

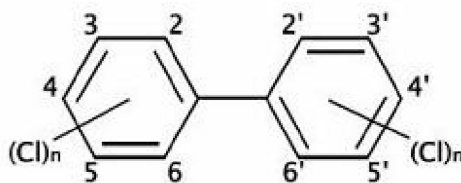


Latvia

PASŪTĪTĀJS: ANO ATTĪSTĪBAS PROGRAMMA/ PASAULES VIDES FONDS

PĀRSKATS PAR PĒTĪJUMU:

„NOTURĪGO ORGANISKO PIESĀRŅOTĀJU
KONCENTRĀCIJAS UN TO IZMAIŅAS
KOMUNĀLO NOTEKŪDEŅU DŪŅĀS”



PROJEKTS: **Projekts PHB saturošo iekārtu utilizācijai**

“PHB SATUROŠU IEKĀRTU SAVĀKŠANA UN UTILIZĀCIJA VIDEI
DRAUDZĪGĀ VEIDĀ”

IZPILDĪTĀJI:

Dr. agr. A. Vucāns
Dr. agr. I. Gemste
M.env.sc. Ģ. Karss

Rīga
2009

Saturs

1. IEVADS	7
2. ĪSS PROBLĒMAS APRAKSTS UN NOP RAKSTUROJUMS	9
2.1. POLIHLORĒTIE BIFENILI	10
2.2. DIOKSĪNI	11
2.3. POLIBROMĒTIE DIFENILĒTERI	13
2.4. POLICIKLISKIE AROMĀTISKIE OGĻŪDEŅRAŽI	15
2.5. HALOGĒNORGANISKIE AUGU AIZSARDZĪBAS LĪDZEKĻI	16
3. LĪDZŠINĒJIE NOVĒROJUMU REZULTĀTI PAR NOP KONCENTRĀCIJĀM SADZĪVES NOTEKŪDEŅU DŪŅĀS LATVIJĀ	18
4. NOVĒROJUMU VIETU IZVĒLE UN ĪSS TO RAKSTUROJUMS	21
5. NOTEKŪDEŅU DŪŅU RAKSTUROJUMS NOVĒROJUMOS IEKĻAUTAJĀS NAI	18
6. NOTEKŪDEŅU DŪŅU PARAUGU IEVĀKŠANAS METODIKA	20
7. NOVĒROJUMU REZULTĀTU APSTRĀDE	21
8. NOVĒROJUMU REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	22
8.1. POLIHLORĒTIE BIFENILI (PHB/PCB)	23
8.2. DIOKSĪNI - POLIHLORDIBENZODIOKSĪNI (PHDD) UN POLIHLORDIBENZOFURĀNI (PHDF)	29
8.3. POLIBROMĒTIE DIFENILĒTERI (PBDE)	35
8.4. ADSORBĒJAMO HALOGĒNORGANISKO SAVIENOJUMU SUMMA (AOX)	40
8.5. POLICIKLISKIE AROMĀTISKIE OGĻŪDEŅRAŽI (PAO/PAH)	42
8.6. HALOGĒNORGANISKIE AUGU AIZSARDZĪBAS LĪDZEKĻI	46
9. SECINĀJUMI	48
10. KOPSAVILKUMS PAR NOP KONCENTRĀCIJU IZPĒTES REZULTĀTIEM NAI DŪŅU SAUSNĀ 2009. GADĀ	50
11. LITERATŪRA	51
PIELIKUMS A	54

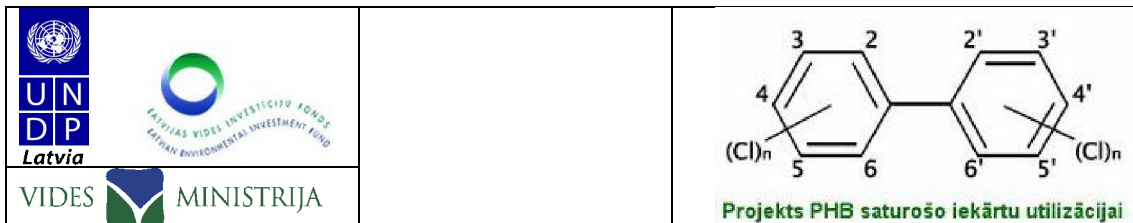
Tabulas

Tabula 1. Izplatītākie un toksiskākie PHB savienojumi.....	11
Tabula 2. Toksiskākie dioksīnu (PHDD un PHDF) savienojumi [1].....	13
Tabula 3. Plašāk pārstāvētie polibromētie difenilēteri.....	14
Tabula 4. Dažu noturīgo organisko piesārņotāju raksturīgākās īpašības.....	16
Tabula 5. Noturīgo organisko piesārņojošo vielu koncentrācijas Latvijas un dažu ES valstu notekūdeņu dūņu sausnā.....	18
Tabula 6. Polibromēto difenilēteru (PBDE) koncentrācijas notekūdeņu dūņu sausnā Latvijā un dažās ES valstīs.....	19
Tabula 7. Polihlorēto bifenu un policiklisko aromātisko ogļūdeņražu koncentrāciju sezonālās izmaiņas Rīgas NAI „Daugavgrīva” dūņu sausnā no 1999. līdz 2001. gadam, mg kg ⁻¹ [10].....	20
Tabula 8. Apskoto notekūdeņu attīrīšanas iekārtu atrašanās vietas.....	16
Tabula 9. Apskoto notekūdeņu attīrīšanas iekārtu raksturojums 2007. gadā.....	17
Tabula 10. Apskoto notekūdeņu attīrīšanas iekārtu dūņu sausnas vidējie agroķīmiskie rādītāji 2007. gadā.....	18
Tabula 11. Smago metālu vidējās koncentrācijas apskoto notekūdeņu attīrīšanas iekārtu dūņu sausnā 2007. gadā, mg kg ⁻¹	19
Tabula 12. Notekūdeņu dūņu paraugu identifikācijas numuri un paraugu ievākšanas datums.....	20
Tabula 13. Noturīgo organisko piesārņotāju robežvērtības notekūdeņu dūņu sausnā, mg kg ⁻¹ [6].....	22
Tabula 14. Polihlorēto bifenu (PHB) koncentrācijas pilsētu NAI dūņu sausnā 2009. gada ziemā (janvāris-februāris), ng g ⁻¹	25
Tabula 15. Polihlorēto bifenu summāro koncentrāciju izmaiņas NAI dūņu sausnā.....	26
Tabula 16. Polihlorēto bifenu septiņu (marķer) savienojumu summāro koncentrāciju salīdzinājums NAI dūņu sausnā.....	26
Tabula 17. Dioksīniem līdzīgo polihlorēto bifenu grupu maksimāli iespējamie summārie toksiskuma ekvivalenti.....	27
Tabula 18. Dioksīniem līdzīgo polihlorēto bifenu grupu summāro toksiskuma ekvivalentu vidēji svērtie rādītāji.....	28
Tabula 19. Dioksīnu - polihlordibenzodioksīnu (PHDD) un polihlordibenzofurānu (PHDF) toksiskuma ekvivalenti pilsētu NAI dūņu sausnā 2009. gada ziemā (janvāris-februāris), ng (TEQ) kg ⁻¹	30
Tabula 20. Polihlordibenzodioksīnu un polihlordibenzofurānu summāro toksiskuma ekvivalentu izmaiņas NAI dūņu sausnā (2005.g.-2009.g.).....	31
Tabula 21. Polihlordibenzodioksīnu un polihlordibenzofurānu summāro toksiskuma ekvivalentu vidēji svērtie rādītāji.....	32
Tabula 22. Dioksīnu un furānu savienojumu attiecības dažādos dioksīnu piesārņojuma avotos.....	34
Tabula 23. Dioksīnu un furānu savienojumu attiecības notekūdeņu apskoto notekūdeņu attīrīšanas iekārtu dūņās.....	35
Tabula 24. Polibromēto difenilēteru (PBDE) koncentrācijas NAI dūņu sausnā 2009. gada ziemā (janvāris-februāris), μg kg ⁻¹	37
Tabula 25. Polibromēto difenilēteru koncentrāciju izmaiņas NAI dūņu sausnā 2005.-2009.g.....	38
Tabula 26. Penta-, octa- un deca-polibromēto difenilēteru summāro koncentrāciju salīdzinājums NAI dūņu sausnā 2005. un 2009.g.....	39
Tabula 28. Adsorbēto halogēnorganisko savienojumu (AOX) un ekstrahējamo organisko savienojumu (EOX) koncentrācijas un to izmaiņas notekūdeņu dūņu sausnā 2005.-2009. g.....	40
Tabula 28. Adsorbējamo halogēnorganisko savienojumu koncentrāciju salīdzinājums NAI dūņu sausnā 2005.-2009. g.....	41
Tabula 29. Policiklisko aromātisko ogļūdeņražu (PAO) koncentrācijas pilsētu NAI dūņu sausnā 2009. gada ziemā (janvāris-februāris), mg kg ⁻¹	43

Tabula 30. Policiklisko aromātisko ogļūdeņražu summāro koncentrāciju izmaiņas NAI dūņu sausnā 2005.-2009.g.	44
Tabula 31. Policiklisko aromātisko ogļūdeņražu 10 savienojumu summāro koncentrāciju salīdzinājums NAI dūņu sausnā 2005-2009 g.	45
Tabula 33. Kopsavilkums par NOP koncentrāciju izpētes rezultātiem NAI dūņu sausnā 2009. gadā	50

Attēli

Attēls 1. Novērojumu kopā iekļauto sadzīves notekūdeņu attīrīšanas iekārtu izvietojums.....	15
Attēls 2. PHB koncentrācijas notekūdeņu dūņās apsekotajās notekūdeņu attīrīšanas iekārtās (7 marķer PHB savienojumu summa)	24
Attēls 3. Dioksīniem līdzīgo PHB (12 sav.) summārās koncentrācijas notekūdeņu dūņās apsekotajās notekūdeņu attīrīšanas iekārtās (izteiktas dioksīnu TEQ ng kg ⁻¹ dūņu sausnas)	24
Attēls 4. PHB 7 marķer savienojumu summārās vidēji svērtās koncentrācijas notekūdeņu dūņu sausnā 2005. un 2009. gados.....	27
Attēls 5. PHDD/F koncentrācijas apsekoto NAI notekūdeņu dūņās (ng TEQ/kg sausnas)	29
Attēls 6. PHDD un PHDF 17 savienojumu summārās vidēji svērtās koncentrācijas notekūdeņu dūņu sausnā	32
Attēls 7. PBDE summārās koncentrācijas notekūdeņu dūņās.....	36
Attēls 8. PBDE trīs grupu vidēji svērtās summārās koncentrācijas notekūdeņu dūņu sausnā	39
Attēls 9. AOX vidēji svērtās koncentrācijas notekūdeņu dūņu sausnā.....	41
Attēls 10. PAO desmit savienojumu summārās vidēji svērtās koncentrācijas notekūdeņu dūņu sausnā.	45
Attēls 11. Heksahlorbenzola koncentrācijas notekūdeņu dūņu sausnā.....	47
Attēls 12. DDT sadalīšanās produktu – metabolītu koncentrācijas notekūdeņu dūņu sausnā (4 izomēru summa).....	47




Summary

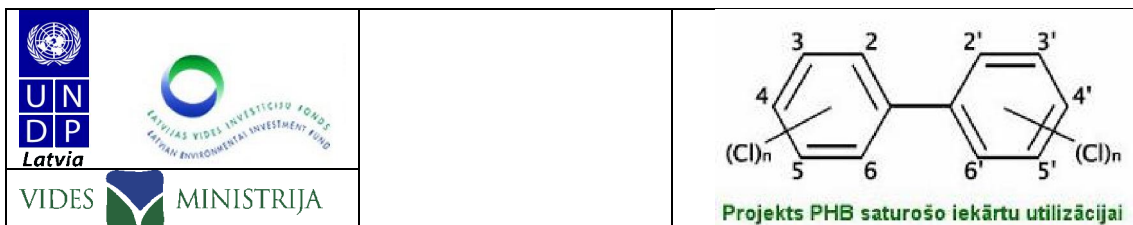
From 2006 United Nations Development Programme and Global Environment Facility in co-operation with the Ministry of the Environment, Environmental Investment Fund Ltd. and State Environmental Service of Latvia realized the project „ENVIRONMENTALLY SOUND DISPOSAL OF POLY-CHLORINATED BIPHENIYLS (PCB's) CONTAINING EQUIPMENT AND WASTE IN LATVIA” that activities ensured collection and environmental sound utilization of more than 595 tons of industrial electrical equipment – transformers and condensers containing PCB's from 111 companies in Latvia.

Polychlorinated biphenyls belong to the group of toxic and persistent organic pollutants (POP's) substances. POPs are harmful for humans and animals due to toxicity and bioaccumulation properties. Due to chemical stability POPs can in the environment and living organisms for several years. In addition as a result of wind and water movements in the environment they can migrate in large distances and contribute to transboundary pollution.

Taking into account PCB toxic and harmful substances it was decided to evaluate POP's substances emissions amounts as additional project activity. Wastewater treatment facilities are one of the biggest sources of toxic organic substances emissions because they collect considerable water amount and POP's from wastewater accumulate in wastewater treatment facilities sludge. In general these substances in wastewater come from chemicals used in households and industrial companies that drain wastewater to municipal wastewater network or together with surface running and rain water drainage.

From January to February 2009 environmental consulting company  realized survey of 12 Latvian waste water treatment facilities and in the collected sludge samples fixed most important POP's for Latvia: polychlorinated biphenyls (PCBs), dioxins, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and brominated flame retardants – polybrominated diphenyl ethers (PBDE). In addition the presence of organochlorine pesticides that use is prohibited was tested. The obtained results shows that in general PCB's in wastewater treatment sludge is found in relatively small amounts and their concentrations don't exceed allowed limit concentrations. Fixed PCB's concentrations are within the interval of 1-10% from allowed limit value. The highest PCB's concentrations are established in the sludge of wastewater treatment facilities in Riga, Jelgava, Liepaja and Daugavpils. In similar with PCB's also dioxins concentrations in wastewater treatment facilities sludge are low and compose around 3-7% from maximal allowed limit value. The highest concentrations of dioxins are fixed in wastewater treatment facilities of biggest Latvian cities and towns. Concentrations of polybrominated diphenyl ethers, recently widely used as flame retardants in Latvian wastewater treatment facilities sludge concentrations are lower than in Western Europe. Once widely used pesticide dichloro-diphenyl-trichloroethane or DDT disintegration products are found in wastewater treatment facilities sludge in small amounts. Pesticide and industrial chemical – hexachlorobenzene is fixed in all wastewater treatment facilities but once in Latvia widely used lindane pesticide is small amounts is fixed in Daugavpils wastewater treatment facility.


Comparative analysis of obtained results from previous studies shows that although flame retardants agents - polybrominated diphenyl ethers concentrations have growing tendency in general POP's concentrations exhibits decreasing tendency in wastewater sludge. Lower concentrations are also fixed for PHB's, dioxins and polycyclic aromatic hydrocarbons.



Kopsavilkums

2006. gadā uzsāktā ANO Attīstības programmas un Pasaules vides fonda, kopīgi ar Vides ministriju, SIA „Vides investīciju fonds” un Valsts vides dienestu realizētā projekta „PHB SATUROŠU IEKĀRTU SAVĀKŠANA UN UTILIZĀCIJA VIDEI DRAUDZĪGĀ VEIDĀ” ietvaros no 111 Latvijas uzņēmumiem tika savākti un videi nekaitīgā veidā utilizēti vairāki 595 tonnas polihlorēto bifenilus (PHB) saturošu rūpniecisko elektroierīču – transformatoru un kondensatoru.

Polihlorētie bifenili pieder pie toksisko un noturīgo organisko piesārņojošo vielu (NOP) grupas. NOP ir cilvēkiem un dzīvniekiem kaitīgas, hloru saturošas organiskas vielas, kurām piemīt toksiskas īpašības un bioakumulācijas spējas. Savas ķīmiskās noturības dēļ dzīvajos organismos un dabā tie spēj saglabāties vairākus gadus. Turklāt vēju un ūdeņu kustības rezultātā vidē tie var pārvietojas lielos attālumos. Ņemot vērā, ka PHB ir toksiskas un videi kaitīgas vielas, tika nolemts kā papildus aktivitāti novērtēt arī noturīgo organisko piesārņojošo vielu emisiju vidē apjomus. Notekūdeņu attīrīšanas iekārtas (NAI) ir viens no lielākajiem toksisko organisko vielu emisijas avotiem, tā kā tajās nonāk ievērojami ūdeņu apjomi un to dūņās uzkrājas lielākā daļa notekūdeņu sastāvā esošo NOP. Šīs vielas notekūdeņos pamatā nonāk no sadzīvē izmantojamām ķīmiskām vielām, rūpniecības uzņēmumiem, kuri notekūdeņus novada sadzīves kanalizācijas tīklā, vai arī ar virszemes noteci kopā ar lietus kanalizācijas notekūdeņiem.

2009. gada janvārī un februārī vides konsultāciju firma SIA  līguma „NOTURĪGO ORGANISKO PIESĀRŅOTĀJU KONCENTRĀCIJAS UN TO IZMAIŅAS KOMUNĀLO NOTEKŪDEŅU DŪŅĀS” ietvaros veica 12 Latvijas pilsētu NAI apsekojumu un ievāktajos dūņu paraugos noteica Latvijai aktuālāko NOP klātbūtni: polihlorētie bifenili, dioksīni, policikliskie aromātiskie ogļūdeņraži un bromētie liesmu slāpētāji – polibromētie difenilēteri. Papildus tam notekūdeņu dūņās tika novērtēta arī jau pasen aizliegtu hlororganisko pesticīdu klātbūtne.

Iegūtie rezultāti rāda, ka kopumā polihlorētie bifenili (PHB) NAI dūņās ir sastopami nelielos daudzumos un to koncentrācijas nepārsniedz pieļaujamās robežkoncentrācijas. Novērotās PHB koncentrācijas ir 1-10% intervālā no pieļaujamās robežvērtības. Augstākās PHB koncentrācijas ir konstatētas Rīgas, Jelgavas, Liepājas un Daugavpils notekūdeņu attīrīšanas iekārtu dūņās. Līdzīgi kā PHB, arī dioksīnu koncentrācijas NAI dūņās ir ļoti zemas un sastāda ap 3-7% no maksimāli pieļaujamās robežvērtības. Augstākās dioksīnu koncentrācijas tika konstatētas Latvijas lielāko pilsētu NAI dūņās. Polibromētie difenilēteri, kuri vēl salīdzinoši nesen plaši tika izmantoti kā liesmu slāpētāji, Latvijas NAI dūņās visumā ir zemākās koncentrācijās nekā Rietumeiropā. Kādreiz ļoti plaši lietotā pesticīda DDT sabrukšanas produkti republikas lielāko pilsētu notekūdeņu dūņās tika konstatēti nelielā daudzumā. Pesticīds un rūpnieciskā ķimikālija – heksahlorbenzols konstatēts visās NAI, bet Latvijā savulaik plaši izmantotais pesticīds – lindānsniecīgā daudzumā tika konstatēts tikai vienās NAI - Daugavpilī. Iegūto rezultātu salīdzinājums ar iepriekšējos gados veikto pētījumu rezultātiem rāda, ka kaut arī liesmu slāpējošo aģentu - polibromēto difenilēteri, koncentrācijām ir tendence pieaugt, kopumā NOP vielu koncentrācijas NAI samazinās. Zemākas vidējās koncentrācijas ir konstatētas gan PHB, gan dioksīniem, gan PAO.

1. IEVADS

Sadzīves (komunālo) notekūdeņu attīrīšanas iekārtu (NAI) dūņās ir sastopamas dažādas vielas, kas tajās nonāk kopā ar notekūdeņiem, kā arī tādas, kas veidojas notekūdeņu attīrīšanas procesā un dūņu uzglabāšanas laikā. Nozīmīgākās notekūdeņu dūņās sastopamās piesārņojošo vielu grupas ir smagie metāli un toksiskie organiskie savienojumi, tai skaitā – tā saucamie noturīgie organiskie piesārņotāji (NOP).

Daļa NOP sadzīves notekūdeņos nonāk no rūpniecības uzņēmumiem, kas notekūdeņus sadzīves kanalizācijas tīklā novada ar, vai bez priekšattīrīšanas. Tāpat daļa NOP notekūdeņu attīrīšanas iekārtās nonāk ar virszemes noteci – lietus notekūdeņiem. Sakarā ar to, ka notekūdeņu dūņas tiek izmantotas arī lauksaimniecībā, un pašreizējie normatīvie akti nenosaka analīžu veikšanas nepieciešamību, ir svarīgi novērtēt NOP plūsmas apjomus, kas vidē var nonākt sadzīves notekūdeņiem.

Notekūdeņu dūņas ir piemērota vide NOP koncentrāciju noteikšanai, tā kā sadzīves notekūdeņu attīrīšanas iekārtās – notekūdeņu dūņās akumulējas līdz pat 90% hidrofobo, lipofilo organisko savienojumu, tai skaitā toksiskās, noturīgās organiskās piesārņojošās vielas.

NOP līmeņa novērtēšanas nepieciešamību notekūdeņu dūņās nosaka Latvijas starptautiskās saistības, kā arī nepieciešamība iegūt informāciju par NOP vielu plūsmas apjoma izmaiņām laika griezumā. Stokholmas konvencija par noturīgajiem organiskajiem piesārņotājiem (Stokholmas konvencija) tika pieņemta 2001. gada 23. maijā un 2004. gada 17. maijā tā stājās spēkā. LR 8. Saeima Stokholmas konvenciju ratificēja 2004. gada 28. oktobrī. Stokholmas konvencijas 7. pants nosaka, ka Līgumslēdzēju puses izstrādā un cenšas ieviest savu plānu ar šo konvenciju noteikto saistību izpildei. Latvijā iepriekš minētais ieviešanas plāns Nacionālā ieviešanas plāna (NIP) formā no 2004.-2020. gadam tika apstiprināts Ministru kabinetā 2005. gada 31. martā.

Nacionālais ieviešanas plāns par noturīgajiem organiskajiem piesārņotājiem ir visaptverošs, stratēģisks politikas dokuments, kura mērķis ir, īstenojot ilgtspējīgu politiku un nodrošinot cilvēku veselības un vides aizsardzību no NOP kaitīgās ietekmes, attīstīt un pilnveidot optimālāko un efektīvāko NOP pārvaldību. Attiecībā par situāciju ar NOP notekūdeņu dūņās, Nacionālais ieviešanas plāns paredz vairākas rīcības programmas:

- 8. rīcības plāna (Monitorings) uzdevums „Veikt apsekojumu par nepieciešamību augsnēs, kur izmanto notekūdeņu dūņas, kā arī Latvijas lielāko pilsētu NAI nosēdumos, dūņās un ūdens plūsmā veikt dioksīnu un PHB mērījumus”,
- 9. rīcības plāna (Pētījumi) uzdevums „Nodrošināt dažādu pētījumu par NOP koncentrācijām Latvijā vidē, pārtikā un cilvēka organismā īstenošanu un

tādējādi iegūt reprezentablus datus lēmumu pieņemšanai un tālāko rīcību plānošanai saistībā ar NOP pastāvīgo un periodisko monitoringu”.

