākā mērā.

Mūsdienās plaši pielietotais LS pārstāvis HBCDD tika detektēts visos paraugos. Līdzīgi PBDE komponentiem, augstākās HBCDD koncentrācijas tika noteiktas zivju paraugu grupā. Rezultāti uzrāda vidējo HBCDD diastereomēru summas koncentrāciju zivju paraugos 950 ng/kg, maksimumu sasniedzot Atlantijas makreles paraugā, kurā HBCDD summa bija 2177 ng/kg. Zivju paraugu grupas ietvaros zemākā HBCDD summu koncentrācija 113 ng/kg tika noteikta makreļtunzivis paraugam. Atšķirībā no PBDE savienojumiem, nozīmīgas HBCDD koncentrācijas tika konstatētas ne tikai zivju paraugu grupā, bet arī gaļas un piena produktos. Vidēja HBCDD summas koncentrācija piena produktu paraugos bija 540 ng/kg uzradot maksimālo koncentrāciju 1495 ng/kg sviesta paraugam, savukārt gaļas produktu grupai vidēja HBCDD summas koncentrācija bija 330 ng/kg ar maksimālo koncentrāciju 685 ng/kg, kas tika noteikta sausētās cūkgaļas paraugā. Visās paraugu grupās HBCDD diastereomēru profilā dominēja  $\alpha$ -HBCDD, kas apstiprina iepriekšējos pētījumus par HBCDD izplatību gan dzīvajos organismos, gan pārtikas produktos. Komerciāli pielietojamie HBCDD maisījumi sastāv galvenokārt no  $\gamma$ -HBCDD diastereomēra, kas uzkrājas apkārtējā vidē, nemainot savu modifikāciju. Tomēr akumulējoties dzīvajos organismos,  $\gamma$ -HBCDD stereoselektīvi pārvēršas par  $\alpha$ -HBCDD diastereomēru, kas rezultātā dominē dzīvnieku izcelsmes produktu HBCDD profilā.



*LS grupu summāro koncentrāciju sadalījums starp pārtikas produktu grupām (rezultāti prezentēti, ņemot vērā augšējo robežu).*