Iepriekš veiktajos notekūdeņu dūņu apsekojumos – 1999.-2001. un 2005. gados konstatēts, ka nepieciešams veikt papildus pētījumus, kas ietvertu dūņu novērojumus ilgākā laika periodā, ņemot vērā, ka dažādu NOP koncentrācijas un masas notekūdeņu plūsmā un dūņās ir stipri atšķirīgas.

Ņemot vērā augstāk minēto, darbam ir izvirzīts mērķis: nodrošināt lēmumu pieņemējus ar informāciju par NOP apjomiem, kuri vidē nonāk no sadzīves notekūdeņu attīrīšanas procesiem.

Nozīmīgākie uzdevumi:

- iegūt informāciju par NOP koncentrācijām notekūdeņu attīrīšanas iekārtu dūņās, tai skaitā arī no tām republikas nozīmes pilsētu NAI, kuras līdz šim nav tikušas apsektas;
- izvērtēt NOP plūsmas dinamikas izmaiņas salīdzinājumā ar iepriekšējo gadu pētījumiem.

Darbs veikts ANO Attīstības programmas un Pasaules vides fonda, sadarbībā ar Vides ministriju, SIA „Vides investīciju fonds” un Valsts vides dienestu, realizētā projekta „PHB saturošu iekārtu savākšana un utilizācija videi draudzīgā veidā” ietvaros.

Pārskatā par darba izpildi iekļauts:

- īss problēmas apraksts un NOP raksturojums;
- līdzšinējo pētījumu rezultātu apkopojums par noturīgo, toksisko organisko vielu koncentrācijām komunālo notekūdeņu dūņās Latvijā;
- novērojumu vietu – NAI izvēles kritēriji un īss šo vietu raksturojums;
- notekūdeņu dūņu paraugu ievākšanas metodika NAI;
- NOP koncentrāciju izvērtējums 2009. gadā ievāktajos dūņu paraugos;
- NOP koncentrāciju un to izmaiņu izvērtējuma kopsavilkums.
- darba pielikumā pievienots laboratorijas ziņojums par notekūdeņu dūņu paraugu testēšanas rezultātiem.

Darba autori izsaka pateicību Rīgas, Daugavpils, Liepājas, Rēzeknes, Jelgavas, Ventspils, Jūrmalas, Cēsu, Dobeles, Saldus, Tukuma un Valmieras pilsētu NAI vadītājiem un speciālistiem par atsaucību, kas nodrošināja sekmīgu notekūdeņu dūņu paraugu ievākšanu un darba izpildei nepieciešamās informācijas iegūšanu.

2. ĪSS PROBLĒMAS APRAKSTS UN NOP RAKSTUROJUMS

No toksiskajām organiskajām vielām, kuras sastopamas atkritumos un notekūdeņos sevišķi izdalāmas toksiskās, noturīgās organiskās vielas, jeb tā saucamie noturīgie organiskie piesārņotāji (NOP). Tās ir cilvēkiem un dzīvniekiem kaitīgas, halogēnus (galvenokārt hloru un bromu) saturošas organiskās vielas, kurām piemīt toksiskas īpašības un bioakumulācijas spējas, un kas savas ķīmiskās noturības dēļ dzīvajos organismos un dabā spēj saglabāties desmitiem gadus ilgi, turklāt vēju un ūdeņu kustības rezultātā var pārvietoties ļoti lielos attālumos.

Pēc praktiskā pielietojuma un izcelsmes toksiskās un noturīgās piesārņojošās vielas var iedalīt 3 mazākās grupās:

- halogēnorganiskie augu aizsardzības līdzekļi (aldrīns, DDT, dieldrīns, endrīns, hlordāns, mirekss, toksafēns; heptahloru u.c.);
- rūpnieciskās izejvielas un tehniskās ķīmikālijas (heksahlorbenzols, polihlorētie bifenili (PHB), bromētie liesmu slāpētāji – PBDE, PBB u.c.);
- augstu temperatūru procesu blakusprodukti (polihlorētie dibenzodioksīni un dibenzofurāni (PHDD/F) u.c.).

Augsnē nokļuvušo NOP stabilitāte ir atkarīga no atsevišķu savienojumu pussabrukšanas perioda. Tas ir laiks, kurā noārdās puse no augsnē nokļuvušās NOP masas. Pussabrukšanas periods dažādiem NOP ir ļoti atšķirīgs, sākot ar dažām stundām vai dienām līdz pat vairākiem desmitiem gadu. Savienojumiem ar lielāku molekulāro masu arī pussabrukšanas periods ir garāks, t.i., šie savienojumi ir stabilāki. Viegļāk noārdās tie NOP, kas atrodas augsnes šķīdumā vai tvaika fāzē. Šie savienojumi ir daudz stabilāki, ja tie saistījušies ar augsnes cieto fāzi, un it sevišķi ar augsnes organisko vielu.

Ja organisko savienojumu pussabrukšanas periods ir lielāks par 100 dienām, tie uzskatāmi kā stabili, ja 15-100 dienas – vidēji stabili, līdz 15 dienām – mazstabili savienojumi. No augsnes izskalojas tikai tie NOP, kuru molekulu masa ir neliela. Izskalošanās samazinās arī, palielinoties augsnē organiskās vielas saturam. Tā kā NOP koncentrējas augsnes virsējā daļā, tie var pārvietoties ar virszemes noteci.

Augos NOP var nokļūt caur saknēm vai arī to virszemes daļām. Uz auga virsmas tie var nokļūt ar nokrišņiem vai iztvaikojot no augsnes virskārtas. Sakarā ar to, ka augsnē šie savienojumi nav mobili, caur saknēm augos tie nokļūst ļoti maz.

Mājlopi uzņem NOP ar lopbarību, kā arī ganībās ar augsnes daļiņām. Lielākai daļai NOP pārnese uz augiem ir niecīga, tāpēc cilvēki tos uzņem galvenokārt ar dzīvnieku valsts pārtikas produktiem.

Latvijā aktuālie NOP ir: polihlorētie bifenili (PHB/PCB), policikliskie aromātiskie ogļūdeņraži (PAO/PAH), polihlorētie dibenzodioksīni jeb dioksīni (PHDD/PCDD) un polihlorētie dibenzofurāni jeb furāni (PHDF/PCDF) un polibromētie difenilēteri

(PBDE). Atsevišķi pieminami ir halogēnorganiskie augu aizsardzības līdzekļi, no kuriem dažu izmantošana Latvijā ir aizliegta jau pat vairākus desmitus gadus, bet kuri joprojām ir sastopami vidē. Pie šīm vielām ir pieskaitāmi DDT, lindāns, heksahlorbenzols u.c.

2.1. POLIHĻORĒTIE BIFENILI

PHB ir bifenila hloratvasinājumi ar mainīgu hlora saturu. Atkarībā no hlora satura un tā atomu izvietojuma ap aromātisko kodolu, iespējamas 209 dažādas individuālas vielas. PHB ir nedegoši, labi dielektriķi, bioloģiski inerti, stabili pret oksidētāju, skābju un sārmu iedarbību. Iepriekš minēto īpašību dēļ PHB lieto kā dielektriķus transformatoros un kondensatoros, kā eļļas hidrauliskajās iekārtās u.c. Tos lieto arī smērvielu, koksnes aizsardzības līdzekļu, krāsu, polimēru, papīra ražošanā u.c.

Galvenie PHB avoti notekūdeņu dūņās – rūpnieciskie notekūdeņi un noplūdes, kas satur eļļas, smērvielas un citas PHB saturošas vielas. Pētījumi liecina, ka, izmantojot dūņas mēslošanai, augsnē nokļūst ap 38% no kopējā PHB daudzuma, bet ar nokrišņiem – ap 44%, ar kūtsmēsliem – 17% un ar minerālmēsliem – 1% [1]. Būtisks PHB avots notekūdeņu dūņās ir dažādi nepilnīgi fosilā kurināmā un atkritumu degšanas procesi, kuri adsorbējas uz augsnes daļiņām un ar virszemes noteci – lietus notekūdeņiem nonāk notekūdeņu attīrīšanas iekārtās.

PHB savienojumi ir fizikāli, ķīmiski un bioloģiski stabili, maz šķīstoši. Tie ir lipofili, ar tieksmi koncentrēties dūņās un augsnes organiskajā daļā. Šie savienojumi ilgstoši saglabājas augsnē, jo to bionoārdīšanās līmenis un kustīgums ir ļoti mazs, un tie cieši saistās ar augsnes cieto fāzi.

Paaugstinātā temperatūrā sadegot, tie var veidot sevišķi toksiskus savienojumus – dioksīnus. Tādēļ PHB var pieņemt par dioksīnu piesārņojuma marķieri. Fizikāli ķīmisko īpašību dēļ PHB nenokļūst pazemes ūdeņos, bet nedaudz var būt virszemes ūdeņos.

PHB ir gaistoši, vidē izplatās galvenokārt pa gaisu. PHB iztvaikošana samazinās, palielinoties savienojuma hlorizvietojuma pakāpei.

Kultūraugos labāk akumulējas PHB ar mazu hlorizvietojuma pakāpi. PHB savienojumi ir konstatēti burkānu mizā, kur ir salīdzinoši vairāk lipīdu, kā arī kartupeļu bumbuļu mizā. Nav atrasti PHB savienojumi salātos, spinātos, cukurbietēs, miežos.

Tā kā PHB labi šķīst lipīdos un lēni izdalās no organisma, iespējama šo savienojumu biokoncentrēšanās barības ķēdes pēdējā posmā – cilvēkos.

Cilvēkiem, uzņemot orāli, PHB ir akūti maztoksisks, bet bīstamas ir hroniskas iedarbības sekas. Pētījumi rāda, ka polihlorētie bifenili uzskatāmi par potenciāli kancerogēnām vielām, jo ļaundabīgo audzēju izplatība ievērojami pieaugusi strādājošiem, kuriem bijusi darba vidē saskarsme par PHB.

Tabula 1. Izplatītākie un toksiskākie PHB savienojumi

PHB savienojums (IUPAC nos.)	IUPAC/BZ nosaukums [20]	Dioksīnu toksiskuma ekvivalents (TEF) (WHO 1997) [21]
7 PHB marker savienojumi		
2,4,4'-trihlorobifenils	PCB28	-
2,2',5,5'-tetrahlorobifenils	PCB52	-
2,2',4,5,5'-pentahlorobifenils	PCB101	-
2,3',4,4',5-pentahlorobifenils	PCB118	0.0001
2,2',3,4,4',5'-heksahlorobifenils	PCB138	-
2,2',4,4',5,5'-heksahlorobifenils	PCB153	-
2,2',3,4,4',5,5'-heptahlorobifenils	PCB180	-
dioksīniem līdzīgie PHB savienojumi		
3,3',4,4'-tetrahlorobifenils	PCB77	0.0001
3,4,4',5-tetrahlorobifenils	PCB81	0.0001
2,3,3',4,4'-pentahlorobifenils	PCB105	0.0001
2,3,4,4',5-pentahlorobifenils	PCB114	0.0005
2,3',4,4',5-pentahlorobifenils	PCB118	0.0001
2,3',4,4',5'-pentahlorobifenils	PCB123	0.0001
3,3',4,4',5-pentahlorobifenils	PCB126	0.1
2,3,3',4,4',5-heksahlorobifenils	PCB156	0.0005
2,3,3',4,4',5'-heksahlorobifenils	PCB157	0.0005
2,3',4,4',5,5'-heksahlorobifenils	PCB167	0.00001
3,3',4,4',5,5'-heksahlorobifenils	PCB169	0.01
2,2',3,3',4,4',5-heptahlorobifenils	PCB170	-
2,2',3,4,4',5,5'-heptahlorobifenils	PCB180	-
2,3,3',4,4',5,5'-heptahlorobifenils	PCB189	0.0001

2.2. DIOKSĪNI

Polihlorētie dibenzodioksīni (turpmāk – dioksīni) un polihlorētie dibenzofurāni (turpmāk – furāni) sastāv no diviem hloraizvietotiem benzola gredzeniem, kas savā starpā saistīti ar dioksīna (divu skābekļu) vai furāna (viena skābekļa) ciklu. Līdzīgi kā PHB, arī šiem savienojumiem var būt dažāda aizvietošanās pakāpe ar hlora, un tāpēc pastāv 210 dažādu radniecisku savienojumu (75 PHDD un 135 PHDF pārstāvji).

Dioksīni un furāni nekad nav ražoti noteiktam nolūkam, izņemot nelielus daudzumus laboratorijas vajadzībām. Tomēr rūpnieciskajos procesos un sadzīvē tie var veidotiesniecīgos daudzumos kā blakusprodukti.

Divi galvenie dioksīnu un furānu veidošanās mehānismi ir [2]:

- no pamatelementiem: oglekļa, ūdeņraža, skābekļa un hlora;

- no hluru saturošiem organiskajiem savienojumiem.

Abiem šiem procesiem nepieciešama 250^o-500^oC temperatūra un katalizators (vara savienojumi). Kā blakusprodukti dioksīni un furāni var veidoties:

- jebkuros degšanas procesos, ja pieejams hlors – atkritumu, šķidrā un cietā kurināmā (degviela, akmeņogles, koksne) dedzināšana, ugunsgrēka gadījumā u.c.,
- termiskos procesos, kurus izmanto metāla kausēšanā, krāsaino metālu apstrādē, elektriskā loka krāsnīs u.c.,
- dažādos ķīmiskos ražošanas procesos – pesticīdu un herbicīdu ražošanā, hlorēto fenolu ražošanā u.c.

Dūņās dioksīni un furāni var nonākt kā ražošanas blakusprodukti ar rūpnieciskiem notekūdeņiem, kā arī no autotransporta, asfalta ražotnēm, termoelektrocentrālēm, ievadot kanalizācijas sistēmā lietus notekūdeņus, kas noskalo uz ielām un ceļiem nogulsnējušos putekļus, kas var saturēt dioksīnus un furānus.

Literatūrā [15,24,36] kā nozīmīgs dioksīnu un furānu avots ir norādīti mājsaimniecības notekūdeņi. Saskaņā ar literatūrā aprakstīto pētījumu rezultātiem, veļas mazgājamo mašīnu notekūdeņi ir būtiskākais dioksīnu avots no mājsaimniecībām un var būt pat nozīmīgāks dioksīnu avots nekā virszemes notece. Dioksīni arī rāzān ir detektēti citos sadzīves notekūdeņos, piemēram, dušu notekūdeņos.

Dioksīni un furāni ir fizikāli, ķīmiski, bioloģiski stabili un lipofili. Tiem ir tieksme koncentrēties dūņās un augsnes organiskajā daļā. Parasti dioksīni un furāni koncentrējas augsnes virskārtā, un to iespēšanās dziļākajos slāņos ir iespējama retos gadījumos. Pilsētu augsnēs šo vielu piesārņojums ir augstāks nekā lauku apvidos.

Tā kā dioksīni un furāni ir izteikti lipofili, to izskalošanās no augsnes ar ūdeņiem ir ļoti vāja. Augos tie nonāk galvenokārt caur lapām ar nokrišņiem un putekļiem. Daudz mazāk šo vielu augi uzņēm caur saknēm.

Dioksīni un furāni ir toksiski. Šie savienojumi pat ļoti mazā daudzumā ietekmē ādas pigmentāciju un aknas. Tie ir kancerogēni, uzkrājas organismā. Šo savienojumu pussadalīšanās periods cilvēka organismā ir apmēram seši gadi.

Cilvēki var nonākt saskarsmē ar dioksīniem dažādā veidā. Tos visbiežāk var ieelpot ar gaisu vai uzņemt ar pārtiku, jo šie savienojumi koncentrējas dzīvnieku taukos un pienā.

No šajā vielu grupā ietilpstošajiem 210 radniecīgajiem savienojumiem, 17 uzskata par toksiskiem. Vistoksiskākais ir 2, 3, 7, 8 – tetrahlordibenzo-p-dioksīns.

Dioksīnu un furānu riska novērtēšanai izmanto toksisko ekvivalentu, kas nozīmē, ka PHDD un PHDF toksiskumu izsaka attiecībā pret 2,3,7,8 – tetrahlordibenzodioksīna toksiskumu, kuru pieņem par 1. Šo attiecību sauc par toksisko ekvivalentu (TE/TEQ). Pārējiem šīs grupas savienojumiem TE_{KV} ir mazāks par 1, un tas mainās robežās no 0,001-0,5 (skat. 2. tab.).

Tabula 2. Toksiskākie dioksīnu (PHDD un PHDF) savienojumi [1]

Dioksīnu savienojumi	Apzīmējums*	TE/TEQ (WHO), [21]
1. Tetrahlordibenzodioksīns 2, 3, 7, 8	2, 3, 7, 8 – TCDD	1
2. Pentahlordibenzodioksīns 1, 2, 3, 7, 8	1, 2, 3, 7, 8 – PeCDD	0,5
3. Heksahlordibenzodioksīns 1, 2, 3, 4, 7, 8	1, 2, 3, 4, 7, 8 – HxCDD	0,1
4. Heksahlordibenzodioksīns 1, 2, 3, 7, 8, 9	1, 2, 3, 7, 8, 9 HxCDD	0,1
5. Heksahlordibenzodioksīns 1, 2, 3, 6, 7, 8	1, 2, 3, 6, 7, 8 – HxCDD	0,1
6. Heptahlordibenzodioksīns 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 – HpCDD	0,01
7. Oktahlordibenzodioksīns	OCDD	0,001
8. Tetrahlordibenzofurāns 2, 3, 7, 8	2, 3, 7, 8 – TCDF	0,1
9. Pentahlordibenzofurāns 2, 3, 4, 7, 8	2, 3, 4, 7, 8 – PeCDF	0,5
10. Pentahlordibenzofurāns 1, 2, 3, 7, 8	1, 2, 3, 7, 8 – PeCDF	0,01
11. Heksahlordibenzofurāns 1, 2, 3, 4, 7, 8	1, 2, 3, 4, 7, 8 – HxCDF	0,1
12. Heksahlordibenzofurāns 1, 2, 3, 7, 8, 9	1, 2, 3, 7, 8, 9 – HxCDF	0,1
13. Heksahlordibenzofurāns 1, 2, 3, 6, 7, 8	1, 2, 3, 6, 7, 8 – HxCDF	0,1
14. Heksahlordibenzofurāns 2, 3, 4, 6, 7, 8	2, 3, 4, 6, 7, 8 – HxCDF	0,1
15. Heptahlordibenzofurāns 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 – HpCDF	0,01
16. Heptahlordibenzofurāns 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9 – HpCDF	0,001
17. Oktahlordibenzofurāns	OCDF	0,001

Piezīmes: * – savienojumu apzīmējumi angļu valodā

2.3. POLIBROMĒTIE DIFENILĒTERI

Polibromētie difenilēteri (PBDE) ir bromu saturošas organiskas vielas, kuru molekulas pamatā ir divi halogenēti aromātiskie gredzeni. Šīs vielas līdzīgi kā citi bromētie savienojumi plaši tiek izmantoti kā liesmu slāpēšanas aģenti. Kopumā ir iespējami 209 dažādi polibromētie difenilēteru savienojumi atkarībā no broma atomu skaita un izvietojuma molekulā. Atkarībā no broma atomu aizvietotības pakāpes PBDE var iedalīt vairākās grupās: di, tri, tetra, penta, hekso, hepta, okta un dekabromdifenilēteri. Plašāks pielietojums ir tetra, penta, okta un dekabromdifenilēteru savienojumiem. Piemēram, vēl salīdzinoši nesēn plaši izmantotā pentabromdifenilētera pamatā ir vairāku tetra, penta un heksabromdifenilēteru homologu maisījums. Plašāk pārstāvētie PBDE savienojumi ir norādīti 3. tabulā.

Bromēto savienojumu plašo pielietojumu kā liesmu slāpējošos aģentus nosaka to spēja paaugstinātā temperatūrā atbrīvot broma atomus, kuri, saistoties ar skābekļa atomiem, spēj efektīvi kavēt degšanas procesus.

Ķīmiskie produkti, kuros PBDE ir ļoti plaši izmantoti, ir augsta blīvuma polistirēns (HDSP), poliuretāna putas, vadu un kabeļu izolācijas materiāli (polivinilhlorīds, polietilēns), kā arī PBDE ļoti plaši tiek izmantots dažādu elektrisko slēdžu un savienojumu korpusu materiālos. Šajos produktos PBDE var veidot pat līdz 30% no ķīmiskā produkta sastāva. Samērā plaši bromētie savienojumi ir izmantoti arī sadzīves priekšmetos – polsterētajās mēbelēs, paklājos.

PBDE ķīmiskajos produktos tiek lietoti kā piedevas polimēriem, līdz ar to tie nesaistās ar ķīmisko produktu veidošām vielām ķīmiski, bet gan mehāniski. Rezultātā ilgākā laika posmā PBDE pakāpeniski izdalās no produkta un nonāk vidē. Ņemot vērā šādu materiālu lielo pielietojamību un izplatību, vidē tādā veidā nonāk visai ievērojami PBDE apjomi. Pētījumi rāda, ka PBDE augstākās koncentrācijās ir konstatēts uz iekštelpu putekļu daļiņām un notekūdeņu attīrīšanas iekārtu attīrītajos notekūdeņos un notekūdeņu dūņās.

PBDE piemīt noturīgo organisko piesārņojošo vielu jeb noturīgo organisko piesārņotāju īpašības: lipofiliskums un bioakumulācijas spēja. PBDE bioakumulējas cilvēka un dzīvnieku (jūras zīdītāju un putnu) asinīs, taukos un mātes pienā. Ir pierādīts, ka PBDE ietekmē cilvēka endokrīno sistēmu, jo īpaši traucē estrogēna un tiroīdo hormonu aktivitāti, kā arī uzrāda neirotoksisku ietekmi uz dzīvnieku smadzeņu attīstību. ASV vides aizsardzības aģentūra ir klasificējusi dekabromdifenilēteri kā iespējami kancerogēnu.

Kopš 2004. gada Eiropas Savienībā pilnībā ir aizliegta penta, okta un dekabromēto difenilēteru ražošana, tirdzniecība un izmantošana. ROHS direktīva nosaka maksimāli pieļaujamo PBDE līmeni elektriskajās un elektroniskajās iekārtās. Pentabromdifenilēteris un oktabromdifenilēteris ir izvirzīti kā kandidāti iekļaušanai Stokholmas konvencijas A pielikuma aizliegto vielu sarakstos, tādējādi tiek plānots aizliegt izmantot šo vielu globālā mērogā.

Tabula 3. Plašāk pārstāvētie polibromētie difenilēteri

PBDE savienojums	Apzīmējums (IUPAC Nr.)	PBDE homologu grupa
2,4,4'-TriBDE	BDE-28	Tribromodifenilēteri
2,2',4,4'-TeBDE	BDE-47	Tetrabromodifenilēteri
2,2',4,4',5'-PeBDE	BDE-99	Pentabromodifenilēteri
2,2',4,4',6'-PeBDE	BDE-100	Pentabromodifenilēteri
2,2',4,4',5,5'-HxBDE	BDE-153	Heksabromodifenilēteri
2,2',4,4',5,6'-HxBDE	BDE-154	Heksabromodifenilēteri
2,2',3,4,4',5,6'-HpBDE	BDE-183	Heptabromodifenilēteri
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-DeBDE	BDE-209	Dekabromodifenilēteri

2.4. POLIČIKLISKIE AROMĀTISKIE OGĻŪDENRAŽI

Policikliskie aromātiskie ogļūdeņraži (PAO) sastāv no 2-7 kopā saistītiem benzola gredzeniem. PAO veidojas jebkurā ogļūdeņražu termiskās apstrādes procesā – sadegot ogļēm, naftai, dabas gāzei, tecinot koka darvu, sadedzinot sadzīves u.c. atkritumus. Ja sadegšana notiek zemākā temperatūrā, tad izmešu gāzēs ir paaugstināta šo vielu koncentrācija. Ir novērots, ka daudz PAO rodas, automašīnu motoriem strādājot tukšgaitā vai pārvietojoties ar mazu ātrumu.

PAO veidojas arī pārtikas produktos, tos termiski apstrādājot. Īpaši augsts ir to saturs kūpinātos, grilētos un ceptos produktos, kā arī tabakas dūmos. Ap 7% PAO vidē nonāk no apkures, enerģijas ieguves un rūpnieciskās ražošanas.

Galvenie PAO avoti dūņās ir:

- rūpnieciskie un sadzīves notekūdeņi, kas satur PAO;
- autotransporta izplūdes gāzes un rūpniecisko termisko iekārtu dūmi (izmeši), kas adsorbējas uz gaisā esošajām putekļu un aerosolu daļiņām un ar nokrišņu notekūdeņiem nonāk kanalizācijas sistēmā un tālāk dūņās.

PAO savienojumi, izņemot naftalīnu, ūdenī nešķīst, ir ļoti grūti bioloģiski noārdāmi un tiem piemīt izteikta tieksme saistīties ar organiskām vielām dūņās. Palielinoties kondensēto benzola gredzenu skaitam, paaugstinās šo savienojumu bioloģiskā stabilitāte un pastiprinās lipofīlais (šķīdība taukos, lipīdos) raksturs.

Vairums PAO savienojumu augsnē ir stabili – to pussadalīšanās periods var sasniegt pat 10 gadus. Tā kā augsnē PAO cieši adsorbējas uz organiskās vielas daļiņām un to šķīdība ūdenī ir vāja, pazemes ūdeņos tie praktiski nenonāk.

PAO augsnē nonāk galvenokārt ar nokrišņiem, notekūdeņu dūņām, ja tās iestrādā augsnē, kūtsmēsliem. Notekūdeņu dūņas nevar uzskatīt par galveno PAO piesārņojuma avotu augsnē [1].

PAO lauksaimniecības kultūraugos tiek uzņemti ar saknēm, kā arī caur lapām uzsūcot no augsnes virskārtas tvaikus un atmosfēras nokrišņus.

Kultūraugi parasti šos savienojumus uzņem ļoti maz. Necīgos daudzumos tiek atrasti ar lipīdiem bagātos sakņaugos – burkānos, redīsos un kartupeļos. Taču arī šajā produkcijā PAO ir tādā daudzumā, ka pat ar dūņām mēslotajās platībās tie nerada risku organismā. Uzskata, ka visvairāk PAO savienojumu cilvēks uzņem ar kūpinātiem un grilētiem produktiem, arī smēķējot.

Tā kā PAO ir taukos šķīstoši, cilvēka organismā tie var nokļūt caur ādu, plaušām vai gremošanas traktu un uzkrāties orgānos ar lielu lipīdu saturu. PAO var negatīvi iedarboties uz nervu sistēmu, aknām. Par vistoksiskāko šīs grupas savienojumu uzskata benzo(a)pirēnu, kura molekula sastāv no pieciem kondensētiem benzola gredzeniem. Tas ir tipisks fosilā kurināmā, koksnes un sadzīves atkritumu nepilnīgas sadegšanas produkts, kuru raksturo augsta bioakumulācija un kancerogēna iedarbība [2]. PHB, PHDD, PBDE un PAO galveno īpašību īss apkopojums dots šī ziņojuma 4. tabulā

Tabula 4. Dažu noturīgo organisko piesārņotāju raksturīgākās īpašības.

Rādītāji	PHB	PHDD/ PHDF	PAO
Fizikāli-ķīmiskās īpašības	Vairāk kā 200 savienojumu, maz šķīst ūdenī, ļoti lipofili un daļēji gaistoši	Ūdenī mazšķīstoši, ļoti lipofili un daļēji gaistoši	Nešķīst ūdenī (izņemot naftalīnu), gaistoši, lipofili
Koncentrācija notekūdeņu dūņās	1-20 mg kg ⁻¹	Ļoti maza, mazāk par dažiem μg kg ⁻¹	1-10 mg kg ⁻¹
Noārdīšanās	Ļoti stabili, pussadalīšanās laiks – 1-38 gadi	Ļoti stabili, pussadalīšanās laiks 1-10 gadi	Pussadalīšanās laiks – 1 nedēļa līdz – 10 gadi
Iespējamā izskalošanās no augsnes	Neizskalojas, labi absorbējas uz OV*	Neizskalojas, labi absorbējas uz OV*	Neizskalojas, labi absorbējas uz OV*
Uzņemšana augos	Uzkrājas saknēs, ļoti maz uzņem ar saknēm, absorbcija lapās	Uzkrājas saknēs, ļoti maz uzņem ar saknēm, absorbcija lapās	Ļoti maza, absorbcija lapās
Pārnese uz dzīvniekiem	Iespējama pārnese pienā un audos	Iespējamā pārnese pienā un audos, audos stabili	Iespējama, vielu maiņas procesos ātri noārdās, neuzkrājas

Piezīmes: * – organiskā viela

2.5. HALOGĒNORGANISKIE AUGU AIZSARDZĪBAS LĪDZEKĻI

Halogēnorganiskie augu aizsardzības līdzekļi ir nozīmīga halogēnorganisko savienojumu grupa, kurām piemīt noturīgo organisko piesārņotāju īpašības. Plašāko pielietojumu šīs vielas ieguva pagājušā gadsimta 60.-80. gados. Plašāk izmantotie un toksiskākie augu aizsardzības līdzekļi (aldrīns, dieldrīns, hlordāns, DDT, endrīns, heptahlori, mirekss, heptahlori, heksahlorbenzols) ir iekļauti Stokholmas konvencijas par noturīgajiem organiskajiem piesārņotājiem aizliegto vielu sarakstos, kā arī daudzu citu reģionālo starptautisko tiesību aktu (piemēram, Ženēvas konvencijas par pārrobežu piesārņojumu lielos attālumos, HELCOM, OSPAR u.c.) aizliegto vielu sarakstos.

Kaut arī dažādos starptautisko tiesību aktos iekļauto, aizliegto halogēnorganisko augu aizsardzības līdzekļu izmantošana Latvijā ir aizliegta jau labu laiku, vidē vēl joprojām ir sastopami toksiskie, noturīgie halogēnorganiskie augu aizsardzības līdzekļi, piemēram, DDT metabolīti, heksahlorbenzols. Lielākā daļa Stokholmas konvencijas aizliegto pesticīdu Latvijā tika aizliegti izmantošanai augu aizsardzības līdzekļu sastāvā 2000.gadā.

Saskaņā ar pieejamo informāciju halogēnorganiskie augu aizsardzības līdzekļi, kuri vēsturiski ir lietoti Latvijā lielākos apjomos ir DDT un toksafēns. DDT Latvijā ir izmantots no 1961. līdz 1967. gadam, toksafēns no 1966. līdz 1992. gadam. DDT, lai

gan izmantots ievērojami īsāku laika periodu, ir lietots daudz intensīvāk nekā toksafēns.

Par citu halogēnorganisko augu aizsardzības līdzekļu izmantošanu datu ir maz. Saskaņā ar "4-KP" datu bāzē iekļauto informāciju, Latvijā laika posmā no 1995.gada līdz pat 1999.gadam ir ticis ievests un lietots hlororganiskais pesticīds lindāns (heksahlorcikloheksāna γ izomērs – NOP viela, kura līdz šim nav iekļauta Stokholmas konvencijā). Par pārējiem Stokholmas konvencijas aizliegtajām ķīmiskajām vielām "4-KP" datu bāzē informācijas nav. Līdz ar to var pieņemt, ka laika periodā no 1995. līdz 2001. gadam Latvijā oficiāli nav ražoti, importēti un lietoti pie NOP pieskaitāmie augu aizsardzības līdzekļi.

Jāatzīmē, ka šobrīd vairākus hlororganiskās grupas augu aizsardzības līdzekļus tiek plānots iekļaut Stokholmas konvencijas aizliegto vielu sarakstā (A saraksts). Tā Stokholmas konvencijas pušu konferencei izvērtēšanai kā iespējamie kandidāti ir izvirzīti: lindāns, α -heksahlorcikloheksāns, β -heksahlorcikloheksāns, hlordekons un endosulfāns.

Tāpat jāatzīmē, ka arī Eiropas Komisija, pamatojoties uz jaunāko atklājumu rezultātiem ir izņēmusi no direktīvas 91/414/EEK (Par augu aizsardzības līdzekļu laišanu tirgū) I pielikuma un atsaukusi halogēnorganiskās grupas augu aizsardzības līdzekļa trifluralīna reģistrāciju. Trifluralīns līdz 2008. gadam bija arī Latvijā oficiāli reģistrēts augu aizsardzības līdzeklis. Par trifluralīna izmantošanas apjomiem Latvijā gan datu nav.

3. LĪDZŠINĒJIE NOVĒROJUMU REZULTĀTI PAR NOP KONCENTRĀCIJĀM SADZĪVES NOTEKŪDEŅU DŪŅĀS LATVIJĀ

Pašlaik spēkā esošajā ES Direktīvā 86/278/EEC par vides, jo īpaši augsnes, aizsardzību, lauksaimniecībā izmantojot notekūdeņu dūņas (turpmāk – Direktīva) [3], nav ietverta prasība kontrolēt NOP koncentrācijas notekūdeņu dūņās. Tādēļ arī Latvijas MK 2006. gada 2. maija noteikumi Nr. 362 „Noteikumi par notekūdeņu dūņu un to komposta izmantošanu, monitoringu un kontroli” neparedz šo vielu regulāru noteikšanu.

Ņemot vērā NOP bīstamību videi un cilvēku veselībai, ES jaunās Direktīvas projektā par notekūdeņu izmantošanu (turpmāk – Direktīvas projekts) [4] ir norādīta kārtība septiņu piesārņojošo organisko savienojumu grupu, t.sk. NOP, kontrolei notekūdeņu dūņās.

Pirmā informācija Latvijā par PHB un PAO, kā arī nonilfenolu koncentrācijām piecu Latvijas pilsētu notekūdeņu dūņās iegūta Latvijas un Zviedrijas kopprojekta „Pasākumi notekūdeņu dūņu izmantošanas stratēģijas pilnveidošanai” ietvaros veiktajos novērojumos 1999. un 2000. gadā. Rīgas notekūdeņu BAI šie novērojumi turpinājās arī vēl 2001. gadā.

Otrs novērojumu cikls par NOP koncentrācijām dūņās veikts 2005. gadā 9 NAI, t.sk. visu lielāko Latvijas pilsētu, izņemto Ventspils, Jelgavas un Jūrmalas NAI, kur tajā laikā notika rekonstrukcijas darbi. Šajā novērojumu ciklā pirmo reizi Latvijas notekūdeņu dūņās tika noteikti PHDD/PHDF un polibromēto difenilēteru (PBDE) koncentrācijas.

Tabula 5. Noturīgo organisko piesārņojošo vielu koncentrācijas Latvijas un dažu ES valstu notekūdeņu dūņu sausnā

Valstis	Koncentrācijas		
	PHB, mg kg ⁻¹	PHDD/PHDF ng TE _{KV} kg ⁻¹	PAO, mg kg ⁻¹
Latvija [5]			
1999.-2001.	0,007-0,24	-	0,06-9,2
2005.	0,019-0,13	0,60-13	0,54-5,3
ES valstis [1, 6]			
Dānija	0,005-0,14	0,7-55	1,8
Somija	0,038-0,24	0,006-0,018	0,018-12
Vācija	0,010-0,04	15-45	0,1-0,6
Īrija	0,067	x	x
Nīderlande	0,08	x	9,7
Zviedrija	0,1	0,02-115	1,8
Lielbritānija	0,01-21	9-192	1-10
Čehija	0,23	x	x

Valstis	Koncentrācijas		
	PHB, mg kg ⁻¹	PHDD/PHDF ng TE _{KV} kg ⁻¹	PAO, mg kg ⁻¹
Slovākija	0,07	x	1,8
Austrija	x	8,1-38	x

Piezīmes: „-” – nav noteikts; „x” – nav datu

Iepriekš minēto novērojumu rezultāti par NOP koncentrācijām notekūdeņu dūņu sausrnā Latvijā un dažās ES valstīs apkopoti 5. un 6. tabulā. Iegūtie NOP savienojumu koncentrāciju rādītāji Latvijas notekūdeņu dūņās ir samērā līdzīgi ES valstīs attiecīgajiem novērotajiem rezultātiem.

Visos testētajos notekūdeņu dūņu paraugos NOP savienojumu summārās koncentrācijas konstatētas ievērojami mazākas par Direktīvas projektā uzrādītajām robežvērtībām. Konstatētie relatīvie rādītāji (% no iepriekš minētajām robežvērtībām) ir:

- PHDD/PHDF - 1-13%;
- PHB - 2-16%;
- PAO - 9-88%.

Tabula 6. Polibromēto difenilēteru (PBDE) koncentrācijas notekūdeņu dūņu sausrnā Latvijā un dažās ES valstīs

Valstis	PBDE, μg kg ⁻¹			
	penta – BDE	deca - BDE	PBDE Summa	tetra-hepta BDE suma
Latvija, 2005.	6-41 [8]	48-270 [8]	60-314** [8]	
Dānija			500 [12]	
Zviedrija	4-129 [7] <0,3-320 [33]	8,5-275 [7] <0,6-390 [33]		
Vācija	0,2-75 [7] 1-127 [35]	97-2217 [14] 100-639 [35]		43-255 [35] 13-288* [14]
Spānija	23-64 (BDE99) [34]	786-18032 [34]	197-1185 [11]	2-167 [34]
Austrija	0,3-59 [31]			1-148 [31]
Šveice		99-550 [32] 220-1700 [32]		32-98 [32] 100-190 [32]

Piezīmes: * tri-hepta BDE grupu summa, ** - penta-deca BDE summa

Augstākās NOP koncentrācijas novērotas Latvijas lielāko pilsētu (Rīgas, Daugavpils, Liepāja) NAI dūņās.

2005. gada novērojumos Latvijā noteikta arī adsorbējamo halogēnorganisko savienojumu (AOX) summārā koncentrācija 9 pilsētu NAI dūņu sausrnā. Apskoto

NAI dūņu sausrā AOX koncentrācijas konstatētas robežās 110-770 mg kg⁻¹. Neparasti augsta AOX koncentrācija tika konstatēta Cēsu NAI, kura pat pārsniedz Direktīvas projektā uzrādīto koncentrācijas robežvērtību. Pārējo pilsētu NAI AOX koncentrācijas bija ievērojami mazākas par norādītām robežkoncentrācijām.

Ņemot vērā NOP koncentrāciju noteikšanas rezultātus Latvijā 2005. gadā un attiecīgajā NAI gadā saražoto dūņu sausras masu, aprēķinātas orientējošās vidēji svērtās summārās koncentrācijas 9 NAI dūņu sausrā [8]:

- PHB (7 savienojumi) – 0,056 mg kg⁻¹;
- PHDD/PHDF (17 savienojumi) – 6,1 ng TE kg⁻¹;
- PAO (10 savienojumi) – 2,1 mg kg⁻¹;
- AOX (adsorbējamo halogēnorganisko savienojumu summa) – 230 mg kg⁻¹.

ES valstīs uzkrātā informācija liecina, ka tipiska PHB koncentrācija notekūdeņu dūņu sausrā ir 0,001-0,1 mg kg⁻¹, PAO – 0,1-30 mg kg⁻¹; AOX – 230 mg kg⁻¹ [9].

Kā jau iepriekš minēts, Rīgas notekūdeņu NAI „Daugavgrīva” trīs gadus (1999-2001) veikti regulāri novērojumi par PHB un PAO koncentrācijām dūņu paraugos, ko ievāca katru ceturksni. Šajos novējumos iegūta informācija ne tikai par PHB un PAO koncentrācijām, bet arī to sezonālām izmaiņām (skat. 7. tab.).

Šie novērojumi liecina, ka:

- vasaras (jūlijs-septembris) mēnešos kā PHB, tā arī PAO koncentrācijas ir samērā maz atšķirīgas pa gadiem;
- ziemas mēnešos (janvāris-marts) šo abu NOP grupu koncentrāciju rādītāji ir ļoti svārstīgi un atšķirības pa gadiem sasniedz pat vairāk kā 100 reizes.

Tabula 7. Polihlorēto bifēnilu un policiklisko aromātisko ogļūdeņražu koncentrāciju sezonālās izmaiņas Rīgas NAI „Daugavgrīva” dūņu sausrā no 1999. līdz 2001. gadam, mg kg⁻¹ [10]

Gadi	PHB			PAO		
	I cet.	III cet.	Vidēji gadā	I cet.	III cet.	Vidēji gadā
1999.	0,016	0,18	0,11	3,3	5,9	4,6
2000.	0,031	0,11	0,079	0,035	4,2	1,8
2001.	0,53	0,16	0,34	9,2	5,6	7,4
Vidēji 1999.-2001. gados	0,19	0,15	0,18	4,2	5,2	4,6
Svārstības ceturkšņos un gados	0,016-0,53	0,114-0,18	0,079-0,34	0,035-9,2	4,2-5,9	1,8-7,4

Piezīmes: I ceturksnis - janvāris-marts; II ceturksnis - jūlijs-septembris

Šie novērojumi liecina, ka:

- vasaras (jūlijs-septembris) mēnešos kā PHB, tā arī PAO koncentrācijas ir samērā maz atšķirīgas pa gadiem;
- ziemas mēnešos (janvāris-marts) šo abu NOP grupu koncentrāciju rādītāji ir ļoti svārstīgi un atšķirības pa gadiem sasniedz pat vairāk kā 100 reizes.

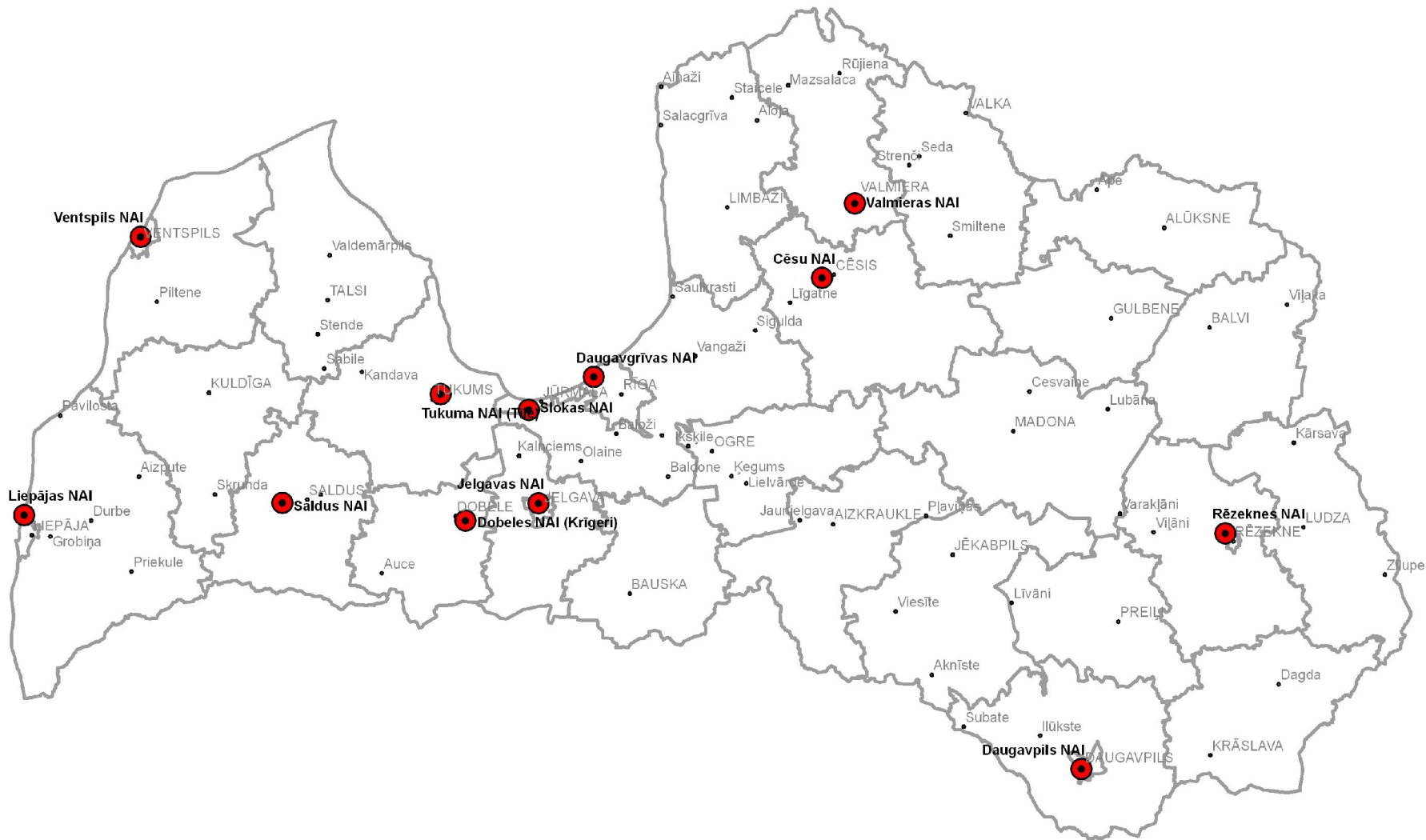
Mūsaprāt, šīs krasās PHB un PAO koncentrāciju atšķirības pa gadiem ziemas periodā saistītas ar krasu meteoroloģisko apstākļu maiņu. Sala periodos sniega segā uzkrājušies nosēdumi atkušņu laikā ar virszemes noteci, lietus kanalizāciju nonāk sadzīves notekūdeņos un līdz ar to arī notekūdeņu attīrīšanas iekārtu dūņās. Bez tam, jāatzīmē arī fakts, ka ziemas mēnešos – apkures sezonā atmosfērā un nonāk daudz vairāk izmešu nekā pārējā gada laikā. Tā kā atsevišķu noturīgo organisko savienojumu (īpaši dioksīnu un furānu, PAO) izcelsme ir saistīta ar nepilnīgiem sadegšanas procesiem (īpaši fosilā kurināmā), tad lielā mērā NOP koncentrāciju pieaugumu notekūdeņu dūņās ziemas mēnešos var skaidrot šādi.