LS savienojumu koncentrācijas zivju produktu grupā

Zivis un zivju produktu paraugi	1Z	2Z	3Z	4Z	5Z	6Z	7Z	8Z
<b>Jaunie bromētie liesmas slāpētāji (JBLS), ng/kg parauga</b>								
DBE-DBCH	<10,5	<3,9	21,2	<6,30	<8,23	132	<8,59	50,4
PBEB	<0,96	2,54	3,12	2,20	2,58	3,13	2,49	2,25
HBB	4,18	2,85	11,1	6,30	5,73	11,2	7,47	17,8
BATE	<1,60	1,37	1,96	<0,86	<0,97	<3,29	<1,02	3,63
PBBB	1,96	0,97	2,72	<5,0	<3,5	<4,14	3,65	<7,4
TBP-DBPE	<1,07	1,50	7,98	3,50	2,36	4,70	4,79	7,61
<b>JBLS summa ieskaitot KNR</b>	<b>20,3</b>	<b>13,1</b>	<b>48,0</b>	<b>24,2</b>	<b>23,4</b>	<b>158</b>	<b>28,0</b>	<b>89,1</b>
<b>JBLS summa neieskaitot KNR</b>	<b>6,14</b>	<b>9,23</b>	<b>48,0</b>	<b>12,0</b>	<b>10,7</b>	<b>151</b>	<b>18,4</b>	<b>81,7</b>
<b>Polibromētie difenila ēteri (PBDE), ng/kg parauga</b>								
BDE-17	18,6	15,1	1,29	15,0	10,6	11,5	2,83	<1,56
BDE-28	21,6	471,1	3,12	35,0	27,3	58,7	17,4	50,7
BDE-49	412	1620	3,25	500	470	396	184	266
BDE-47	588	4668	29,2	720	696	883	291	828
BDE-100	151	1493	4,21	182	167	179	87,8	243
BDE-99	140	24,4	11,2	112	140	39,6	81,9	97,6
BDE-155	45,9	819	1,14	75,0	58,2	127	35,1	104
BDE-154	108	1286	2,82	115	127	144	65,8	151
BDE-153	24,4	86,8	<2,44	45,0	37,1	15,0	17,5	39,2
BDE-183	<4,8	<6,50	<4,59	<6,00	<4,70	<7,32	<9,82	<8,72
<b>PBDE summa ieskaitot KNR</b>	<b>1514</b>	<b>10490</b>	<b>63,3</b>	<b>1805</b>	<b>1738</b>	<b>1861</b>	<b>794</b>	<b>1789</b>
<b>PBDE summa ieskaitot KNR</b>	<b>1509</b>	<b>10484</b>	<b>56,2</b>	<b>1799</b>	<b>1733</b>	<b>1853</b>	<b>784</b>	<b>1779</b>
<b>Dehlorana grupas savienojumi (DGS), ng/kg parauga</b>								
Mirex	61,9	74,8	<0,12	9,00	8,60	3,73	1,60	5,37
DBHCTD	<4,79	713	<2,29	19,0	17,9	7,32	<3,14	<6,29
Dec 602	<1,70	96,1	2,28	3,90	5,88	4,32	5,06	10,0
Dec 603	<1,21	126	<0,68	<0,65	<0,43	<0,76	<0,64	19,9
Cl10DP	<0,24	<0,26	<0,38	<0,25	<0,24	<0,49	<0,29	<0,53
Syn-DP	2,97	4,93	3,17	7,00	6,14	5,39	2,74	7,72
Cl11DP	<0,58	0,94	0,46	<0,89	<0,74	1,13	<0,78	<1,13
Anti-DP	8,20	8,98	10,8	9,00	8,74	11,5	4,81	13,6
<b>DGS summa ieskaitot KNR</b>	<b>81,6</b>	<b>1025</b>	<b>20,15</b>	<b>49,7</b>	<b>48,7</b>	<b>34,66</b>	<b>19,1</b>	<b>64,6</b>
<b>DGS summa ieskaitot KNR</b>	<b>73,1</b>	<b>1025</b>	<b>16,68</b>	<b>47,9</b>	<b>47,3</b>	<b>33,41</b>	<b>14,2</b>	<b>56,6</b>
<b>Hexabromociklododekāna diastereomēri (HBCDD), ng/kg parauga</b>								
α-HBCD	221	981	113	1210	933	931	2176	986
β-HBCD	2,44	1,96	2,09	<0,50	<0,50	27,0	<0,50	5,20
γ-HBCD	0,73	2,26	2,26	9,00	7,58	10,7	<0,50	10,0
<b>HBCDD summa ieskaitot KNR</b>	<b>224</b>	<b>985</b>	<b>118</b>	<b>1220</b>	<b>941</b>	<b>969</b>	<b>2177</b>	<b>1001</b>
<b>HBCDD summa ieskaitot KNR</b>	<b>224</b>	<b>985</b>	<b>118</b>	<b>1219</b>	<b>941</b>	<b>969</b>	<b>2176</b>	<b>1001</b>