4. NOVĒROJUMU VIETU IZVĒLE UN ĪSS TO RAKSTUROJUMS

Notekūdeņu dūņu paraugi NOP noteikšanai ievākti 12 notekūdeņu NAI. Šīs notekūdeņu NAI paraugu ievākšanai izvēlētas ar tādu aprēķinu, lai:

- novērojumos iekļauto NAI grupā būtu visas tās NAI, kurās attiecīgie novērojumi veikti 2005. gadā;
- novērojumu grupā iekļauto visu republikas nozīmes pilsētu, t.sk. Jelgavas, Ventspils un Jūrmalas NAI, kurās 2005. gadā sakarā ar šo NAI rekonstrukciju netika veikti attiecīgie novērojumi;
- novērojumu grupā iekļauto NAI kopā tiktu saražota pietiekami liela (reprezentatīva) notekūdeņu dūņu sausnas masa;
- būtu samērā vienmērīgs NAI izvietojums Latvijas teritorijā;
- aptvertu dažādus dūņu atūdeņošanas un apstrādes paņēmienus;
- pārstāvētu dažādus dūņu izmantošanas virzienus.

Notekūdeņu NAI, kurās ievākti dūņu paraugi, atrašanās vietas parādītas 8. tabulā, bet to izvietojums 1. attēlā.



Attēls 1. Novērojumu kopā iekļauto sadzīves notekūdeņu attīrīšanas iekārtu izvietojums

Tabula 8. Apsekoto notekūdeņu attīrīšanas iekārtu atrašanās vietas

Nr.	Pilsēta	Ūdenssaimniecības un kanalizācijas uzņēmuma nosaukums	NAI nosaukums	Ģeogrāfiskās koordinātes	
				Z.p.	A.g.
1.	Rīga	SIA „Rīgas ūdens”	Daugavgrīva	57°01,750'	24°0,000'
2.	Daugavpils	SIA „Daugavpils ūdens”	Daugavpils	55°52,530'	26°30,256'
3.	Jelgava	SIA „Jelgavas ūdens”	Jelgavas	56°39,950'	23°42,583'
4.	Valmiera	SIA „Valmieras ūdens”	Valmieras	57°31,267'	25°24,100'
5.	Liepāja	SIA „Liepājas ūdens”	Liepājas	56°35,786'	21°01,258'
6.	Jūrmala	SIA „Jūrmalas ūdens”	Slokas	56°56,017'	23°39,483'
7.	Ventspils	SIA „UDEKA”	Ventspils	57°24,561'	21°34,603'
8.	Rēzekne	SIA „Rēzeknes ūdens”	Rēzeknes	56°32,157'	27°17,926'
9.	Tukums	SIA „Tukuma ūdens”	Tīle	56°58,606'	23°11,505'
10.	Cēsis	SIA „Vinda”	Cēsu	57°18,511'	25°13,028'
11.	Dobeles	SIA „Dobeles ūdens”	Krīgeri	56°36,823'	23°19,816'
12.	Saldus	SIA „Saldus komunālserviss”	Saldus	56°39,405'	22°22,187'

Ierobežotā finansējuma dēļ neizdevās pilnībā ievērot iepriekš minētos dūņu paraugu ievākšanas principus. Tā novērojumu grupā netika iekļauta viena no deviņām republikas nozīmes pilsētām – Jēkabpils NAI. Būtu bijis arī nepieciešams novērojumus iekļaut vēl kādu rajona pilsētu (Madona, Gulbene) NAI, kas reprezentētu teritoriju starp Rēzekni un Cēsīm. Apsekoto NAI īss raksturojums dots 9. tabulā.

Periodā no 2005. līdz 2009. gadam lielākajai daļai apsekoto NAI ir notikušas ievērojamas izmaiņas notekūdeņu attīrīšanas, notekūdeņu dūņu atūdeņošanas un dūņu apstrādes tehnoloģiju modernizācijā, kā arī dažās NAI mainījušies notekūdeņu dūņu izmantošanas un izvietošanas virzieni.

Galvenās no šīm izmaiņām ir šādas:

- Rīgas NAI „Daugavgrīva” mainījušies dūņu izmantošanas virzieni – apmēram pusi no gadā saražotās dūņu masas izvieto ilgstošai uzglabāšanai divos speciāli uzbūvētos krājbaseinos, lauksaimniecībā izmantojamā dūņu masa samazinājusies līdz 50%, kompostu gatavošanai izmanto līdz 10% dūņu;
- Liepājas NAI veikta rekonstrukcija, kā arī uzbūvēts moderns komposta gatavošanas laukums, kur pēdējos gados lielāko daļu dūņu izmanto dūņu-kūdras komposta gatavošanai;
- Cēsu un Valmieras NAI veikta rekonstrukcija, kas pabeigta 2008. gada pēdējos mēnešos;
- Rēzeknes NAI šajā periodā uzcelta no jauna;
- Ventspils, Jelgavas un Jūrmalas NAI, kas pirmo reizi iekļautas novērojumu ciklā, veikta rekonstrukcija;
- turpinās rekonstrukcijas darbi Daugavpils NAI;
- bez tehnoloģiskā procesa būtiskām izmaiņām kopš 2005. gada strādā Dobeles, Saldus un Tukuma NAI.

Tabula 9. Apsekoto notekūdeņu attīrīšanas iekārtu raksturojums 2007. gadā

Pilsēta	Saražotās notekūdeņu dūņas		Notekūdeņu dūņu		
	sausna, t	% no valstī kopējās dūņu masas	atūdeņošanas veids	apstrādes veids	galvenie izmantošanas (izvietošanas) virzieni
Rīga	7000	29	centriprese	metantankos mezofilā režīmā	lauksaimniecība, kompostu gatavošana, uzglabāšana krājbaseinos
Daugavpils	1995	9	centrifūga	uzglabāšana	daļēji lauksaimniecībā
Jelgava	1127	5	centrifūga	uzglabāšana	lauksaimniecībā
Valmiera	371	2	centrifūga	uzglabāšana	izvietošana atkritumu izgāztuvē
Liepāja*	848	4	centrifūga	kompostēšana	lauksaimniecība, apzaļumošana
Jūrmala*	787	3	centrifūga	uzglabāšana	izvietošana atkritumu izgāztuvē
Ventspils	651	3	centrifūga	uzglabāšana	uzglabā NAI teritorijā
Rēzekne*	535	2	centrifūga	uzglabāšana	uzglabā NAI teritorijā
Tukums	426	2	centrifūga	uzglabāšana	izvietošana atkritumu izgāztuvē un daļēji to pārsegšanai
Cēsis	305	1	filtrprese	uzglabāšana	lauksaimniecība
Dobele	268	1	filtrprese	uzglabāšana	daļēji lauksaimniecībā
Saldus	170	1	filtrprese	dūņu un kūdras maisījums 1:1	lauksaimniecība
Kopā	14182	61			

Piezīmes: „*” – 2008. gads

Vienlaicīgi ar notekūdeņu dūņu paraugu ievākšanu, visās NAI savākta informācija ne tikai par iepriekš uzrādītajām NAI darbības izmaiņām, bet arī par 2007. gadā saražotās dūņu sausnas masu. Vairumā NAI šo darbu izpildes laikā (2009. gada janvāra III un februāra I dekādē) šie dati par 2008. gadu vēl nebija apkopoti.

2007. gadā 12 NAI kopā saražots 14 182 t dūņu sausnas, kas ir apmēram 61% no valstī šajā gadā kopā saražotās dūņu sausnas masas – 23 260 t.

5. NOTEKŪDEŅU DŪŅU RAKSTUROJUMS NOVĒROJUMOS IEKĻAUTAJĀS NAI

Vienlaicīgi ar notekūdeņu dūņu paraugu ievākšanu apkopota arī informācija par dūņu agroķīmiskajiem rādītājiem un smago metālu koncentrācijām 2007. gadā, jo paraugu ievākšanas laikā vairumā NAI vēl nebija apkopoti 2008. gada rezultāti.

Novērojumos iekļauto NAI dūņu sausnas agroķīmiskie rādītāji parādīti 10. tabulā. Kā redzams, apsekoto NAI dūņu sausnā reakcija, organisko vielu un kopējā slāpekļa ($N_{kop.}$) rādītāji ir samērā izlīdzināti, bet ievērojami atšķirīgas (līdz 3 reizēm) ir kopēja fosfora ($P_{kop.}$) koncentrācijas.

Tabula 10. Apsekoto notekūdeņu attīrīšanas iekārtu dūņu sausnas vidējie agroķīmiskie rādītāji 2007. gadā

Pilsēta	Reakcija (pH)	Organiskās vielas, %	Kopējais slāpekļlis (N) g/kg	Kopējais fosfors (P) g/kg
Rīga	6,5	64	43	14
Daugavpils	6,6	74	67	18
Jelgava	6,2	60	54	23
Valmiera	6,9	77	51	11
Liepāja*	6,9	66	53	28
Jūrmala*	6,4	74	61	30
Ventspils	6,9	63	51	24
Rēzekne*	6,5	64	40	11
Tukums	6,5	78	64	11
Cēsis	6,6	65	48	16
Dobele	6,2	64	52	25
Saldus	7,4	69	54	25
Vidēji svērtie 12 NAI 2007. g.	6,5	66	50	18
Orientējoši visā valstī 2007. g.	6,6	67	52	18
2005. g. [5]	6,5	65	48	18
ES valstīs [1]	-	-	12-80	10-90

Piezīmes: „*” – 2008. gada rādītāji

Attiecībā uz smagajiem metāliem (skat. 11. tab.) jāatzīmē, ka:

- novērojumu grupā ietvertu NAI dūņu sausnā smago metālu vidēji svērtās koncentrācijas ir ievērojami augstākas par orientējošiem attiecīgiem rādītājiem valstī 2007. gadā, jo mūsu apsekoto NAI grupā ietilpst visu lielāko pilsētu NAI, kur smago metālu iespējas nokļūt notekūdeņos ir daudz lielākas;
- arvien vēl relatīvi augstas ir Cd, Cu un Zn koncentrācijas Rīgas NAI „Daugavgrīva” dūņu sausnā, pie kam Cd koncentrācijas ir tuvas šī metāla maksimālām koncentrācijām ES valstu dūņu sausnā;
- Jelgavas NAI dūņās vēl arvien nav izdevies samazināt relatīvi augstās Cr un Pb koncentrācijas, kas ievērojami pārsniedz ES valstu dūņās konstatētos maksimālos rādītājus;
- orientējošās vidēji svērtās smago metālu koncentrācijas dūņu sausnā valstī pēdējos gados ir mainījušās samērā maz.

Tabula 11. Smago metālu vidējās koncentrācijas apsekoto notekūdeņu attīrīšanas iekārtu dūņu sausnā 2007. gadā, mg kg⁻¹

Pilsēta	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Rīga	3,8	99	380	3,0	71	102	1213
Daugavpils	1,1	56	115	0,9	12	29	500
Jelgava	1,4	463	85	2,0	17	303	707
Valmiera	1,5	25	71	2,3	13	23	425
Liepāja*	1,5	98	136	1,8	18	60	749
Jūrmala*	1,6	21	137	1,9	12	28	1060
Ventspils	1,0	28	220	3,2	30	39	683
Rēzekne*	1,7	28	87	1,1	15	25	168
Tukums	0,35	20	92	1,4	16	21	360
Cēsis	0,5	46	157	1,8	16	41	557
Dobele	0,7	54	150	1,1	24	22	640
Saldus	0,3	24	97	2,1	16	20	500
Vidēji svērtās: 12 NAI 2007. g.	2,4	104	243	2,3	42	87	893
Orientējoši visā valstī: 2007. g.	1,6	77	196	2,0	33	63	745
2005. g. [5]	1,8	51	216	2,2	33	59	841
Es valstīs [1]	0,4- 3,8	16- 275	39- 641	0,3- 3,0	9-90	13- 221	142- 2000

Piezīmes: „*”-2008. gada rādītāji

6. NOTEKŪDEŅU DŪŅU PARAUGU IEVĀKŠANAS METODIKA

Notekūdeņu dūņu paraugi NOP koncentrāciju noteikšanai ievākti 12 Latvijas pilsētu NAI, katrā pa vienam paraugam. Paraugi ievākti 2009. gada janvāra mēneša trešajā un februāra mēneša pirmajā dekādē. Paraugu ievākšanas datumi un to identifikācijas numuri parādīti 12. tabulā.

Tabula 12. Notekūdeņu dūņu paraugu identifikācijas numuri un paraugu ievākšanas datums

Pilsētas NAI	Paraugu	
	identifikācijas Nr.	ievākšanas datums
Rīga	1.	23.01.2009.
Daugavpils	2.	29.01.2009.
Jelgava	3.	22.01.2009.
Valmiera	4.	09.02.2009.
Liepāja	5.	05.02.2009.
Jūrmala	6.	26.01.2009.
Ventspils	7.	05.02.2009.
Rēzekne	8.	28.01.2009.
Tukums	9.	09.02.2009.
Cēsis	10.	02.02.2009.
Dobele	11.	26.01.2009.
Saldus	12.	26.01.2009.

Notekūdeņu dūņu svaigi paraugi ievākti tieši aiz atūdeņošanas ierīcēm vai no transportēšanas tilpnēm dūņu atūdeņošanas dienā. Izņēmums ir Valmieras NAI, kur pēc rekonstrukcijas pabeigšanas vēl turpinās notekūdeņu attīrīšanas procesu apgūšana, tāpēc bija iespējams ievākt tikai dūņu šķidrmasas paraugu. Sagatavojot dūņu paraugu testēšanai laboratorijā, šī šķidrmasa tika iebiezināta, to dekantējot un filtrējot.

Visu paraugu dūņas ir svaigas un neapstrādātas, izņemot Rīgas NAI „Daugavgrīva” dūņas, kur pirms atūdeņošanas veic to apstrādi metāntankos mezofilā režīmā 37° C temperatūrā 14 diennaktis. Katrs notekūdeņu dūņu paraugs veidots no 6-8 atsevišķi ņemtiem individuālajiem paraugiem, kas ievietoti stikla burkā ar uzskrūvējamiem vāciņiem un uzlīmēta etiķete. Šajās pagaidu tilpnēs dūņu paraugi uzglabāti aukstumkastē, kur temperatūra nepārsniedza 8-9°C.

Iesniegšanai laboratorijā no katrā NAI ievāktā dūņu parauga tika veidots vidējais paraugs, kas ievietots 0,5 l stikla burkā ar uzskrūvējamo vāciņu. Katrai paraugu burka identificēta ar identifikācijas numuru un pilsētas nosaukumu. Katrā NAI dūņu paraugs ievākts vienā dienā, jo darba īsā izpildes termiņa dēļ nebija iespējams veidot vidējo paraugu ilgākam laika (nedēļa, dekāde, mēnesis) periodam.

Notekūdeņu dūņu paraugu analīzes veiktas ALS Czech Republic s.r.o. laboratorijā Čehijas republikā. Laboratorija ir akreditēta Čehijas Nacionālajā akreditācijas birojā ar Nr. 1163, akreditācijas sertifikāta Nr. 521/2008. Informācija par izmantotajām analītiskajām metodēm ir atrodama laboratorijas testēšanas pārskatā, kas ir pievienots atskaites pielikumā.

7. NOVĒROJUMU REZULTĀTU APSTRĀDE

2009. gadā Latvijā veikts otrais, relatīvi plašāks novērojumu cikls par NOP koncentrācijām notekūdeņu dūņās. Tas, salīdzinot ar 2005. gadā veiktajiem novērojumiem, ir paplašināts, iekļaujot novērojumos praktiski visas republikas nozīmes pilsētas (izņemot Jēkabpili). Šis pēdējais novērojumu cikls reprezentē arī periodu, kad veikta vairumā novērojumos iekļauto NAI modernizācija.

Abi šie novērojumu cikli kopā uzskatāmi par dūņu NOP koncentrāciju monitoringa sākumu Latvijā, jo šiem novērojumiem ir vairākas galvenās monitoringa pazīmes:

- nemainīgas novērojumu vietas,
- vienāda parauga ievākšanas metodika,
- visās NOP grupās noteiktas vienu un to pašu vielu koncentrācijas dūņās,
- paraugi abos novērojumu ciklos testēti tajās pašās laboratorijās Čehijā,
- testēšanas rezultāti abos novērojumu ciklos izvērtēti pēc vienādiem principiem.

Darba gaitā NOP koncentrācijām aprēķināti:

- NOP grupās ietilpstošo atsevišķo savienojumu summārās absolūtās un relatīvās koncentrācijas;
- vidēji svērtie rādītāji atsevišķu NOP grupās, grupējot pēc Direktīvas projektā ietilpstošo savienojumu summārām koncentrācijām, lai tos varētu salīdzināt ar ES perspektīvajām koncentrāciju robežvērtībām;
- NOP grupu orientējošie vidēji svērtie rādītāji Latvijā;
- korelāciju koeficienti, lai noskaidrotu sakarības pakāpi starp saražoto dūņu sausas masu, kas rāda NAI faktisko noslogojumu cilvēku ekvivalentos (CE), un atsevišķu NOP grupu koncentrācijām dūņu sausnā.

Testēšanas rezultāti, kas uzrādīti mazāki par metodes kvantitatīvās detektēšanas robežu (ar „<”), aprēķinu rindās tie reizināti ar koeficientu 0,5.

Jāatzīmē, ka 2005. gada novērojumu rezultātu vidēji svērtie rādītāji pārrēķināti, ņemot vērā 2005. gada faktiski saražoto dūņu masu gan 9 NAI, gan valstī kopumā.

8. NOVĒROJUMU REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Notekūdeņu dūņu 2009. gada testēšanas rezultāti salīdzināti un izvērtēti:

- ar 2005. gadā iegūtajiem NOP grupu summāro koncentrāciju absolūtajiem un relatīvajiem rādītājiem, kā arī ar vidēji svērtiem rādītājiem novērojumos iekļautajās NAI kopās un orientējošiem valstī;
- ar ES perspektīvajām NOP koncentrāciju robežvērtībām, kas uzrādītas jaunās Direktīvas projektā (13. tabula);
- ar dažās ES valstīs pieņemtajām (nacionālajām) NOP koncentrāciju robežvērtībām (13. tabula) un faktiski novērotajiem rādītājiem.

Tabula 13. Noturīgo organisko piesārņotāju robežvērtības notekūdeņu dūņu sausnā, mg kg⁻¹ [6]

Valstis	PHDD/F*	PHB	AOX	PAO
ES perspektīvās	100	0,8	500	6
Dānija	x	x	x	3
Zviedrija	x	0,4	x	3
Austrija	50-100	0,2	500	6
Vācija	100	0,2	500	x
Francija	x	0,8	x	1,5-5,0

Piezīmes: „*” – ng TE kg⁻¹; „x” – nav datu

Jāatzīmē, ka 2009. gada novērojumu rezultātos, salīdzinot ar 2005. gadā iegūtajiem, var būt zināmas izmaiņas sakarā ar to, ka:

- 2009. gadā dūņu paraugi ievākti ziemas vidū, bet 2005. gadā – vasarā;
- pēdējā ciklā lielākajā daļā novērojumos iekļauto NAI periodā starp abiem novērojumu cikliem (2005.-2009.) veikta notekūdeņu attīrīšanas tehnoloģijas modernizācija;
- 2008. gada pēdējā pusgadā un 2009. gada sākumā krasi samazinājās tautsaimnieciskā aktivitāte – ražošanas apjomus samazināja vai pat darbu pārtrauca daudzas ražotnes.

Vēl nepieciešams atzīmēt, ka dūņu paraugi katrā NAI ievākti vienā dienā, tādēļ šo paraugu testēšanas rezultāti uzskatāmi par viena konkrēta datuma „fotogrāfiju” NOP koncentrācijām attiecīgajā NAI.

8.1. POLIHLOREĒTIE BIFENILI (PHB/PCB)

Polihlorētie bifenili ir viena no aktuālākajām NOP vielu grupām, kurā atkarībā no hlora satura un tā atomu izvietojuma ap aromātisko kodolu iespējami 209 dažādi PHB savienojumi. NAI dūņu paraugos, kas ievākti 2005. un 2009. gadā, testētas tikai PHB 19 izomēru koncentrācijas (14. tabula), kas apvienotas trīs grupās. Pirmajā grupā apvienoti 7 plašāk izplatītie PHB savienojumi - tā saucamie marķer jeb indikator savienojumi, kas līdz šim ir visvairāk noteikti, jo atbilstoši Direktīvas projektam tie perspektīvā var tikt iekļauti ES un nacionālajos normatīvos.

Otru grupu veido dioksīniem līdzīgie 12 PHB savienojumi, kuri pēc molekulas struktūras - hlora atomu izvietojuma bifenila molekulā, sadalīti divās grupās: mono- un di-orto PHB un ne-orto PHB. Šiem savienojumiem aprēķināts arī dioksīnu toksiskuma ekvivalents (TEQ).

2009. gadā septiņu PHB savienojumu summārās koncentrācijas dūņu sausrnā bija stipri atšķirīgas pa NAI – no 0,009 līdz 0,085 mg kg⁻¹, t.i. gandrīz desmit reizes.

2009. gadā testētajos dūņu paraugos visaugstākās PHB septiņu savienojumu koncentrācijas novērotas lielāko pilsētu NAI – Rīgā, Liepājā, Jelgavā, Daugavpilī. Jau iepriekš minēto apstākļu dēļ (skatīt 5. nodaļu) kritiski vērtējama šī koncentrācija Valmieras NAI dūņu paraugā. Rajonu pilsētu NAI PHB septiņu savienojumu koncentrācijas ir ievērojami mazākas, bet stipri svārstīgas.

Darba izpildes gaitā skaidrota sakarības pakāpe starp katra NAI saražoto dūņu sausrnas masu, kas raksturo pilsētas iedzīvotāju skaitu un arī NAI faktisko noslogojumu, un PHB septiņu savienojumu summāro koncentrāciju. Korelāciju aprēķinu gaitā konstatēts, ka starp šiem rādītājiem pastāv ļoti augsta korelācijas pakāpe, ko raksturo korelācijas koeficients $r=0,97$, kas ir būtisks pat 99% ticamības līmenī.

Pārējo dioksīniem līdzīgo 12 PHB savienojumu summārās koncentrācijas NAI dūņu sausrnā ir 4-15 reīžu mazāka, nekā iepriekš minēto septiņu savienojumu koncentrāciju summa.

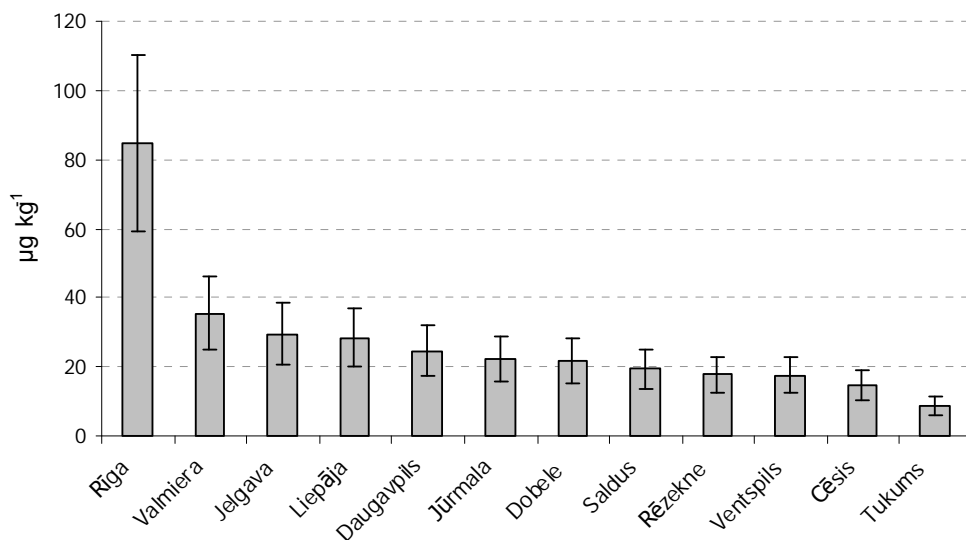
2009. gadā novērotās abu iepriekš minēto grupu summārās koncentrācijas 9 NAI dūņu sausrnā, salīdzinot ar attiecīgiem rādītājiem 2005. gadā, ir samazinājušās par 6-80% (15. tabula). Lielākais PHB koncentrāciju samazinājums ir vērojams Rēzeknes, Daugavpils, Liepājas notekūdeņu attīrīšanas iekārtu dūņās.

Šī projekta ietvaros nebija paredzēts skaidrot faktorus, kas varētu izsaukt šo PHB koncentrāciju samazināšanos dūņās. Tā kā šīs izmaiņas lielā mērā ir atkarīgas no PHB koncentrācijām notekūdeņos, tādēļ grūti noteikt, cik lielā mērā PHB koncentrāciju samazināšanos dūņās ietekmē vides stāvokļa uzlabošanās un cik nodaļas sākumā minētie faktori – sevišķi paraugu ievākšana dažādos gadalaikos (skatīt 7. tabulu) un tautsaimnieciskās aktivitātes samazināšanās.

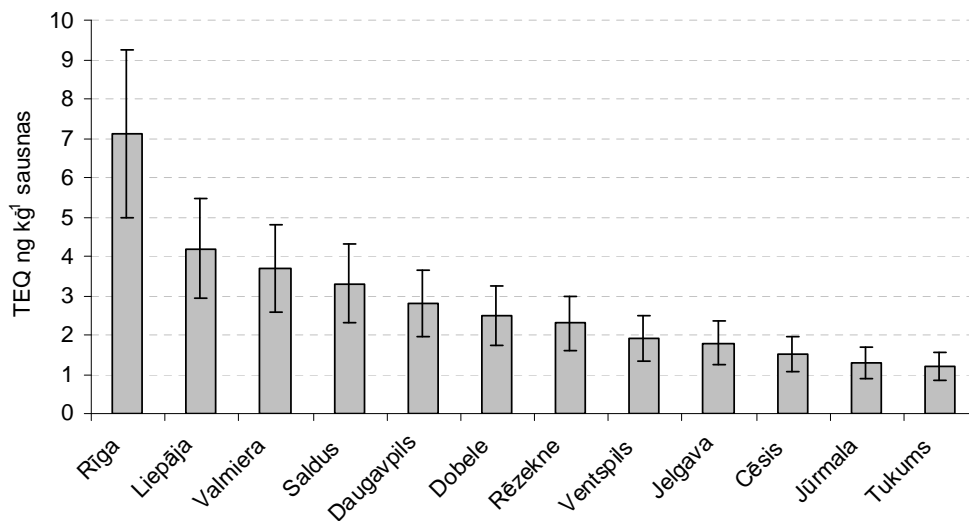
Atsevišķas NAI PHB septiņu savienojumu summārās koncentrācijas dūņu sausrnā ir stipri atšķirīgas, tāpēc situācijas raksturošanai atsevišķās teritorijās un valstī kopumā ir aprēķinātas PHB septiņu izomēru vidēji svērtās koncentrācijas (16. tabula). Arī šie rādītāji 2009. gadā, salīdzinot ar 2005. gadu, 9 pilsētu NAI kopā ir samazinājušies par 25%, bet orientējoši valstī – par 36%.

Salīdzinot PHB septiņu savienojumu summārās koncentrācijas dažu ES valstu notekūdeņu dūņās ar mūsu valstī iegūtajām, redzams, ka Latvijā abos novērojumu ciklos iegūtie attiecīgie rādītāji atrodas ES valstīs novēroto rādītāju intervālā.

Latvijā novērotās septiņu PHB savienojumu summārās koncentrācijas visu NAI dūņās ir ievērojami mazākas par ES perspektīvās koncentrācijas robežvērtību. Tā divos novērojumu ciklos konstatētās septiņu PHB savienojumu maksimālā koncentrācija ($0,133 \text{ mg kg}^{-1}$) ir apmēram sešas reizes mazāka par Direktīvas projektā uzrādīto robežkoncentrāciju.



Attēls 2. PHB koncentrācijas notekūdeņu dūņās apsekotajās notekūdeņu attīrīšanas iekārtās (7 marker PHB savienojumu summa)



Attēls 3. Dioksīniem līdzīgo PHB (12 sav.) summārās koncentrācijas notekūdeņu dūņās apsekotajās notekūdeņu attīrīšanas iekārtās (izteiktas dioksīnu TEQ ng kg⁻¹ dūņu sausasnas)

Tabula 14. Polihlorēto bifenilu (PHB) koncentrācijas pilsētu NAI dūņu sausnā 2009. gada ziemā (janvāris-februāris), ng g⁻¹

PHB savienojumi (IUPAC Nr.)	Rīga	Daugavpils	Jelgava	Valmiera	Liepāja	Jūrmala	Ventspils	Rēzekne	Tukums	Cēsis	Dobele	Saldus
28	30	4,7	6,0	9,0	5,0	3,4	1,4	3,4	1,9	3,1	4,1	2,8
52	10	2,9	3,8	5,5	3,1	2,7	2,0	2,1	1,3	2,0	2,6	2,5
101	9,4	3,1	4,1	5,5	3,3	3,2	2,9	2,2	1,3	2,2	2,7	2,6
118	13	6,2	5,4	3,6	8,5	4,1	3,2	4,4	1,3	2,7	5,2	5,0
138	9,9	2,9	3,8	4,8	3,1	3,2	3,0	2,1	1,2	1,7	2,6	2,5
153	10	3,8	4,9	5,5	4,0	4,3	3,9	2,7	1,4	2,2	3,3	3,2
180	2,6	1,0	1,4	1,4	1,5	1,1	1,1	0,75	0,4	0,6	1,2	1,2
7 PHB marķer savienojumu summa	85	25	29	35	28	22	18	18	9	15	22	20
105	5,1	2,5	2,0	1,7	3,2	0,8	0,7	1,7	0,6	0,50	1,9	1,7
114	0,32	0,13	0,07	0,08	0,23	0,07	0,05	0,12	0,04	0,04	0,05	0,14
123	0,26	0,10	0,093	0,13	0,19	0,067	0,025	0,10	0,02	0,02	0,03	0,08
156	1,4	0,54	0,59	0,55	0,89	0,53	0,22	0,50	0,19	0,16	0,75	0,59
157	0,36	0,16	0,15	0,17	0,22	0,13	0,088	0,11	0,018	0,07	0,17	0,16
167	0,51	0,10	0,13	0,24	0,31	0,12	0,10	0,16	0,05	0,07	0,22	0,21
170	0,99	0,50	0,6	0,60	0,65	0,50	0,50	0,36	0,20	0,28	0,6	0,60
189	0,059	n.d.	0,018	0,036	0,026	0,02	0,025	n.d.	n.d.	0,018	0,02	0,02
77	1,1	0,53	0,33	0,48	0,55	0,19	0,07	0,39	0,06	0,15	0,25	0,23
81	0,52	0,028	0,008	n.d.	0,023	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	0,004	0,013	n.d.
126	0,039	0,013	n.d.	n.d.	0,022	n.d.	n.d.	0,005	n.d.	0,003	0,011	0,019
169	0,0029	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
12 dioksīniem līdzīgo PHB savienojumu summa	11	5	4	4	6	2	2	3	1	1	4	4

n.d. – rezultāts zem analītiskās metodes detektēšanas robežas

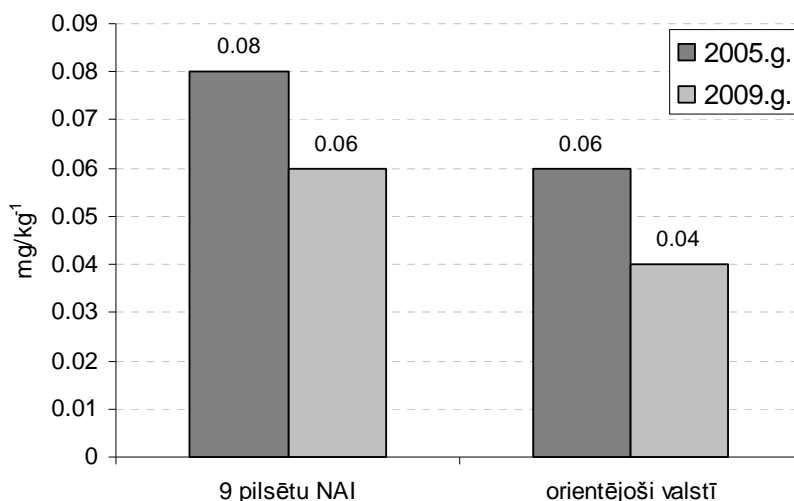
Tabula 15. Polihlorēto bifenilu summāro koncentrāciju izmaiņas NAI dūņu sausnā

Pilsētu NAI	7 PHB marķer savienojumu summa*				12 savienojumu summa*			
	2005.		2009.		2005.		2009.	
	absolūtās, ng g ⁻¹	relatīvi, %	absolūtās, ng g ⁻¹	relatīvi, %	absolūtās, ng g ⁻¹	relatīvi, %	absolūtās, ng g ⁻¹	relatīvi, %
Rīga	90	100	85	94	13	100	11	85
Daugavpils	133	100	25	19	29	100	5	17
Valmiera	23	100	35	152	3	100	4	133
Liepāja	62	100	28	45	11	100	6	54
Rēzekne	60	100	18	30	10	100	3	30
Tukums	19	100	9	47	3	100	1	33
Cēsis	27	100	15	55	5	100	1	20
Dobele	34	100	22	65	6	100	4	67
Saldus	49	100	20	41	7	100	4	57
Jelgava	-	-	29	-	-	-	4	-
Jūrmala	-	-	22	-	-	-	2	-
Ventspils	-	-	18	-	-	-	2	-

Piezīmes: * - skatīt 14. tabulā; „-” nav noteikts

Tabula 16. Polihlorēto bifenilu septiņu (marķer) savienojumu summāro koncentrāciju salīdzinājums NAI dūņu sausnā

Rādītāji	2005.	2009.
Latvijā:		
9 pilsētu NAI, mg kg ⁻¹	0,019-0,133	0,009-0,085
12 pilsētu NAI, mg kg ⁻¹	-	0,009-0,085
Vidēji svērtās:		
9 pilsētu NAI		
absolūtās, mg kg ⁻¹	0,080	0,060
relatīvās, %	100	75
12 pilsētu NAI		
absolūtās, mg kg ⁻¹	-	0,054
Orientējošās valstī		
absolūtās, mg kg ⁻¹	0,064	0,041
relatīvās, %	100	64
Dažās ES dalībvalstīs faktiski novērotās, mg kg ⁻¹ [1]	0,001-21	
ES perspektīvā koncentrācijas robežvērtība, mg kg ⁻¹ [4]	0,8	
Tipiska PHB koncentrācija dūņu sausnā, mg kg ⁻¹ [9]	0,001-0,1	



Attēls 4. PHB 7 marķer savienojumu summārās vidēji svērtās koncentrācijas notekūdeņu dūņu sausnā 2005. un 2009. gados

Dioksīniem līdzīgo PHB savienojumu grupām (mono- un di-orto PHB, ne-orto PHB) ir noteiktas dūņu sausnā ne tikai koncentrācijas, bet arī aprēķināts šo grupu summārais, maksimāli iespējamais dioksīnu toksiskuma ekvivalents – TEQ (skat. 17. tab.).

Tabula 17. Dioksīniem līdzīgo polihlorēto bifēnīlu grupu maksimāli iespējamie summārie toksiskuma ekvivalenti

Pilsētu NAI	Mono- un di-orto PHB				Ne-orto PHB			
	2005.		2009.		2005.		2009.	
	konc., ng TEQ kg ⁻¹	relatīvi, %	konc., ng TEQ kg ⁻¹	relatīvi, %	konc., ng TEQ kg ⁻¹	relatīvi, %	konc., ng TEQ kg ⁻¹	relatīvi, %
Rīga	3,3	100	3,1	94	8,6	100	4,0	46
Daugavpils	2,7	100	1,4	52	11,0*	100	1,4	13
Valmiera	0,7	100	2,0*	286	2,1	100	1,7	81
Liepāja	2,7	100	1,3	48	3,4	100	2,0	59
Rēzekne	2,5	100	1,1	44	6,5	100	1,2	18
Tukums	0,84	100	0,67	80	2,1	100	0,52	25
Cēsis	1,2	100	0,7	58	1,2	100	0,78	65
Dobele	1,5	100	1,4	93	3,0	100	1,1	37
Saldus	1,9	100	1,3	68	7,9	100	2,0	25
Jelgava			1,4				0,38	
Jūrmala			1,1				0,19	
Ventspils			0,9				0,94	

Piezīmes: * – vērtējams kritiski; - - nav noteikts

Mono- un di-orto PHB grupai šis toksiskuma ekvivalents 2009. gadā 12 NAI svārstījās 0,67-3,1 ng TEQ kg⁻¹ robežās. Šajā gadā, salīdzinot ar pirmo novērojumu ciklu, šis rādītājs 9 NAI dūņās ir samazinājies par 6-56%. Arī vidēji svērtie toksiskuma ekvivalenta rādītāji NAI un orientējoši valstī 2009. gadā ir samazinājušies attiecīgi par 0,3 un 0,4 vienībām, salīdzinot ar 2005. gadu.

Spriežot pēc vidēji svērtiem rādītājiem, PHB ne-orto grupas savienojumu summārie toksiskuma ekvivalenti 2009. gadā ir apmēram par 20% lielāki nekā iepriekš minētajā grupā. 2005. gadā šī atšķirība bija ievērojami lielāka (skat. 18. tab.). Arī PHB ne-orto grupā vidēji svērtie toksiskuma ekvivalenti 2009. gadā ir par 56-63% mazāki, nekā attiecīgie rādītāji 2005. gadā.

Direktīvas projektā [4] nav paredzēts noteikt iepriekš minēto PHB divu grupu toksiskuma ekvivalentu rādītājus. Tāpēc arī šobrīd nav informācijas par toksiskuma ekvivalentiem ES valstu dūņu sausrnā, kas dotu iespēju veikt izvērtējumu mūsu valstī noteiktajiem attiecīgajiem rādītājiem.

Tabula 18. Dioksīniem līdzīgo polihlorēto bifenilu grupu summāro toksiskuma ekvivalentu vidēji svērtie rādītāji

Rādītāji	Mono- un di-orto PHB		Ne-orto PHB	
	2005.	2009.	2005.	2009.
Latvijā:				
9 pilsētu NAI, ng TEQ kg ⁻¹	0,7-3,3	0,67-3,1	1,2-8,6	0,52-4,0
12 pilsētu NAI, ng TEQ kg ⁻¹	-	0,67-3,1	-	0,19-4,0
Vidēji svērtie:				
9 pilsētu NAI:				
absolūtie, ng TEQ kg ⁻¹	2,7	2,4	6,6	2,9
relatīvi, %	100	89	100	44
12 pilsētu NAI:				
absolūtie, ng TEQ kg ⁻¹	-	2,1	-	2,5
Orientējošie valstī:				
absolūtie, ng TEQ kg ⁻¹	2,1	1,7	5,4	2,0
relatīvi, %	100	81	100	37

Piezīmes: - nav noteikts

Sadzīves notekūdeņu dūņās noteikto PHB savienojumu profils.

PHB homologu grupu savienojumu īpatsvars dūņās atšķirīgs. Var teikt, ka dominējošie ir penta- un hekso- homologu grupu izomēri, atsevišķās pilsētās arī trihlorobifenila izomēri. Tā no PHB marķer savienojumiem trihlorobifenila izomēru īpatsvars ir robežās no 8%-35% (vidēji 20%), tetrahlorobifenila 11%-16% (vidēji 13%), pentahlorobifenila 26%-41% (vidēji 34%) , heksahlorobifenila 23%-39% (vidēji 29%), savukārt heptahlorobifenila izomēru īpatsvars ir salīdzinoši neliels 3%-7%.

Dioksīniem līdzīgo PHB savienojumu grupā pārsvarā dominē pentahlorobifenila (39%-56%, vidēji 51%), un heksahlorobifenila (17%-29%, vidēji 24%) izomēri. Heptahlorobifenila izomēru īpatsvars 10%-29% (vidēji 16%), tetrahlorobifenila 4%-12% (vidēji 9%). Zemāk hlora aizvietoto bifenilu savienojumu (tetra un penta) īpatsvars veido vidēji 2/3 no kopējā

daudzuma. Augstākais zemāk hlora aizvietoto bifenilu savienojumu īpatsvars ir konstatējams lielāko pilsētu (Rīga, Daugavpils, Rēzekne, Jelgava) notekūdeņu attīrīšanas iekārtu dūņās.

8.2. DIOKSIĒNI - POLIHLORIDIBENZODIOKSIĒNI (PHDD) UN POLIHLORIDIBENZOFURĀNI (PHDF)

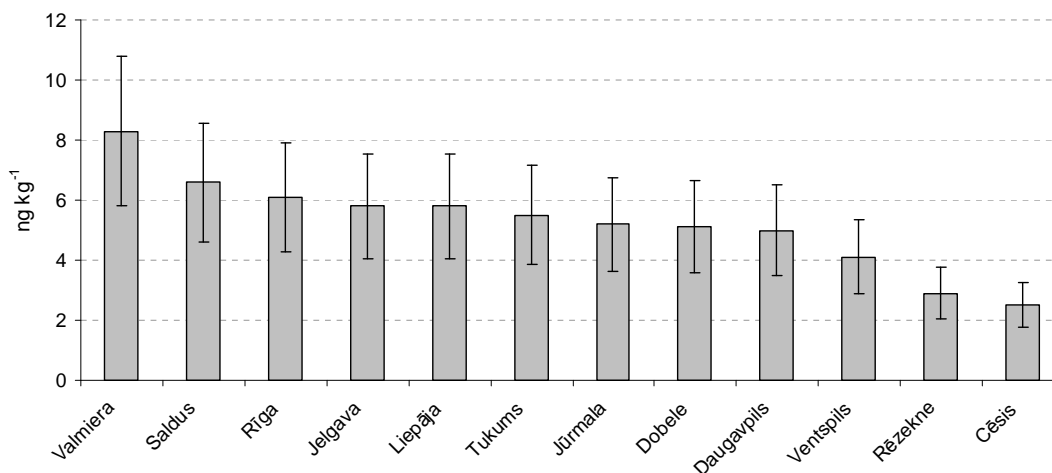
PHDD un PHDF grupā ietilpst pavisam 210 dažādu radniecīgu savienojumu. 17 no šiem savienojumiem uzskata par toksiskiem. Vistoksiskākais ir 2,3,7,8-tetrahlordibenzodiodoksīns, kura toksiskumu pieņem par 1. Pārējo šo savienojumu toksiskumu izsaka attiecīgā pret iepriekšminēto vistoksiskāko savienojumu un šo attiecību sauc par toksisko ekvivalentu (TEQ).

PHDD un PHDF 17 savienojumu summārais toksiskuma ekvivalents NAI dūņās pirmo reizi tika noteikts 2005. gadā, veicot pirmo NOP novērojumu ciklu.

2009. gadā šis PHDD un PHDF toksiskuma ekvivalents atsevišķu NAI dūņās ir stipri atšķirīgs. Vislielākais tas ir 3,7 un vismazākais – 0,13 ng TEQ kg⁻¹. Kā redzams, šis atšķirības pārsniedz pat 20 reizes (skat. 19. tab.).

Visaugstākie PHDD un PHDF 17 savienojumu toksiskuma ekvivalenti novēroti lielākajās pilsētās, izņemot Daugavpili. No rajonu pilsētām neparasti augsts šis toksiskuma ekvivalents ir konstatēts Tukuma NAI, kas bez papildus pētījumu veikšanas nav izskaidrojams.

Darba izpildes gaitā skaidrota sakarību pakāpe starp NAI saražoto dūņu sausas masu un PHDD un PHDF 17 savienojumu summārajiem toksiskuma ekvivalentiem. Konstatēts, ka starp šiem rādītājiem pastāv korelācija ($r=0,63$), kas ir būtiska 95% ticamības līmenī.