LS savienojumu koncentrācijas gaļas produktu grupā

Gaļa un gaļas produktu paraugi	1G	2G	3G	4G	5G	6G	7G	8G
<b>Jaunie bromētie liesmas slāpētāji (JBLS), ng/kg parauga</b>								
DBE-DBCH	34,6	<3,7	10,7	<3,92	<4,26	20,1	<8,12	18,4
PBEB	5,66	<1,55	0,95	<0,45	0,34	<0,56	1,24	<1,46
HBB	9,82	7,04	9,03	1,60	1,38	5,74	4,34	6,19
BATE	3,36	<2,55	<0,88	<0,65	<0,70	<0,92	<1,15	<1,89
PBBB	1,23	3,70	4,98	<5,55	<3,43	<4,22	<9,38	7,63
TBP-DBPE	6,13	2,15	1,65	0,80	0,90	2,23	1,91	<0,54
<b>JBLS summa ieskaitot KNR</b>	<b>60,8</b>	<b>20,7</b>	<b>28,2</b>	<b>13,0</b>	<b>11,0</b>	<b>33,7</b>	<b>26,1</b>	<b>36,1</b>
<b>JBLS summa neieskaitot KNR</b>	<b>60,8</b>	<b>12,9</b>	<b>27,3</b>	<b>2,40</b>	<b>2,62</b>	<b>28,0</b>	<b>7,49</b>	<b>32,2</b>
<b>Polibromētie difenila ēteri (PBDE), ng/kg parauga</b>								
BDE-17	<0,52	<0,70	0,59	0,25	0,32	0,65	0,43	<0,74
BDE-28	3,56	1,66	0,92	0,46	0,37	0,95	0,89	1,29
BDE-49	3,45	1,18	1,14	0,41	0,65	1,18	1,36	0,75
BDE-47	16,7	17,0	6,79	4,40	3,27	17,7	15,8	16,3
BDE-100	5,79	1,62	2,81	0,53	<0,72	3,99	3,07	2,58
BDE-99	14,2	10,7	4,22	2,01	0,54	29,3	7,83	14,5
BDE-155	2,05	<4,01	1,23	<0,95	<0,45	<1,34	<1,65	<2,96
BDE-154	3,68	2,22	2,15	<1,13	0,59	<1,59	0,98	2,80
BDE-153	6,67	<2,44	3,10	<1,83	<1,20	9,13	<2,20	2,59
BDE-183	<6,74	<7,01	5,16	<2,45	<1,87	4,77	<2,57	<4,05
<b>PBDE summa ieskaitot KNR</b>	<b>63,3</b>	<b>48,5</b>	<b>28,1</b>	<b>14,4</b>	<b>10,0</b>	<b>70,5</b>	<b>36,8</b>	<b>48,6</b>
<b>PBDE summa ieskaitot KNR</b>	<b>56,1</b>	<b>34,4</b>	<b>28,1</b>	<b>8,06</b>	<b>5,74</b>	<b>67,6</b>	<b>30,4</b>	<b>40,8</b>
<b>Dehlorana grupas savienojumi (DGS), ng/kg parauga</b>								
Mirex	0,20	<1,01	<0,12	<0,66	<0,73	<0,75	<0,98	<0,20
DBHCTD	0,45	<4,84	<2,19	<1,48	<1,66	<14,1	<4,57	<3,81
Dec 602	2,69	<1,09	1,09	<1,67	<1,46	0,74	<1,48	0,80
Dec 603	2,16	<1,9	2,58	<0,90	<1,02	<1,05	<0,90	<0,89
Cl10-DP	<0,22	<0,86	1,96	<0,40	<0,32	<0,98	<0,41	<0,29
Syn-DP	4,09	4,67	3,87	0,91	0,77	3,31	1,28	2,24
Cl11-DP	1,11	<1,05	1,67	<0,42	<0,35	<1,09	<0,88	<1,01
Anti-DP	11,5	9,34	6,79	1,75	1,51	5,58	5,44	5,10
<b>DGS summa ieskaitot KNR</b>	<b>22,4</b>	<b>24,8</b>	<b>20,3</b>	<b>8,19</b>	<b>7,82</b>	<b>27,6</b>	<b>15,9</b>	<b>14,3</b>
<b>DGS summa ieskaitot KNR</b>	<b>22,2</b>	<b>14,0</b>	<b>18,0</b>	<b>2,66</b>	<b>2,28</b>	<b>9,63</b>	<b>6,72</b>	<b>8,14</b>
<b>Hexabromociklododekāna diastereomēri (HBCDD), ng/kg parauga</b>								
α-HBCD	50,0	580	125	520	292	673	26,5	148
β-HBCD	3,50	29,0	18,7	24,9	36,5	6,70	3,28	10,6
γ-HBCD	<0,50	24,2	11,2	2,77	20,7	5,01	<0,50	12,8
<b>HBCDD summa ieskaitot KNR</b>	<b>54,0</b>	<b>633</b>	<b>155</b>	<b>548</b>	<b>349</b>	<b>685</b>	<b>30,2</b>	<b>171</b>
<b>HBCDD summa ieskaitot KNR</b>	<b>53,5</b>	<b>633</b>	<b>155</b>	<b>548</b>	<b>349</b>	<b>685</b>	<b>29,7</b>	<b>171</b>