Attēls 5. PHDD/F koncentrācijas apsekoto NAI notekūdeņu dūņās (ng TEQ/kg sausas)

Tabula 19. Dioksīnu - polihlordibenzodioksīnu (PHDD) un polihlordibenzofurānu (PHDF) toksiskuma ekvivalenti pilsētu NAI dūņu sausrā 2009. gada ziemā (janvāris-februāris), ng (TEQ) kg⁻¹

Savienojumi**	Rīga	Daugavpils	Jelgava	Valmiera	Liepāja	Jūrmala	Ventspils	Rēzekne	Tukums	Cēsis	Dobeles	Saldus
2, 3, 7, 8 – TCDD	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1, 2, 3, 7, 8 – PeCDD	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1, 2, 3, 4, 7, 8 – HxCDD	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1, 2, 3, 6, 7, 8 – HxCDD	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1, 2, 3, 7, 8, 9 HxCDD	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 – HpCDD	0,25	n.d.	0,21	0,14	0,23	0,17	0,09	0,09	0,10	0,14	0,19	0,21
OHDD	0,22	0,13	0,18	0,17	0,16	0,16	0,09	0,09	0,058	0,11	0,18	0,23
2, 3, 7, 8 – TCDF	0,47	n.d.	n.d.	n.d.	0,44	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1, 2, 3, 7, 8 – PeCDF	0,067	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2, 3, 4, 7, 8 – PeCDF	1,6	n.d.	n.d.	n.d.	1,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1, 2, 3, 4, 7, 8 – HxCDF	0,50	n.d.	n.d.	n.d.	0,45	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1, 2, 3, 6, 7, 8 – HxCDF	0,27	n.d.	n.d.	n.d.	0,32	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1, 2, 3, 7, 8, 9 – HxCDF	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2, 3, 4, 6, 7, 8 – HxCDF	0,32	n.d.	n.d.	n.d.	0,32	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 – HpCDF	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,69	1,8	n.d.	n.d.	n.d.
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9 – HpCDF	0,018	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
OCDF	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,09	0,16	0,089	n.d.	n.d.
Kopā 17 savienojumos	3,7	0,13	0,39	0,32	3,1	0,33	0,18	1,1	2,1	0,33	0,37	0,44
Maksimālais toksiskuma ekvivalents	6,1	5,0	5,8	8,3	5,8	5,2	4,1	2,9	5,5	2,5	5,1	6,6

Piezīmes: *– vērtējams kritiski; ** - dioksīnu savienojumu apzīmējumus skat. šī ziņojuma 2. tab.; n.d. – rezultāts zem analītiskās metodes detektēšanas robežas

Maksimāli iespējamo summāro toksiskuma ekvivalentu NAI dūņās galējās vērtības 2009. gadā bija no 2,5-6,6 ng TEQ kg⁻¹. Kā redzams, šīs atšķirības sasniedz tikai 2,6 reizes (skat. 20. tab.).

Atšķirībā no iepriekš minētajiem PHDD un PHDF 17 savienojumu summārajiem toksiskuma ekvivalentiem, maksimāli iespējamie summārie toksiskuma ekvivalenti ir samērā izlīdzināti lielāko un rajonu pilsētu NAI dūņās. To apstiprina arī korelāciju aprēķinu rezultāti, kas rāda, ka starp dūņu sausas masu un šo toksiskuma ekvivalentu korelācija (r=0,37) nav būtiska 95% ticamības līmenī. Salīdzinot PHDD un PHDF summāro toksiskuma ekvivalentu abos novērojumu ciklos, redzams, ka 2009. gadā visu pilsētu NAI dūņās, izņemot Tukuma NAI, tie ir ievērojami samazinājušies (skat. 20. tab.).

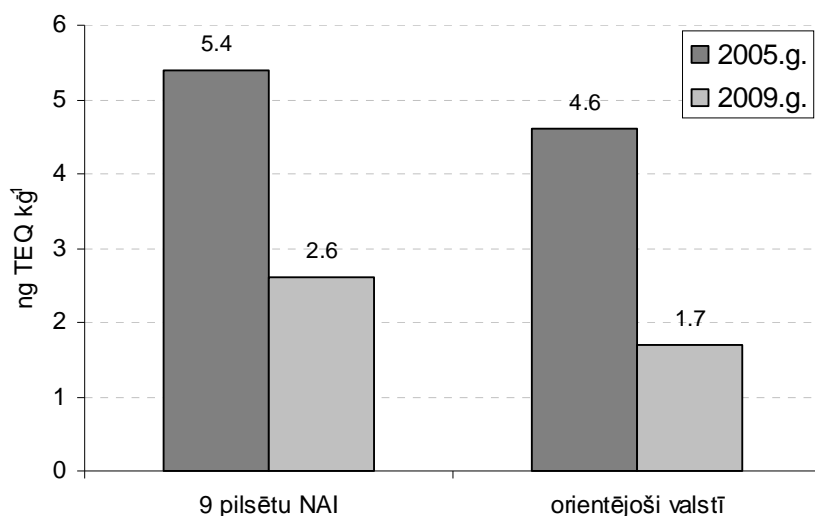
Tabula 20. Polihlordibenzodioksīnu un polihlordibenzofurānu summāro toksiskuma ekvivalentu izmaiņas NAI dūņu sausnā (2005.g.-2009.g.)

Pilsētu NAI	17 savienojumu TEQ				Maksimāli iespējamais TEQ			
	2005.		2009.		2005.		2009.	
	absolūtais, ng TEQ kg ⁻¹	relatīvi, %	absolūtais, ng TEQ kg ⁻¹	relatīvi, %	absolūtais, ng TEQ kg ⁻¹	relatīvi, %	absolūtais, ng TEQ kg ⁻¹	relatīvi, %
Rīga	5,1	100	3,7	72	17	100	6,1	36
Daugavpils	7,6	100	0,13	2	12	100	5	42
Valmiera	5,9	100	0,32*	5	8,2	100	8,3*	101
Liepāja	13	100	3,1	24	14	100	5,8	41
Rēzekne	1,5	100	1,1	7,3	12	100	2,8	23
Tukums	0,60	100	2,1	350*	9,5	100	5,5	58
Cēsis	2,4	100	0,33	14	4,9	100	2,5	51
Dobele	1,1	100	0,37	35	5,8	100	5,1	88
Saldus	5,7	100	0,44	8	7,5	100	6,6	88
Jelgava	-	-	0,39	-	-	-	5,8	-
Jūrmala	-	-	0,33	-	-	-	5,2	-
Ventspils	-	-	0,18	-	-	-	4,1	-

Piezīmes: „*” – vērtējams kritiski; „-” – nav noteikts

2009. gada novērojumos NAI dūņās visvairāk samazinājies PHDD un PHDF 17 savienojumu toksiskuma ekvivalents – par 28-98%, bet nedaudz mazāk – par 12-77% mazāks kļuvis maksimāli iespējamais summārais toksiskuma ekvivalents.

Šo piesārņojošo vielu samazināšanos 2009. gadā apsekoto NAI dūņu sausnā parāda arī vidēji svērtie rādītāji (skat. 21. tab.). PHDD un PHDF 17 savienojumu toksiskuma ekvivalenta vidēji svērtie rādītāji 2005.-2009. gada periodā 9 pilsētu NAI dūņās ir samazinājušies par 52%, bet orientējoši valstī – par 63%. Līdzīgi izmainījušies arī vidēji svērtie maksimāli iespējamie toksiskuma ekvivalenti.



Attēls 6. PHDD un PHDF 17 savienojumu summārās vidēji svērtās koncentrācijas notekūdeņu dūņu sausnā

Latvijā novērotie PHDD un PHDF 17 savienojumu summārie toksiskuma ekvivalenti visu NAI dūņu sausnā ir ievērojami mazāki par ES perspektīvās koncentrācijas robežvērtību [$100 \text{ ng TEQ kg}^{-1}$]. Salīdzinot iepriekš minēto toksiskuma ekvivalentu, kas konstatēts dažu ES valstu dūņās, redzams, ka Latvijā abos novērojumu ciklos iegūtie attiecīgie rādītāji iekļaujas ES valstīs novēroto rādītāju intervālā.

Tabula 21. Polihlordibenzodioksīnu un polihlordibenzofurānu summāro toksiskuma ekvivalentu vidēji svērtie rādītāji

Rādītāji	17 savienojumu toksiskuma ekvivalents		Maksimāli iespējamā toksiskuma ekvivalents	
	2005.	2009.	2005.	2009.
Latvijā:				
9 pilsētu NAI, ng TEQ kg^{-1}	0,6-13	0,13-3,7	4,9-17	2,5-8,3
12 pilsētu NAI, ng TEQ kg^{-1}	-	0,13-3,7	-	2,5-8,3
Vidēji svērtie:				
9 pilsētu NAI				
absolūtie, ng TEQ kg^{-1}	5,4	2,6	14	5,7
Relatīvie, %	100	48	100	41
12 pilsētu NAI				
absolūtie, ng TEQ kg^{-1}	-	2,2	-	5,6
Orientējošie valstī:				
absolūtie, ng TEQ kg^{-1}	4,6	1,7	11	4,0
relatīvie, %	100	37	100	36
Dažās ES dalībvalstīs faktiski novērotie, ng TEQ kg^{-1} [1]	0,02-192			

Rādītāji	17 savienojumu toksiskuma ekvivalents		Maksimāli iespējamā toksiskuma ekvivalents	
	2005.	2009.	2005.	2009.
ES perspektīvā robežvērtība, ng TEQ kg ⁻¹ [4]	100			

Izvērtējot notekūdeņu dūņās konstatēto PHDD/PHDF savienojumu profilu var secināt, ka notekūdeņu dūņās dominē dioksīnu un furānu homologi ar augstāku hlora aizvietotības pakāpi (heptahlorodibenzodioksīni/furāni, oktahlorodibenzodioksīni/furāni):

- Oktahlorodibenzodioksīns (OCDD): 18-69% no kopējā apjoma, vidēji 52%;
- Oktahlorodibenzofurāns (OCDF): 10-30% no kopējā apjoma, vidēji 20%;
- 1,2,3,4,6,7,8-heptahlorodibenzofurāns (1,2,3,4,6,7,8-HpCDF): 9-55% no kopējā daudzuma, vidēji 21%;
- 1,2,3,4,6,7,8-heptahlorodibenzodioksīns (1,2,3,4,6,7,8-HpCDD): līdz 8% no kopējā daudzuma, vidēji 5%.

Dioksīni - oktahlorodibenzodioksīns tāpat kā 1,2,3,4,6,7,8-heptahlorodibenzodioksīns (izņemot Daugavpils NAI) ir konstatēts visu pilsētu notekūdeņu attīrīšanas iekārtu dūņās koncentrācijās virs analītiskās metodes kvantitatīvās detektēšanas robežas (MDL).

Furāni - oktahlorodibenzofurāns un 1,2,3,4,6,7,8-heptahlorodibenzofurāns arīdžan ir detektēti visu pilsētu notekūdeņu attīrīšanas iekārtu dūņās. Tomēr, atšķirībā no pieminētajiem abiem dioksīnu homoloģiem, abu furānu savienojumu koncentrācijas pārsvarā ir zem analītiskās metodes detektēšanas robežas. Tikai divu pilsētu – Rēzeknes un Tukuma NAI šo abu savienojumu koncentrācijas ir virs MDL. Pie kam jāatzīmē uz kopējā fona augstā 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF koncentrācija Tukuma NAI

Kopumā ņemot, šie 4 dioksīnu un furānu savienojumi veido visu dioksīnu un furānu masu notekūdeņu dūņās. Tikai lielo pilsētu - Rīgas, Liepājas un Rēzeknes pilsētu NAI dūņās ir konstatēti arī citi dioksīnu un furānu savienojumi, tai skaitā zemāk hlora aizvietotie (tetra, penta) homoloģi koncentrācijās virs MDL. To īpatsvars nepārsniedz 7% Rīgas NAI, 6% Liepājas NAI un 2% Rēzeknes NAI. Zemāk hlora aizvietotie dioksīnu un furānu homoloģi koncentrācijās zem MDL konstatēti arī Saldus un Dobeles notekūdeņu attīrīšanas iekārtu dūņās.

Jāatzīmē, ka toksiskākais no dioksīnu un furānu savienojumiem (2,3,7,8-TCDD) nav konstatēts nevienā no notekūdeņu attīrīšanas iekārtām. Salīdzinājumam, 2005. gada analīžu rezultāti uzrāda 2,3,7,8-TeCDD klātbūtni Liepājas notekūdeņu attīrīšanas iekārtu dūņās. Pēc šī dioksīnu savienojuma otrs toksiskākais dioksīnu un furānu savienojums – pentahlorodibenzofurāns (2,3,4,7,8-PeCDF) ir konstatēts Rīgas un Liepājas NAI. Zem analītiskās metodes kvantitatīvās detektēšanas robežas arī Dobeles un Saldus notekūdeņu attīrīšanas iekārtu dūņās.

Salīdzinot polihlorēto dioksīnu un furānu homoloģu izplatību un proporcijas notekūdeņu dūņās, var secināt, ka

- līdzīgi kā 2005. gadā, arī 2009. gada ziemas mēnešos veiktajā apsekojumā notekūdeņu dūņās dominē augstāk hlora aizvietotie dioksīnu un furānu savienojumi (hepta- un okta-dibenzodioksīni un dibenzofurāni);
- 2005. gadā notekūdeņu dūņu sausrā salīdzinājumā ar šo apsekojumu relatīvi vairāk sastopami zemāk hlora aizvietotie dioksīnu un furānu homologi;
- furānu toksiskākais savienojums (2,3,4,7,8-PeCDF) 2009. gadā salīdzinoši zemākās koncentrācijās konstatēts tikai Liepājas un Rīgas NAI. 2005. gadā šis savienojums augstākās koncentrācijās konstatēts Rīgas, Liepājas, Saldus, Daugavpils un Cēsu NAI;
- kopumā 2009. gadā notekūdeņu dūņās PHDD/F sastāvs ir viendabīgāks nekā 2005. gadā

Dioksīnu un furānu savienojumu proporcijas apsekoto 12 NAI notekūdeņu dūņās kopumā atbilst literatūrā aprakstīto dioksīnu un furānu proporcijām sadzīves notekūdeņu attīrīšanas iekārtu dūņās Eiropā un Ziemeļamerikā. Notekūdeņu attīrīšanas iekārtās ar dominējošu sadzīves notekūdeņu īpatsvaru pamatā ir sastopami oktahlordibenzodioksīns, oktahlordibenzofurāns, kā arī 7 hlora atomu aizvietotie dibenzodioksīni un dibenzofurāni.

Pastāv uzskats, ka viens no augstāk hlora aizvietoto dioksīnu un furānu homologu avotiem sadzīves notekūdeņos ir sintētiskajos un vilnas tekstilizstrādājumos pielietotie hlora saturoši (pamatā, pentahlorfenola bāzēti) konservējošie aģenti, kā arī hloranila krāsvielas un pigmenti. Šīs vielas var saturēt PHDD/PHDF kā piemaisījumus un pēc atsevišķu literatūrā atrodamu avotu [15,16] informācijas – ir būtisks dioksīnu un furānu, īpaši oktahlordibenzodioksīna avots sadzīves notekūdeņu dūņās.

Augstāk hlora aizvietoto dioksīnu un furānu avots var būt arī virszemes notece, kā tas ir minēts atsevišķos literatūras avotos [19]. Tomēr, ar virszemes noteci saistīto notekūdeņu (lietus kanalizācija) sastāvā salīdzinoši augstāka proporcijā ir zemāk hlora aizvietotos dioksīnu un furānu homologus (tetra, penta), kuri pamatā veidojas dažādu sadegšanas procesu rezultātā [18]. Īpaši jāatzīmē pentahlorodibenzofurāni kā dominējošie savienojumi mašīnu izplūdes gāzēs un atkritumu sadedzināšanas iekārtu izmešos. Šie savienojumi ir konstatēti Rīgas, Liepājas, kā arī Saldus un Dobeles notekūdeņu attīrīšanas iekārtu dūņās.

Literatūrā [22-25] ir pieejama informācija par dioksīnu un furānu homologu proporcijām notekūdeņu dūņās un faktoriem, kas ietekmē PHDD/F profilu dūņās. 22. tabulā ir apkopoti literatūrā atrodamie dati par tipiskākajiem dioksīnu un furānu avotiem sadzīves notekūdeņu dūņās pēc atsevišķu PHDD/PHDF homologu grupu proporcijām dūņās.

Tabula 22. Dioksīnu un furānu savienojumu attiecības dažādos dioksīnu piesārņojuma avotos

PHDD/F avots	R _{PCDD : PCDF}	R _{HpCDD : HpCDF}	Avots
Degšanas produkti	3,8	3,9	[22]
Fosilā kurināmā sadegšanas produkti	3,5	6,5	[23]
Pentahlorfenola produkti	0,2	2	[25]
Hloranalīna produkti	1,8	0	[24]

Piezīmes: R_{PCDD : PCDF} – dioksīnu un furānu homologu summu attiecība; R_{HpCDD : HpCDF} – heptahlorodibenzodioksīna un heptahlorodibenzofurāna izomēru summu attiecība

Šī ziņojuma 23. tabulā ir sniegts pārskats par atsevišķu dioksīnu un furānu homologu grupu proporcijām apsekotajās notekūdeņu attīrīšanas iekārtu dūņās. Salīdzinot atsevišķu PHDD/F savienojumu proporcijas apsekoto notekūdeņu iekārtu dūņās ir redzams, ka vairumā gadījumu nozīmīgākie PHDD/F avoti nav dažādi degšanas procesi. Spriežot pēc PHDD/PHDF attiecības, Saldus un Rīgas, kā arī mazākā mērā Dobeles notekūdeņu attīrīšanas iekārtās, nozīmīgs dioksīnu avots varētu būt fosilā kurināmā degšanas procesi

Tabula 23. Dioksīnu un furānu savienojumu attiecības notekūdeņu apsekoto notekūdeņu attīrīšanas iekārtu dūņās

NAI	R _{PCDD:PCDF}	R _{HpCDD:HpCDF}
Valmiera	0.78	0.13
Saldus	3.04	0.55
Rīga	2.88	0.80
Jelgava	1.68	0.38
Liepāja	1.55	0.51
Tukums	0.26	0.06
Jūrmala	1.61	0.34
Dobele	2.28	0.50
Daugavpils	1.40	0.00
Ventspils	1.01	0.20
Rēzekne	0.90	0.13
Cēsis	1.61	0.43

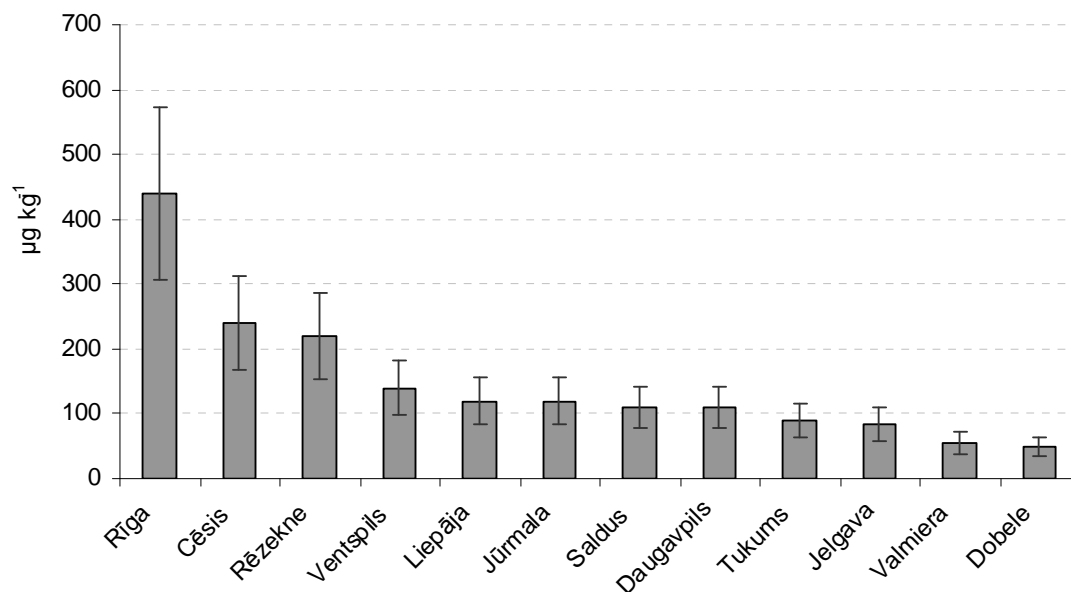
Piezīmes: R_{PCDD:PCDF} – dioksīnu un furānu summu attiecība;
R_{HpCDD:HpCDF} – heptahlorodibenzodioksīna un heptahlorodibenzofurāna izomēru summu attiecība

8.3. POLIBROMĒTIE DIFENILĒTERI (PBDE)

Pirmajā NOP novērojumu ciklā 2005. gadā polibromēto difenilēteru savienojumu trīs grupu (penta, octa, deca) koncentrācijas Latvijas 9 NAI dūņās noteica pirmo reizi.

Otrajā novērojumu ciklā šie novērojumi tika paplašināti, nosakot 12 NAI dūņās PBDE četru homologu grupu summārās koncentrācijas, un arī šajās grupās ietilpstošo plašāk pārstāvēto 8 savienojumu koncentrācijas (skat. 24. tab.).

Šī ziņojuma 7. attēlā ir redzamas notekūdeņu dūņās noteiktās PBDE summārās koncentrācijas apsekotajās notekūdeņu attīrīšanas iekārtās.



Attēls 7. PBDE summārās koncentrācijas notekūdeņu dūņās

2009. gadā 12 NAI dūņu sausrā PBDE četru grupu (tetra-, penta-, octa- un deca-) summārās koncentrācijas novērotas intervālā no 46-431 µg kg⁻¹ jeb atšķirās vairāk kā 9 reizes. Augstākās PBDE koncentrācijas konstatētas republikas nozīmes pilsētās, it sevišķi Rīgas NAI, kur tās apmēram 4 reizes pārsniedz pārējo šo pilsētu NAI rādītājus. Rajonu pilsētu NAI dūņās PBDE 4 grupu summārās koncentrācijas ir zemākas, izņemot Cēsu NAI.

Kopumā ņemot, PBDE koncentrāciju rezultātus var sagrupēt četrās grupās: Rīgas NAI ar visaugstāko PBDE koncentrāciju (0.43 mg/kg), Cēsu un Rēzeknes NAI ar PBDE koncentrācijām virs 0,2 mg/kg. Plašāko grupu pārstāv notekūdeņu attīrīšanas iekārtas (7) ar PBDE koncentrācijām ap 0,1 mg/kg, bet atsevišķā grupā ierindojamas Valmieras un Dobeles NAI ar zemākajām PBDE koncentrācijām notekūdeņu dūņās (ap 0.05 mg/kg).

Salīdzinot iegūtos rezultātus ar iepriekšējā novērojuma ciklā noteiktajām koncentrācijām atsevišķu notekūdeņu attīrīšanas iekārtu līmenī, jāsecina, ka samazinājušās ir zemāk bromēto difenilēteru koncentrācijas, bet pieaugušas augstāk bromēto difenilēteru koncentrācijas. Samazinājušās pamatā ir penta-BDE un dažos gadījumos – octa-BDE un deca-BDE.

Penta-BDE summārās koncentrācijas pārsvarā apsekotajās NAI ir samazinājušās par vismaz 50%. Neliela penta-BDE samazināšanās ir novērota Tukuma NAI, savukārt Liepājas NAI penta-BDE summārās koncentrācijas ir pieaugušas. Octa-BDE summārās koncentrācijas pārsvarā ir palielinājušās. Apmēram tādā pašā līmenī Octa-BDE koncentrācijas ir Dobeles, Valmieras, Cēsu un Liepājas NAI. Tikai Daugavpils NAI octa-BDE koncentrācijas ir samazinājušās.

Izteikta deca-BDE samazināšanās ir vērojama Saldus, Dobeles un Valmieras NAI. Savukārt, izteikts deca-BDE (>30%) koncentrāciju pieaugums ir vērojams Rīgas, Cēsu un Rēzeknes notekūdeņu attīrīšanas iekārtu dūņu sausrā. Nedaudz palielinājušās deca-BDE koncentrācijas ir Tukuma NAI. Nemainīgā līmenī ir palikušas deca-BDE koncentrācijas Daugavpils NAI.