LS savienojumu koncentrācijas olu paraugu grupā

Olu paraugi	10	20	30	40	50	60	70	80
<b>Jaunie bromētie liesmas slāpētāji (JBLS), ng/kg parauga</b>								
DBE-DBCH	7,54	6,65	21,4	19,8	6,46	25,0	10,4	20,3
PBEB	<0,43	<0,49	1,85	0,57	0,60	1,47	<0,90	1,33
HBB	0,93	1,62	5,71	2,76	1,41	4,28	1,26	3,42
BATE	<0,52	<0,38	<1,47	<1,24	<0,54	<0,73	<1,16	<2,25
PBBB	<3,26	<5,17	<12,5	<8,32	3,65	<13,7	2,01	<8,61
TBP-DBPE	<0,30	1,08	2,89	1,85	0,86	1,65	1,07	1,44
JBLS summa ieskaitot KNR	13,0	15,4	45,8	34,6	13,5	46,8	16,8	37,3
JBLS summa neieskaitot KNR	8,47	9,35	31,8	25,0	13,0	32,4	14,7	26,5
<b>Polibromētie difenila ēteri (PBDE), ng/kg parauga</b>								
BDE-17	0,31	0,14	0,47	<0,47	<0,20	<0,48	0,08	0,19
BDE-28	0,35	0,28	1,17	0,92	0,36	0,94	0,51	0,87
BDE-49	0,33	0,40	1,00	1,78	0,39	0,93	1,05	0,65
BDE-47	4,10	3,42	11,7	11,0	3,54	10,8	6,07	8,21
BDE-100	<0,98	0,52	2,07	2,68	0,54	1,64	1,12	0,75
BDE-99	1,51	2,40	7,06	9,01	2,23	9,85	4,41	5,23
BDE-155	<0,45	<0,52	<1,93	<1,90	<0,81	<2,44	<1,70	<3,80
BDE-154	<0,54	<0,61	<2,28	<2,24	<0,96	<2,89	<2,01	<4,49
BDE-153	1,56	<0,90	4,00	3,66	<1,35	<4,20	<3,02	<7,27
BDE-183	<3,18	1,18	1,69	4,72	1,50	3,95	3,92	<6,71
PBDE summa ieskaitot KNR	13,3	10,4	33,4	38,4	11,9	38,1	23,9	38,2
PBDE summa ieskaitot KNR	8,16	8,34	29,2	33,8	8,56	28,1	13,2	15,9
<b>Dehlorana grupas savienojumi (DGS), ng/kg parauga</b>								
Mirex	<8,75	<0,05	<0,25	<0,30	<0,07	<0,35	<0,14	<0,26
DBHCTD	<3,20	<0,89	<4,68	<5,56	4,58	1,07	<2,63	<4,79
Dec 602	<0,88	0,18	1,14	0,86	0,16	0,49	0,32	<0,65
Dec 603	<0,63	<0,24	0,51	<1,22	<0,23	<0,86	0,08	<1,04
Cl10DP	<0,27	<0,11	<0,32	<0,55	<0,13	<0,42	<0,22	<0,41
Syn-DP	4,04	2,31	7,55	13,6	3,36	20,1	5,56	7,69
Cl11DP	<0,69	<0,14	<0,66	<1,21	<0,27	<0,85	<0,51	<0,79
Anti-DP	10,6	8,15	22,8	26,9	11,3	54,5	19,0	25,2
DGS summa ieskaitot KNR	29,0	12,1	37,9	50,2	20,1	78,6	28,5	40,8
DGS summa ieskaitot KNR	14,6	10,6	32,0	41,4	19,4	76,1	25,0	32,9
<b>Hexabromociklododekāna diastereomēri (HBCDD), ng/kg parauga</b>								
α-HBCD	6,17	12,6	55,4	55,2	27,9	56,8	3,17	14,8
β-HBCD	0,46	<0,50	2,35	0,71	<0,50	1,53	<0,50	<0,50
γ-HBCD	<0,50	0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
HBCDD summa ieskaitot KNR	7,13	13,6	58,3	56,4	28,9	58,8	4,17	15,8
HBCDD summa ieskaitot KNR	6,63	13,1	57,8	55,9	27,9	58,3	3,17	14,8