Tabula 24. Polibromēto difenilēteru (PBDE) koncentrācijas NAI dūņu sausrā 2009. gada ziemā (janvāris-februāris), $\mu\text{g kg}^{-1}$

PBDE homologu grupas	Rīga	Daugavpils	Jelgava	Valmiera	Liepāja	Jūrmala	Ventspils	Rēzekne	Tukums	Cēsis	Dobeles	Saldus
Tetra-BDE	8,6	2,1	1,7	0,57	7,6	1,7	3,1	2,3	0,33	2,7	0,5	4,9
Penta-BDE	7,5	3,1	2,3	0,9	12	2,9	5,0	8,5	4,6	3,5	3,6	6,5
Octa-BDE	4,9	0,27	0,75	0,36	1,1	0,8	1,0	3,8	1,7	1,0	0,75	5,0
Deca-BDE	410	110	79	52	100	120	130	200	77	230	41	86
Summa	431	115	84	54	120	125	139	214	84	237	46	102
t.sk. plašāk pārstāvētie BDE savienojumi (IUPAC Nr.) :												
BDE-28	0,065	0,035	0,039	0,018	0,079	0,039	0,051	0,070	n.d.	0,063	n.d.	0,073
BDE-47	7,9	1,8	1,4	0,50	5,9	1,6	2,7	2,0	0,36	2,3	0,38	4,5
BDE-99	7,9	2,5	1,7	0,56	8,4	2,1	3,4	3,2	0,40	2,8	0,22	6,2
BDE-100	2,7	0,46	0,42	0,17	1,8	0,46	0,82	0,31	n.d.	0,49	n.d.	1,4
BDE-153	0,93	0,29	0,30	0,083	0,92	0,25	0,51	n.d.	n.d.	0,36	n.d.	1,0
BDE-154	0,79	0,19	0,17	0,057	0,68	0,20	0,35	n.d.	n.d.	0,21	n.d.	0,50
BDE-183	0,55	0,21	0,33	0,082	0,66	0,16	0,23	n.d.	n.d.	0,32	n.d.	n.d.
BDE-209	410	110	79	52	100	120	130	200	77	230	41	86
Summa	431	115	83	53	118	125	138	206	78	236	41	99

Piezīmes: n.d. – rezultāts zem analītiskās metodes detektēšanas robežas

Darba izpildes gaitā skaidrota sakarības pakāpe starp NAI saražoto dūņu sausas masu un PBDE četru grupu (tetra-, penta-, octa- un deca-) summāro koncentrāciju. Konstatēts, ka starp šiem rādītājiem pastāv cieša korelācija ($r=0,81$), kas ir būtiska pat 99% ticamības līmenī.

Kā jau iepriekš minēts, 2005. gadā noteica tikai PBDE trīs grupu koncentrācijas. Tādēļ, lai spriestu par šo savienojumu koncentrāciju izmaiņām, salīdzinājām tos ar attiecīgiem rādītājiem 2009. gadā (25. tabula). Kā redzams, 2009. gadā, salīdzinot ar 2005. gadu, četru pilsētu NAI dūņās penta-, octa- un deca BDE summārās koncentrācijas ir palielinājušās par 38-121%. Pārējo pilsētu NAI dūņās šīs koncentrācijas ir samazinājušās par 10-68%.

Tabula 25. Polibromēto difenilēteru koncentrāciju izmaiņas NAI dūņu sausnā 2005.-2009.g.

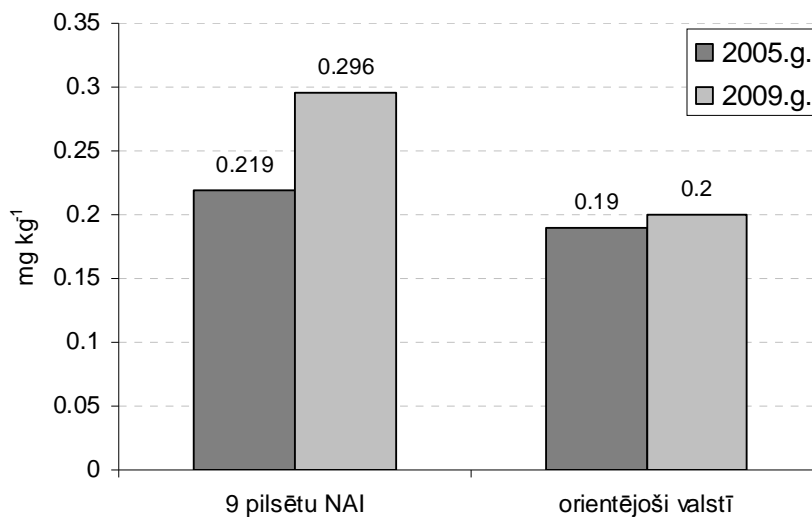
Pilsētu NAI	Trīs BDE* grupu summa			
	2005.		2009.	
	absolūtās, $\mu\text{g kg}^{-1}$	relatīvās, %	absolūtās, $\mu\text{g kg}^{-1}$	relatīvās, %
Rīga	305	100	422	138
Daugavpils	125	100	113	90
Valmiera	167	100	53	32
Liepāja	161	100	113	70
Rēzekne	139	100	212	152
Tukums	60	100	83	138
Cēsis	106	100	234	221
Dobele	113	100	45	40
Saldus	253	100	97	38
Jelgava	-		82	-
Jūrmala	-		124	-
Ventspils	-		136	-

Piezīmes: * – penta-, octa-, deka- BDE; "-" – nav noteikts

Vidēji svērtais PBDE koncentrācijas rādītājs 9 pilsētu NAI dūņās 2009. gadā, salīdzinot ar 2005. gadu, ir palielinājies par 25%, bet vidēji svērtās orientējošās koncentrācijas valstī kopumā par 5% (26. tabula).

Šāda „raiba” PBDE koncentrāciju izmaiņas un to dinamika prasa detālākus un plašākus pētījumus. Bez tam to nosaka arī tas, ka kopš 2004. gada ES ir aizliegta penta-, octa- un deka-BDE ražošana, tirdzniecība un izmantošana, kā arī penta-BDE ir izvirzīts kā kandidāts iekļaušanai Stokholmas konvencijas par noturīgajiem organiskajiem piesārņotājiem aizliegto vielu sarakstos.

Jāatzīmē, ka gan ES Padomes Direktīvā 86/278/EEC [3], gan Direktīvas projektā [4] nav ietverta prasība kontrolēt PBDE koncentrācijas notekūdeņu dūņās.



Attēls 8. PBDE trīs grupu vidēji svērtās summārās koncentrācijas notekūdeņu dūņu sausnā

Tabula 26. Penta-, octa- un deca-polibromēto difenilēteru summāro koncentrāciju salīdzinājums NAI dūņu sausnā 2005. un 2009.g.

Rādītāji	Penta-, octa-, deca BDE		Tetra-, penta-, octa-, deca-BDE
	2005.	2009.	2009.
9 pilsētu NAI, $\mu\text{g kg}^{-1}$	60-305	50-422	46-431
12 pilsētu NAI, $\mu\text{g kg}^{-1}$	-	50-422	46-431
Vidēji svērtās:			
9 pilsētu NAI:			
absolūtās, $\mu\text{g kg}^{-1}$	219	296	297
relatīvās, %	100	135	-
12 pilsētu NAI			
absolūtās, $\mu\text{g kg}^{-1}$	-	263	264
Orientējošās valstī,			
absolūtās, $\mu\text{g kg}^{-1}$	190	200	207
relatīvās, %	100	105	-

Piezīmes: "-" - nav noteikts

Dominējošie bromētie homologi dūņās ir dekabromodifenilēteri, kurus pārstāv BDE-209. BDE-209 īpatsvars polibromēto difenilēteru savienojumu kopējā masā ir no 84%-99%, vidēji 95%.

Izvērtējot atsevišķi pārējos PBDE savienojumus, redzams, ka pēc dekabromodifenilētera, lielāko īpatsvaru PBDE veido tetra un penta homologu grupu savienojumi. Tetra-BDE plašāk pārstāvētais BDE-47 homologs veido 33%-63%, savukārt Penta-BDE plašāk pārstāvētais BDE-99, sastāda 37%-57% no kopējā PBDE apjoma (bez BDE-209). Otra plašāk pārstāvētā Penta-BDE savienojuma BDE-100 īpatsvars ir robežās no 6-13%. Zemāk bromā aizvietotie BDE homologi (konkrēti, Tri-BDE plašāk pārstāvētais BDE-28) veido ap 1% no kopējās PBDE masas. Heksa-BDE homologu (BDE-153

un BDE-154) īpatsvars ir attiecīgi 4-7% un 3-4% no kopējā PBDE apjoma. BDE-183 (Hepta-BDE plašāk pārstāvētais savienojums) veido 3-8% no PBDE apjoma.

Broma aizvietoto homologu proporcijas apsekoto notekūdeņu dūņās ir visai līdzīgas un kopumā būtiski neatšķiras. Izņēmums ir Tukuma un Dobeles NAI, kuru dūņās bez BDE-209 ir konstatēti vēl tikai BDE-47 un BDE-99.

Bromēto BDE savienojumu attiecības apsekoto notekūdeņu attīrīšanas iekārtu dūņās ir līdzīgas citviet Eiropā novērotajām PBDE savienojumu proporcijām sadzīves notekūdeņu attīrīšanas iekārtās.

8.4. ADSORBĒJAMO HALOGĒNORGANISKO SAVIENOJUMU SUMMA (AOX)

Adsorbējamo halogēnorganisko savienojumu summa (AOX) pārsvarā tiek izmantota kā halogenēto organisko vielu skrīninga rādītājs notekūdeņos un notekūdeņu dūņās. Tomēr AOX rādītājs norāda uz plašu vielu spektru un noturīgo organisko piesārņojošo vielu raksturošanai ir nepiemērots. Noturīgo organisko piesārņojošo vielu skrīningam piemērotāks ir t.s. ekstragējamo halogēnorganisko vielu summārais rādītājs – EOX, kas ir piemērotāks lipofīlo halogēnorganisko vielu summāro koncentrāciju raksturošanai. Tāpēc papildus AOX, ir noteikts arī EOX rādītājs.

Informācija par adsorbējamo organisko savienojumu (AOX) summārajām koncentrācijām Latvijas notekūdeņu dūņās iegūta arī 2005. gadā, veicot pirmo NOP novērojumu ciklu 9 pilsētu NAI.

2009. gadā AOX summārā koncentrācija noteikta 12 pilsētu NAI dūņās, pie kam vēl papildus veikta ekstragējamo halogēnorganisko savienojumu noteikšana (27. tabula). Apsekoto 12 pilsētu NAI dūņās AOX koncentrācija konstatēta robežās 192-377 mg kg⁻¹. Galējo koncentrāciju atšķirības nepārsniedz 2 reizes. Visu 12 NAI dūņās AOX koncentrācijas ir samērā izlīdzinātas.

Darba gaitā skaidrota korelācija starp NAI saražoto dūņu sausas masu un AOX summāro koncentrāciju. Konstatēts, ka starp šiem rādītājiem nepastāv būtiska korelatīva sakarība.

2009. gada novējumos, salīdzinot ar 2005. gadu, AOX koncentrācijas 5 NAI dūņās ir palielinājušās par 57-107%, bet 4 NAI – samazinājušās par 11-74%. Tātad arī AOX koncentrāciju izmaiņu raksturs periodā starp abiem novērojumu cikliem ir līdzīgs kā PBDE koncentrācijām.

Tabula 27. Adsorbēto halogēnorganisko savienojumu (AOX) un ekstragējamo organisko savienojumu (EOX) koncentrācijas un to izmaiņas notekūdeņu dūņu sausnā 2005.-2009. g.

Pilsētu NAI	Adsorbēto halogēnorganisko savienojumu summa (AOX)				Ekstragējamo halogēnorganisko savienojumu summa (EOX)
	2005.		2009.		2009.
	absolūtās, mg kg ⁻¹	relatīvās, %	absolūtās, mg kg ⁻¹	relatīvās, %	absolūtās, mg kg ⁻¹
Rīga	250	100	222	89	5
Daugavpils	140	100	240	171	5
Valmiera	110	100	221	201	75*

Liepāja	120	100	192	160	5
Rēzekne	110	100	228	207	5
Tukums	240	100	377	157	5
Cēsis	770	100	201	26	5
Dobele	280	100	230	82	5
Saldus	310	100	203	65	5
Jelgava	-	-	218	-	5
Jūrmala	-	-	230	-	5
Ventspils	-	-	197	-	5

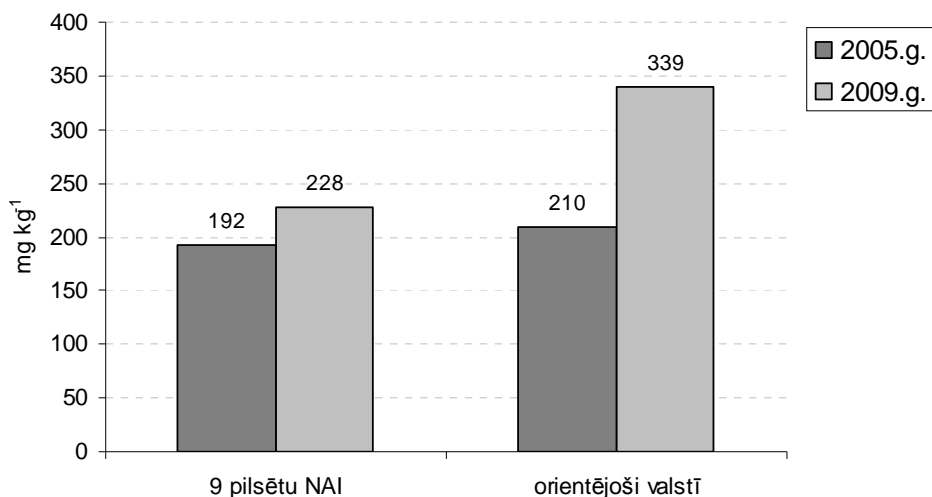
Piezīmes: "-" – nav noteikts; * – vērtējams kritiski

Vidēji svērtā AOX koncentrācija 9 pilsētu NAI dūņās 2009. gadā salīdzinot ar 2005. gadu, ir palielinājusies par 19%, bet vidēji svērtā orientējošā koncentrācija valstī kopumā – par 14% (28. tabula).

Salīdzinot AOX koncentrācijas dažu ES valstu notekūdeņu dūņās ar mūsu valstī iegūtajām, redzams, ka Latvijā 2009. gadā iegūtie attiecīgie rādītāji (izņemot vienu gadījumu) nepārsniedz ES valstīs novērotās AOX koncentrācijas.

2009. gadā novērotās AOX koncentrācijas visu NAI dūņās ir mazākas par ES perspektīvo koncentrācijas robežvērtību.

Visu NAI (izņemot Valmieru) dūņās ekstrahējamo halogēnorganisko savienojumu koncentrācijas ir zem analītiskās metodes kvantitatīvās noteikšanas robežas ($<10 \text{ mg kg}^{-1}$), kas pārrēķinot ir 5 mg kg^{-1} . Šo savienojumu koncentrācijas ir tikai 1-3% no AOX summārās koncentrācijas.



Attēls 9. AOX vidēji svērtās koncentrācijas notekūdeņu dūņu sausnā

Tabula 28. Adsorbējamo halogēnorganisko savienojumu koncentrāciju salīdzinājums NAI dūņu sausnā 2005.-2009. g

Rādītāji	2005.	2009.
Latvijā:		
9 pilsētu NAI, mg kg^{-1}	110-310	192-377
12 pilsētu NAI, mg kg^{-1}	-	192-377

Rādītāji	2005.	2009.
Vidēji svērtās:		
9 pilsētu NAI:		
absolūtās, mg kg ⁻¹	192	228
relatīvās, %	100	119
12 pilsētu NAI:		
absolūtās, mg kg ⁻¹	-	226
relatīvās, %	-	-
Orientējošās valstī,		
absolūtās, mg kg ⁻¹	210	239
relatīvās, %	100	114
Dažās ES dalībvalstīs faktiski novērotās, mg kg ⁻¹ [1]	140-320	
ES perspektīvā koncentrācijas robežvērtība, mg kg ⁻¹ [4]	500	
Tipiska AOX koncentrācija, mg kg ⁻¹ [9]	<400	

8.5. POLI CIKLISKIE AROMĀTISKIE OGĻŪDEŅRAŽI (PAO/PAH)

PAO neietilpst halogēnorganisko savienojumu grupā, tomēr šīm vielām piemīt visas NOP īpašības. Tāpēc arī PAO, līdzīgi kā PHB, Eiropas valstīs notekūdeņu dūņās nosaka samērā plaši. Latvijā pirmo reizi PAO savienojumi noteikti jau 1999. gadā piecu pilsētu NAI dūņās.

2009. gadā 12 pilsētu NAI dūņās noteikti pavisam 16 dažādi PAO savienojumi. Atsevišķā grupā apvienoti tie 10 savienojumi, kas līdz šim ir visvairāk noteikti, un kuru summārā koncentrācija atbilstoši Direktīvas projektam perspektīvā var tikt iekļauta ES un nacionālajos normatīvos kā robežvērtība. Tāpēc arī šajā pārskatā galvenā vērība veltīta tieši šīs grupas savienojumu summārās koncentrācijas izvērtējumam dūņās.

2009. gadā pirmo reizi Latvijas NAI dūņās no 16 PAO savienojumu kopas izdalītas un noteiktas atsevišķi kancerogēno un nekancerogēno savienojumu koncentrācijas.

2009. gadā 12 pilsētu NAI dūņās PAO 10 savienojumu summārās koncentrācijas konstatētas intervālā 0,48-2,6 mg kg⁻¹ (skat. 29. tab.). Šie galējie rādītāji atšķiras vairāk kā 5 reizes. Tomēr šo rādītāju atšķirības, salīdzinot ar pārējo NOP grupām, ir relatīvi nelielas. Visaugstākās šo savienojumu summārās koncentrācijas novērotas tikai dažu republikas pilsētu (Rīga, Liepāja) NAI dūņās. Neparasti augstas šīs koncentrācijas, salīdzinot ar republikas pilsētām, ir vairumā apsekoto rajonu pilsētu NAI dūņās, kurās šo savienojumu koncentrācijas ir pat 2-3 reizes augstākas nekā lielākajā daļā republikas pilsētu (Jelgava, Jūrmala, Ventspils, Rēzekne) NAI dūņās.

Tabula 29. Policiklisko aromātisko ogļūdeņražu (PAO) koncentrācijas pilsētu NAI dūņu sausnā 2009. gada ziemā (janvāris-februāris), mg kg-1

PAO	Rīga	Daugavpils	Jelgava	Valmiera	Liepāja	Jūrmala	Ventspils	Rēzekne	Tukums	Cēsis	Dobeles	Saldu
Acenafēns	0,18	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
Fluorēns	0,21	0,005	0,005	0,06	0,005	0,01	0,01	0,005	0,005	0,005	0,02	0,02
Fenantrens	0,81	0,10	0,10	0,56	0,22	0,13	0,08	0,16	0,05	0,15	0,18	0,15
Fluorantēns	0,65	0,14	0,17	0,91	0,48	0,22	0,10	0,10	0,11	0,46	0,35	0,44
Pirēns	0,60	0,15	0,32	0,86	0,56	0,25	0,10	0,12	0,11	0,45	0,30	0,34
Benzo (b) fluorantēns	0,06	0,05	0,07	0,16	0,22	0,04	0,06	0,04	0,03	0,13	0,11	0,14
Benzo (k) fluorantēns	0,04	0,04	0,05	0,12	0,14	0,02	0,03	0,04	0,04	0,14	0,08	0,13
Benzo (a) pirēns	0,02	0,05	0,06	0,20	0,27	0,04	0,05	0,04	0,05	0,08	0,06	0,11
Benzo (g,h,i) perilēns	0,005	0,06	0,03	0,16	0,10	0,005	0,04	0,04	0,03	0,005	0,10	0,14
Indeno (1,2,3 – cd) pirēns	0,005	0,03	0,02	0,12	0,07	0,005	0,03	0,02	0,05	0,14	0,09	0,14
Kopā 10 savienojumos	2,6	0,63	0,83	3,1*	2,1	0,72	0,50	0,57	0,48	1,6	1,3	1,6
Naftalēns	0,19	0,02	0,04	0,06	0,04	0,02	0,07	0,04	0,02	0,02	0,03	0,02
Acenafilēns	0,04	0,005	0,005	0,03	0,04	0,005	0,005	0,005	0,005	0,02	0,005	0,005
Antracēns	0,08	0,02	0,02	0,06	0,04	0,02	0,01	0,04	0,01	0,03	0,04	0,04
Benzo (a) antracēns	0,16	0,04	0,05	0,18	0,16	0,05	0,03	0,06	0,04	0,13	0,09	0,17
Krizēns	0,28	0,09	0,10	0,34	0,26	0,07	0,07	0,16	0,07	0,20	0,17	0,18
Dibenzo (a,h) antracēns	0,005	0,01	0,005	0,04	0,02	0,005	0,005	0,01	0,05	0,005	0,005	0,005
Kopā 16 savienojumos	3,3	0,80	1,0	3,9	2,6	0,87	0,68	0,87	0,61	1,9	1,6	2,0
t.sk. kancerogēnie	0,56	0,31	0,35	1,16	1,14	0,22	0,27	0,37	0,28	0,82	0,60	0,87
nekancerogēnie	2,76	0,49	0,68	2,70	1,48	0,65	0,41	0,50	0,33	1,13	1,02	1,15

Piezīmes:

* – vērtējams kritiski

Tādēļ arī skaidrojot korelatīvās sakarības starp katrā NAI saražoto dūņu masu un PAO 10 savienojumu summāro koncentrāciju, konstatēts, ka starp šiem rādītājiem nepastāv būtiska korelācija ($r=0,57$) 95% ticamības līmenī.

2009. gadā apsekotajās 9 pilsētu NAI, salīdzinot ar 2005. gadu, konstatētas neviennozīmīgas PAO 10 savienojumu summāro koncentrāciju izmaiņas dūņās. Šajā periodā tās par 23-44% ir samazinājušās Rīgas, Rēzeknes un Tukuma NAI dūņās, bet palielinājušās vairuma rajonu pilsētu un Liepājas NAI dūņās par 17-90% (skat. 30. tab.).

Tabula 30. Policiklisko aromātisko ogļūdeņražu summāro koncentrāciju izmaiņas NAI dūņu sausnā 2005.-2009.g.