LS savienojumu koncentrācijas piena un piena produktu paraugu grupā

Piena un piena produktu paraugi	1P	2P	3P	4P	5P	6P	7P	8P
<b>Jaunie bromētie liesmas slāpētāji (JBLS), ng/kg parauga</b>								
DBE-DBCH	9,69	60,9	4,41	3,59	27,9	<2,6	5,44	18,0
PBEB	<0,50	2,70	<0,23	0,11	0,73	2,90	<0,30	0,78
HBB	2,33	21,8	1,61	1,15	4,29	12,5	1,89	4,83
BATE	<1,19	4,95	<0,12	<0,28	<1,60	<7,06	<0,66	<1,33
PBBB	0,54	11,4	<2,31	<1,91	<3,4	7,11	0,79	<2,82
TBP-DBPE	1,24	36,5	0,76	0,52	1,38	6,99	0,70	3,42
JBLS summa ieskaitot KNR	15,5	138	9,44	7,56	39,3	39,1	9,78	31,2
JBLS summa neieskaitot KNR	13,8	138	6,78	5,37	34,3	29,5	8,82	27,1
<b>Polibromētie difenila ēteri (PBDE), ng/kg parauga</b>								
BDE-17	0,26	2,10	0,09	0,08	0,31	1,42	0,21	<0,71
BDE-28	0,48	3,38	0,22	0,09	0,61	2,38	0,49	0,78
BDE-49	<0,59	4,13	0,20	0,21	0,54	2,07	0,34	0,99
BDE-47	5,16	46,1	3,74	3,07	8,85	34,7	5,81	10,1
BDE-100	0,66	6,95	0,47	0,37	1,55	2,69	0,65	0,95
BDE-99	2,31	25,4	1,86	1,35	4,81	9,88	2,14	3,78
BDE-155	<0,85	<9,51	<0,15	<0,42	<2,84	<8,29	<0,59	<1,37
BDE-154	<1,00	<11,2	0,18	<0,50	<3,36	<9,80	<0,70	<1,63
BDE-153	<2,11	<19,4	0,41	<0,77	<5,02	<1,80	<1,08	<2,56
BDE-183	<1,37	6,10	0,31	<0,44	0,91	<5,3	<1,25	<2,01
PBDE summa ieskaitot KNR	14,8	134	7,63	7,30	28,8	78,3	13,3	24,9
PBDE summa ieskaitot KNR	8,87	94,1	7,48	5,17	17,6	53,1	9,64	16,6
<b>Dehlorana grupas savienojumi (DGS), ng/kg parauga</b>								
Mirex	<0,04	5,45	<0,02	0,11	0,53	0,72	0,08	0,12
DBHCTD	<0,72	<20,4	0,06	0,03	<2,51	<7,01	<0,81	<2,25
Dec 602	0,25	26,3	0,09	0,08	<0,34	<0,95	0,29	0,51
Dec 603	<0,32	19,1	<0,14	<0,09	<0,54	<1,35	<0,19	<0,63
Cl10DP	<0,12	<0,78	<0,06	<0,03	<0,27	<0,59	<0,09	<0,26
Syn-DP	1,17	34,8	0,22	0,27	1,87	3,87	0,50	2,13
Cl11DP	<0,25	<1,14	<0,13	<0,14	<1,14	<1,62	<0,31	<0,69
Anti-DP	2,36	59,1	0,63	0,57	2,84	14,4	2,07	4,51
DGS summa ieskaitot KNR	5,23	167	1,35	1,32	10,0	30,5	4,34	11,1
DGS summa ieskaitot KNR	3,78	145	1,00	1,06	5,24	19,0	2,94	7,27
<b>Hexabromociklododekāna diastereomēri (HBCDD), ng/kg parauga</b>								
α-HBCD	128	1473	107	365	53,1	976	157	697
β-HBCD	13,3	<0,50	9,92	38,1	2,47	90,5	15,1	68,0
γ-HBCD	5,82	21,7	5,00	17,7	1,80	41,0	6,81	26,1
HBCDD summa ieskaitot KNR	147	1496	122	420	57,4	1107	179	792
HBCDD summa ieskaitot KNR	147	1495	122	420	57,4	1107	179	792

LS savienojumu koncentrācijas graudu produktu un eļļu paraugu grupā

Graudu produktu un eļļu paraugi	1GE	2GE	3GE	4GE	5GE	6GE	7GE	8GE
<b>Jaunie bromētie liesmas slāpētāji (JBLS), ng/kg parauga</b>								
DBE-DBCH	16,9	28,6	<6,3	10,4	<74,7	<39,9	<33,3	<54,9
PBEB	0,52	5,04	39,0	4,60	3,50	<11,5	1,98	4,92
HBB	3,70	5,93	29,5	4,09	9,17	<42,6	<23,1	18,8
BATE	<0,59	1,97	16,5	<0,16	<11,3	<23,3	<6,12	<8,42
PBBB	1,12	1,46	57,1	0,87	5,07	<25	<68,3	20,1
TBP-DBPE	1,38	4,63	19,7	2,81	<2,19	<3,70	<1,22	2,47
<b>JBLS summa ieskaitot KNR</b>	<b>24,3</b>	<b>47,6</b>	<b>168</b>	<b>23,0</b>	<b>106</b>	<b>146</b>	<b>134</b>	<b>110</b>
<b>JBLS summa neieskaitot KNR</b>	<b>23,7</b>	<b>47,6</b>	<b>162</b>	<b>22,8</b>	<b>17,7</b>	<b>0,00</b>	<b>1,98</b>	<b>46</b>
<b>Polibromētie difenila ēteri (PBDE), ng/kg parauga</b>								
BDE-17	<0,20	1,72	15,4	<0,08	<3,00	1,10	0,40	<2,87
BDE-28	0,62	2,59	18,9	2,18	<3,47	2,73	0,90	1,65
BDE-49	1,01	2,27	15,9	1,94	2,28	1,37	2,95	9,83
BDE-47	12,6	23,4	41,0	8,81	6,10	14,4	5,65	21,1
BDE-100	2,81	4,97	16,9	2,77	<8,78	4,70	<22,8	6,20
BDE-99	4,11	26,9	28,2	3,71	2,37	26,6	<43,6	18,1
BDE-155	0,44	1,51	12,3	1,49	<11,6	<22,3	<3,25	<16,0
BDE-154	1,17	3,96	14,5	2,13	<13,8	<26,3	<3,84	<19,0
BDE-153	2,59	7,17	16,1	2,62	<19,6	<41,0	<8,92	<30,6
BDE-183	1,13	<6,13	24,4	<1,10	<8,35	<45,0	3,40	<9,80
<b>PBDE summa ieskaitot KNR</b>	<b>26,7</b>	<b>80,6</b>	<b>204</b>	<b>26,8</b>	<b>79,4</b>	<b>185</b>	<b>95,7</b>	<b>135</b>
<b>PBDE summa ieskaitot KNR</b>	<b>26,5</b>	<b>74,4</b>	<b>204</b>	<b>25,7</b>	<b>10,8</b>	<b>50,9</b>	<b>13,3</b>	<b>56,9</b>
<b>Dehlorana grupas savienojumi (DGS), ng/kg parauga</b>								
Mirex	1,14	<0,17	2,45	0,23	<0,32	<0,87	<1,51	<0,46
DBHCTD	<0,94	<3,12	<4,86	<0,30	<6,05	<16,2	<28,3	<8,57
Dec 602	<0,13	1,87	11,6	1,84	<0,82	<2,19	<3,83	1,23
Dec 603	<0,32	1,4	10,2	1,10	<2,28	<4,84	<12,5	<3,41
Cl10DP	<0,13	<0,38	<0,74	0,42	<1,23	<2,07	<7,38	<1,95
Syn-DP	0,72	3,95	17,4	1,80	<3,93	<5,68	3,03	4,95
Cl11DP	<0,27	0,58	5,88	0,90	<3,25	<7,67	<2,52	<3,03
Anti-DP	<0,59	5,57	25,8	2,03	<7,11	<10,6	6,18	16,1
<b>DGS summa ieskaitot KNR</b>	<b>4,24</b>	<b>17,0</b>	<b>78,9</b>	<b>8,62</b>	<b>25,0</b>	<b>50,1</b>	<b>65,3</b>	<b>39,7</b>
<b>DGS summa ieskaitot KNR</b>	<b>1,86</b>	<b>13,4</b>	<b>73,3</b>	<b>8,32</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>9,21</b>	<b>22,3</b>
<b>Hexabromociklododekāna diastereomēri (HBCDD), ng/kg parauga</b>								
$\alpha$ -HBCD	36,9	7,97	9,00	4,97	89,1	64,1	132	48,5
$\beta$ -HBCD	1,42	0,62	3,90	4,18	4,66	4,91	3,46	2,98
$\gamma$ -HBCD	0,64	0,36	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50	1,64
<b>HBCDD summa ieskaitot KNR</b>	<b>38,9</b>	<b>8,95</b>	<b>13,4</b>	<b>9,65</b>	<b>94,2</b>	<b>69,5</b>	<b>135,6</b>	<b>53,1</b>
<b>HBCDD summa ieskaitot KNR</b>	<b>38,9</b>	<b>8,95</b>	<b>12,9</b>	<b>9,15</b>	<b>93,7</b>	<b>69,0</b>	<b>135,1</b>	<b>53,1</b>



## 5. Secinājumi

Šis pētījums apstiprina liesmas slāpētāju izplatību pārtikas produktos. Visaugstākās liesmas slāpētāju koncentrācijas tika konstatētas zivju paraugos, kas apstiprina iepriekšējos pētījumus par noturīgo organisko piesārņotāju klātbūtni ūdens biotā. Zivis un cita ūdens biota caur organismu filtrē lielus ūdens daudzumus un piesārņotāji, kas ir absorbēti uz sedimentu un citu disperso daļiņu virsmām nonāk ūdens iedzīvotāju organismos un bioakumulējas.

Viszemākās LS koncentrācijas tika detektētas graudu un eļļu un olu paraugu grupās. Kopumā, LS grupu summāro koncentrāciju sadalījums paraugos bija sekojošs: PBDE > HBCDD > DGS > JBLS. PBDE savienojumi stipri dominēja zivju produktu grupā, savukārt HBCDD dominēja gan zivju, gan arī gaļas produktu un piena produktu grupās. Kopumā JBLS savienojumu koncentrācijas pārtikas produktu paraugos bija relatīvi zemas, kas tipiski sastāda summāro koncentrāciju zem 50 ng/kg. DGS savienojumu summārās koncentrācijas paraugos bija līdzīgas JBLS grupas koncentrācijām, izņemot zivju paraugu grupu, kur DGS savienojumi rāda paaugstinātus līmeņus.

Salīdzinot PBDE un HBCDD komponentu sadalījumu pārtikas produktu grupās, var redzēt, ka vēsturiski plaši pielietoto un pašlaik aizliegto LS pārstāvju PBDE saturs zivju produktos ir krietni augstāks nekā citās produktu grupās, savukārt pašlaik plaši pielietoto HBCDD koncentrācijas sadalītas pārtikas produktu grupās vienmērīgāk. Šie rezultāti var norādīt uz to, ka cilvēki arvien mazāk lieto materiālus, kas satur vēsturiski pielietotus PBDE maisījumus, kas samazina to emisiju apkārtējā vidē, savukārt arvien vairāk tiek pielietotas arī alternatīvas LS vielas, kas nonāk barības ķēdēs un to apstiprina HBCDD piemērs, kas tika konstatēts visos paraugos.

Neskatoties uz to, ka PBDE savienojumu koncentrācijas pārtikas produktu grupu vairumam ir relatīvi zemas, PBDE joprojām uzrāda augstas koncentrācijas zivju paraugos, apstiprinot šo savienojumu nekontrolējamas pielietošanas nelabvēlīgas sekas. Kopumā iegūtie dati rāda, ka liesmas slāpētāju klātbūtnei pārtikas produktos potenciāli var būt toksikoloģiskā nozīme, tomēr pašlaik nav iespējams to izvērtēt. Vairumam LS komponentu nav toksikoloģijas datu, savukārt savienojumiem, kuriem nelabvēlīgie toksiskuma efekti dzīvajiem organismiem ir pierādīti, maksimāli pieļaujamas normas pārtikas produktiem neeksistē. Ņemot vērā to, ka kopumā attiecībā uz LS savienojumiem trūkst informācija par to saturu pārtikas produktos, iegūtiem datiem ir nenoliedzama nozīme, lai nodrošinātu diskusiju ar pārtikas drošības iestādēm par iespējamo maksimālo normu ieviešanu un atbalstītu Latvijas pārtikas produktu ražošanas nozares.