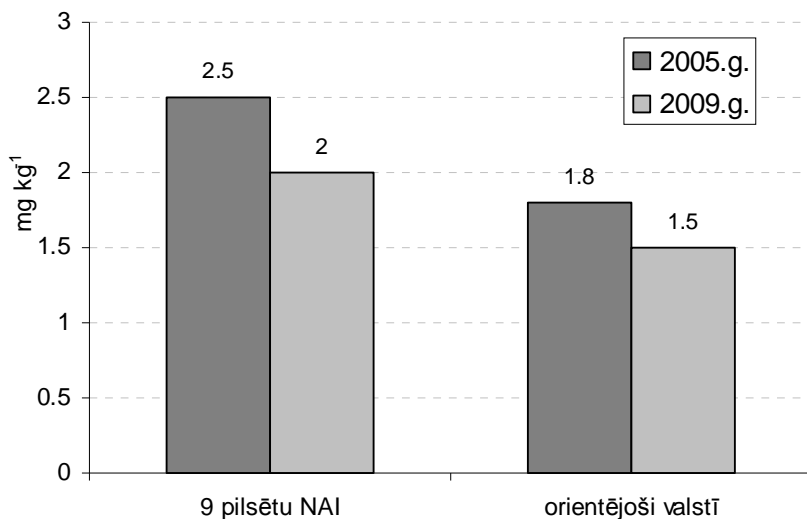
Pilsētu NAI	10 savienojumu koncentrāciju summa*				16 savienojumu koncentrāciju summa*			
	2005.		2009.		2005.		2009.	
	absolūtās, mg kg ⁻¹	relatīvās, %	absolūtās, mg kg ⁻¹	relatīvās, %	absolūtās, mg kg ⁻¹	relatīvās, %	absolūtās, mg kg ⁻¹	relatīvās, %
Rīga	3,6	100	2,6	72	4,6	100	3,3	72
Daugavpils	0,63	100	0,63	100	0,76	100	0,80	105
Valmiera	0,54	100	3,1**	574**	0,61	100	3,9	639**
Liepāja	1,8	100	2,1	117	2,6	100	2,6	100
Rēzekne	0,74	100	0,57	77	1,0	100	0,87	87
Tukums	0,86	100	0,48	56	0,98	100	0,61	62
Cēsis	1,0	100	1,6	160	1,3	100	1,9	146
Dobeles	0,83	100	1,3	157	1,0	100	1,6	160
Saldus	0,84	100	1,6	190	1,1	100	2,0	182
Jelgava	-	-	0,83	-	-	-	1,0	-
Jūrmala	-	-	0,72	-	-	-	0,87	-
Ventspils	-	-	0,50	-	-	-	0,68	-

Piezīmes: * – skatīt 29. tabulā; ** – vērtējams kritiski; „-” – nav noteikts

Tādēļ arī PAO 10 savienojumu summāro koncentrāciju vidēji svērtie rādītāji abos novērojumu ciklos kā 9 pilsētu NAI dūņās, tā arī valstī kopumā ir samērā līdzīgi. To samazinājums 2009. gadā, salīdzinot ar 2005. gadu, ir tikai apmēram 10-17% (skat. 30. tab.).

Salīdzinot PAO 10 savienojumu summārās koncentrācijas dažu ES valstu noteikto dūņu ar mūsu valstī iegūtajām, redzams, ka Latvijā abos novērojumu ciklos iegūtie attiecīgie rādītāji atrodas ES valstīs novēroto attiecīgo rādītāju intervālā. Latvijā novērotās pat augstākās PAO 10 savienojumu koncentrācijas ir ievērojami mazākas par ES perspektīvo koncentrāciju robežvērtībām, kas norādītas Direktīvas projektā (skat. 31. tab.).

Kā jau iepriekš minēts, 2009. gadā PAO 16 savienojumu grupā izdalītas un noteiktas koncentrācijas kancerogēnām un nekancerogēnām vielām. Kancerogēno vielu koncentrācijas šajā savienojumu grupā atsevišķu pilsētu NAI dūņās konstatētas 0,22-1,14 mg kg⁻¹, t.i. 17-46% no PAO 16 savienojumu summārās koncentrācijas. Vislielākās kancerogēno savienojumu koncentrācijas ir Liepājas NAI dūņās. Samērā augstas tās ir arī rajonu pilsētu (Cēsis, Dobeles, Saldus) NAI dūņās.



Attēls 10. PAO desmit savienojumu summārās vidēji svērtās koncentrācijas notekūdeņu dūņu sausnā.

Tabula 31. Policiklisko aromātisko ogļūdeņražu 10 savienojumu summāro koncentrāciju salīdzinājums NAI dūņu sausnā 2005-2009 g.

Rādītāji	2005.	2009.*
Latvijā:		
9 pilsētu NAI, mg kg ⁻¹	0,54-3,6	0,48-2,6
12 pilsētu NAI, mg kg ⁻¹	-	0,50-2,6
Vidēji svērtās:		
9 pilsētu NAI		
absolūtās, mg kg ⁻¹	2,2	2,0
relatīvās, %	100	90
12 pilsētu NAI		
absolūtās, mg kg ⁻¹	1,8	1,5
Orientējošās valstī:		
absolūtās, mg kg ⁻¹	1,8	1,5
relatīvās, %	100	83
Dažās ES dalībvalstīs faktiski novērotās, mg kg ⁻¹ [1]	0,01-16,3	
ES perspektīvā koncentrācijas robežvērtība, mg kg ⁻¹ [4]	6,0	
Tipiska PAO koncentrācija dūņu sausnā, mg kg ⁻¹ [9]	0,1-30	

Piezīmes: „*” – bez Valmieras NAI

8.6. HALOGĒNORGANISKIE AUGU AIZSARDZĪBAS LĪDZEKĻI

2009. gadā 12 pilsētu NAI dūņās analizēta 29 halogēnorganisko augu aizsardzības līdzekļu klātbūtne. Notekūdeņu dūņās noteikti starptautiskajos un Latvijas tiesību aktos aizliegtie halogēnorganiskie augu aizsardzības līdzekļi (AAA). Ņemot vērā, ka lielākā daļa no šiem AAA oficiāli Latvijā nav tikuši izmantoti, tad lielākā interese ir par tiem atsevišķiem halogēnorganiskajiem AAA, kuri Latvijā ir tikuši izmantoti – DDT, toksafēns, lindāns, heptahloris u.c.. Tāpēc arī šajā pārskatā galvenā vērība veltīta tieši šo savienojumu summārās koncentrācijas izvērtējumam dūņās.

No testētajiem 29 halogēnorganiskajiem augu aizsardzības līdzekļiem, notekūdeņu dūņās konstatēti sekojoši:

- heksahlorbenzols (HCB);
- DDT sadalīšanās produkti (DDE,DDD);
- Lindāns (heksahlorcikloheksāna γ izomērs, γ -HCH).

Heksahlorbenzols konstatēts visu pilsētu notekūdeņu attīrīšanas iekārtu dūņās. HCB koncentrācijas ir intervālā no 0.015 – 0.065 mg/l. Augstākās koncentrācijas novērotas Rēzeknes, Saldus, Liepājas notekūdeņu attīrīšanas iekārtās, zemākās – Rīgas, Daugavpils un Jūrmalas pilsētu NAI. (skat. 11. attēlu).

No DDT sadalīšanās produktiem sadzīves notekūdeņu dūņās konstatēti 4,4'-DDE, 2,4-DDD un 4,4'-DDD. Noteiktās šo savienojumu koncentrācijas ir ļoti zemas, praktiski nedaudz virs analītiskās metodes kvantitatīvās noteikšanas robežas.

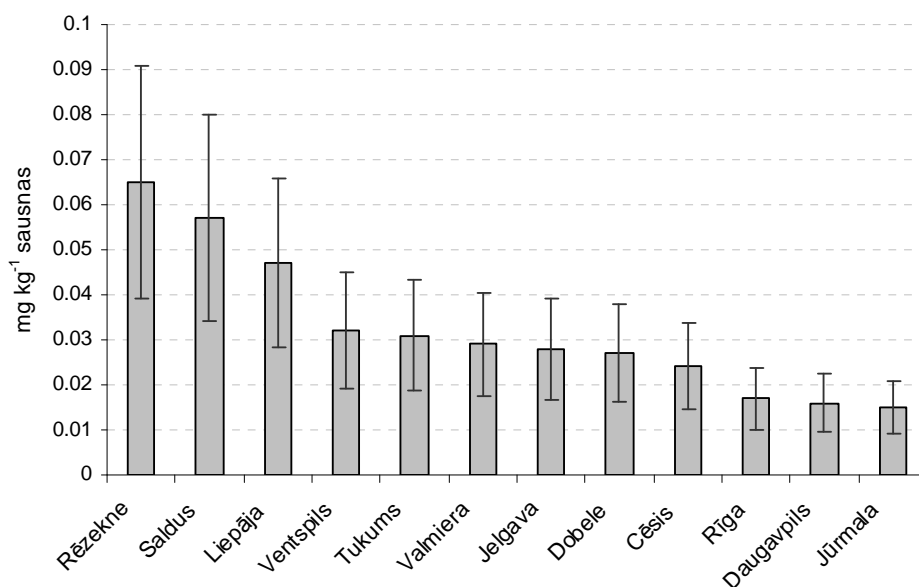
DDT metabolīti konstatēti 5 pilsētu – Rīgas, Liepājas, Rēzeknes, Valmieras un Daugavpils notekūdeņu attīrīšanas iekārtu dūņās. DDT izomēru summārā koncentrācija svārstās robežās no 0,04-0,08 mg kg⁻¹ sausas. Augstākā DDT koncentrācija noteikta Liepājas notekūdeņu attīrīšanas iekārtu dūņās. DDT metabolītu summārās koncentrācijas ir attēlotas grafiski 12. attēlā.

Lindāns ir konstatēts tikai Daugavpils notekūdeņu attīrīšanas iekārtu dūņās. Pie kam ļoti niecīgā koncentrācijā – 0,01 mg/kg dūņu sausas. Šī koncentrācija reprezentē konkrētās analītiskās metodes zemāko kvantitatīvi nosakāmo lindāna koncentrāciju.

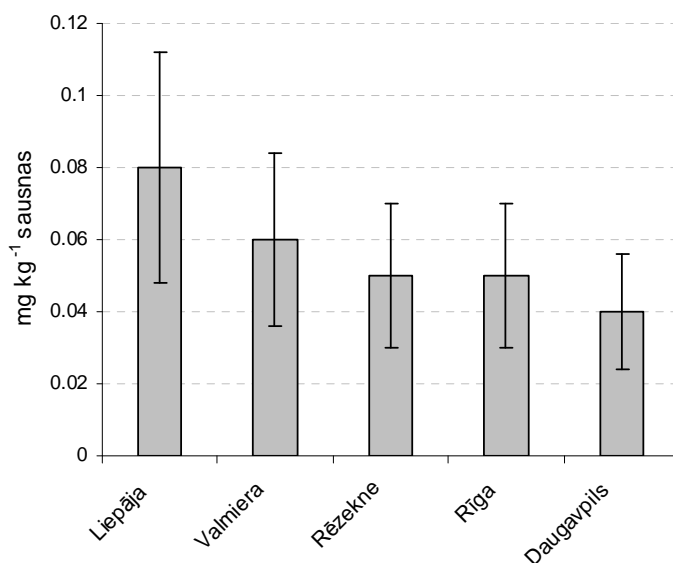
Notekūdeņu dūņās nav konstatēts halogēnorganiskais herbicīds trifluralīns – viela, kura līdz 2008. gadam bija reģistrēta ES un Latvijā kā augu aizsardzības līdzeklis.

Jāatzīmē, ka gan ES Padomes Direktīvā 86/278/EEC [3], gan Direktīvas projektā [4] nav ietverta prasība kontrolēt hlororganisko pesticīdu koncentrācijas notekūdeņu dūņās, kā arī nav noteiktas maksimāli pieļaujamās robežkoncentrācijas. Arī Eiropas savienības valstīs robežkoncentrācijas halogēnorganisko pesticīdu maksimāli pieļaujamiem līmeņiem notekūdeņu dūņās nav noteiktas. Dažās valstīs ir noteiktas maksimāli pieļaujamās koncentrācijas hlororganiskajiem savienojumiem augsnē. Tā, piemēram, Vācijas Federālais augsnes aizsardzības piesārņoto vietu likums (Bundesbodenschutz und Altlastenverordnung) nosaka maksimāli pieļaujamās koncentrācijas augsnē atsevišķām NOP vielām, tai skaitā, DDT (40-200 mg kg⁻¹) un heksahlorbenzolam (4-200 mg kg⁻¹).

Tā kā heksahlorbenzola un lindāna izmantošana kā augu aizsardzības līdzekļus ir aizliegta kopš 2000. gada, maz ticama ir šo vielas izmantošana būtiskos apjomos šobrīd. Līdz ar to par nozīmīgākajiem šo vielu avotiem vidē ir minama pārrobežu pārnese un HCB saturošu ķīmisko produktu nonākšana sadzīves notekūdeņos. Pie kam heksahlorbenzols tiek izmantots ne tikai kā augu aizsardzības līdzeklis (fungicīds), bet arī savulaik ir plaši izmantots kā koksnes aizsardzības līdzeklis, kā arī HCB var būt dažādu hlora saturošu ķīmisko produktu sastāvā gan kā ķīmiska viela, gan kā piemaisījums. Atsevišķos literatūras avotos [26] ir norādīts uz vēl joprojām plašu HCB izmantošanu pirotehnikas produktos.



Attēls 11. Heksahlorbenzola koncentrācijas notekūdeņu dūņu sausnā.



Attēls 12. DDT sadalīšanās produktu – metabolītu koncentrācijas notekūdeņu dūņu sausnā (4 izomēru summa).

9. SECINĀJUMI

1. Noturīgo organisko piesārņotāju (NOP) koncentrāciju testēšanai 2009. gada janvārī-februārī septiņu republikas nozīmes un piecu rajonu pilsētu notekūdeņu attīrīšanas iekārtās (NAI) kopā ievākti 12 svaigi, atūdeņoti dūņu paraugi. Šajās NAI gadā vidēji saražo vairāk nekā 60% no kopējās dūņu sausnas masas valstī.
2. Notekūdeņu dūņu paraugos noteiktas šādu noturīgo organisko piesārņotāju koncentrācijas:
 - polihlorētie bifenili (PHB);
 - polihlordibenzodioksīni (PHDD) un polihlordibenzofurāni (PHDF);
 - polibromētie difenilēteri (PBDE);
 - halogēnorganiskie pesticīdi;
 - policikliskie aromātiskie ogļūdeņraži (PAO);
 - adsorbējamo halogēnorganisko savienojumu summa (AOX).
 - ekstrahējamo halogēnorganisko savienojumu summa (EOX).
3. Datu apstrādes gaitā, salīdzinot ar 2005. gadu, papildus:
 - veikts 2005. un 2009. gadā dūņās noteikto NOP koncentrāciju salīdzinājums un aprēķinātas to absolūtās un relatīvās izmaiņas šajā periodā,
 - izvērtēti PHB un PHDD/PHDF maksimāli iespējamie toksiskuma ekvivalenti,
 - aprēķinātas korelatīvās sakarības starp NAI saražoto dūņu sausnas masu un atsevišķās NOP grupās ietilpstošo savienojumu summārām koncentrācijām,
 - aprēķinātas visu NOP grupu orientējošās vidēji svērtās koncentrācijas notekūdeņu dūņās valstī kopumā.
4. NOP koncentrācijas notekūdeņu dūņās ir ievērojami atšķirīgas gan starp republikas nozīmes pilsētu NAI, gan arī starp rajonu pilsētu NAI. Galvenie **pētījumu rezultāti parādīti 32. tabulā.**
5. Kompleksi izvērtējot visu piecu NOP grupu koncentrāciju līmeņus novērojumos iekļauto pilsētu NAI dūņās, konstatēts, ka no republikas nozīmes pilsētām visvairāk piesārņotas ar šīm vielām ir Rīgas un Liepājas NAI dūņas, bet no rajonu pilsētām – Tukuma, Saldus un Cēsu NAI dūņas.
6. Korelāciju aprēķinos konstatēts, ka starp saražoto dūņu sausnas masu NAI un PHB, PHDD/PHDF un PBDE koncentrācijām dūņu sausnā pastāv būtiska korelācija, 95 – 99 % ticamības līmenī.
7. Latvijā iegūtie NOP savienojumu summārie koncentrāciju rādītāji notekūdeņu dūņās atrodas ES valstīs novēroto attiecīgo rādītāju intervālā.
8. No Latvijā aizliegtajiem halogēnorganiskajiem augu aizsardzības līdzekļiem notekūdeņu dūņu sausnā konstatēta DDT metabolītu (DDE,DDD) klātbūtne lielāko pilsētu NAI. Pesticīds lindāns konstatēts vienā gadījumā – Daugavpils NAI. Heksahlorbenzols, kurš vēsturiski ir izmantots arī kā fungicīds konstatēts visu pilsētu notekūdeņu attīrīšanas iekārtu dūņu sausnā. Tomēr visu konstatēto augu aizsardzības līdzekļu un to atlieku koncentrācijas notekūdeņu dūņu sausnā ir zemas.

9. Notekūdeņu dūņās novērotās maksimālās NOP savienojumu summārās koncentrācijas ir ievērojami mazākas par ES perspektīvo koncentrāciju robežvērtībām, kas norādītas Direktīvas projektā [4].
10. Noturīgo organisko piesārņotāju koncentrāciju dinamika 2005-2009.g.:
- ievērojami samazinājušās PHB un PHDD/PHDF koncentrācijas, it sevišķi Daugavpils un Rēzeknes NAI,
 - nedaudz samazinājušās PAO koncentrācijas, izteiktāks samazinājums novērots Rīgas un Rēzeknes NAI,
 - pieaugušas PBDE koncentrācijas, it sevišķi Rīgas, Rēzeknes un Cēsu NAI,
 - palielinājušās AOX koncentrācijas visās republikas nozīmes pilsētās un rajonu pilsētu NAI, izņemot Rīgas NAI.
11. Salīdzinot 2005. un 2009. gada vidēji svērtos NOP koncentrāciju rādītājus notekūdeņu dūņās, konstatēts, ka:
- PHB un PAO koncentrāciju samazināšanās tendence dūņās jau konstatēta, salīdzinot 1999. – 2001. gadā (novērojumi veikti 4 pilsētu NAI, PHDD/PHDF netika noteikti) un 2005. gadā veiktos novērojumu rezultātus. Tas zināmā mērā liecina par šo izmaiņu stabilitāti un līdz ar to par pakāpenisku apkārtējās vides piesārņojuma samazināšanos ar PHB un PAO.
 - Iespējams, ka PBDE un AOX koncentrāciju palielināšanās NAI dūņās 2005. – 2009. gadā (1999. – 2001. gados šos rādītājus nenoteica) saistīta galvenokārt ar to paaugstinātu koncentrāciju sadzīves notekūdeņos, un ar šo ūdeņu īpatsvara pieaugumu komunālajos notekūdeņos.
12. No kopējā vidēji svērtā notekūdeņu dūņu summārā toksiskuma rādītāja, kas izteikts dioksīna (2,3,7,8-TCDD) toksiskuma ekvivalentā (TEQ) apmēram 2/3 veido dioksīniem līdzīgo polihlorēto bifenilu TEQ un pārējo – dioksīnu un furānu (PHDD/F) TEQ.
13. Iepriekš minētās NOP koncentrāciju izmaiņas dūņās pagaidām vērtējamas samērā piesardzīgi, jo nav zināms, kā šīs izmaiņas ietekmējuši tādi faktori kā tautsaimnieciskās darbības apsūkums valstī, NAI modernizācija, dūņu paraugu ievākšanas laiks, u.c. faktori.

10. KOPSAVILKUMS PAR NOP KONCENTRĀCIJU IZPĒTES REZULTĀTIEM NAI DŪŅU SAUSNĀ 2009. GADĀ

Tabula 32. Kopsavilkums par NOP koncentrāciju izpētes rezultātiem NAI dūņu sausnā 2009. gadā

Rādītāji	PHB7*	PHB12**	PHDD/PHDF***	PBDE****	AOX	PAO*****
1. Koncentrāciju intervāls - vidējā vērtība - mediāna	0,009-0,085 mg kg ⁻¹ 0.0271 mg kg ⁻¹ 0.022 mg kg ⁻¹	1,2 - 7,1 ng TEQ kg ⁻¹ 2.8 ng TEQ kg ⁻¹ 2,4 ng TEQ kg ⁻¹	0,13-3,7 ng TEQ kg ⁻¹ 1.175 ng TEQ kg ⁻¹ 0.415 ng TEQ kg ⁻¹	46-431 µg kg ⁻¹ 147.1 µg kg ⁻¹ 118.2 µg kg ⁻¹	192-377 mg kg ⁻¹ 229.91 mg kg ⁻¹ 221.5 mg kg ⁻¹	0,48-2,6 mg kg ⁻¹ 1.69 mg kg ⁻¹ 1.32 mg kg ⁻¹
2. Vidēji svērtās koncentrācijas:						
- 9 NAI	0,060 mg kg ⁻¹	5.3 ng TEQ kg ⁻¹	2,6 ng TEQ kg ⁻¹	297 µg kg ⁻¹	228 mg kg ⁻¹	2,0 mg kg ⁻¹
- 12 NAI	0,054 mg kg ⁻¹	4.7 ng TEQ kg ⁻¹	2,2 ng TEQ kg ⁻¹	264 µg kg ⁻¹	226 mg kg ⁻¹	1,8 mg kg ⁻¹
- orientējoši valstī	0,041 mg kg ⁻¹	3,7 ng TEQ kg ⁻¹	1,7 ng TEQ kg ⁻¹	207 µg kg ⁻¹	239 mg kg ⁻¹	1,5 mg kg ⁻¹
- relatīvās izmaiņas 9 NAI 2005.-2009. gados, %						
9 pilsētu NAI orientējoši valstī	-25	-48	-52	+35	+19	-10
	-36	-56	-63	+5	+14	-17
3. Korelatīvās sakarības starp NAI saražoto dūņu masu (t) un NOP koncentrācijām dūņās:						
korelācijas koeficients, r	0,97	0,79	0,63	0,81	-	0,57
korelācijas raksturs	būtiska 99% ticamības līmenī	būtiska 99% ticamības līmenī	būtiska 95% ticamības līmenī	būtiska 99% ticamības līmenī	nav konstatēta	nav būtiska 95% ticamības līmenī
4. Visaugstākās koncentrācijas:						
republikas pilsētu NAI	Rīga, Liepāja, Jelgava	Rīga, Liepāja	Rīga, Liepāja	Rīga, Rēzekne, Ventspils	Daugavpils, Jūrmala	Rīga, Liepāja
rajonu pilsētu NAI	Dobele, Tukums	Saldus	Tukums, Saldus	Cēsis, Saldus	Tukums, Dobele	Saldus, Cēsis

Piezīmes:

* – 7 marķer PHB savienojumu summārā koncentrācija

** – 12 dioksīniem līdzīgo PHB savienojumu summārais toksiskuma ekvivalents

*** – 17 savienojumu summārais toksiskuma ekvivalents

**** – tetra-, penta-, octa-, deka- BDE summa

***** – PAO 10 savienojumu summa

11. LITERATŪRA

1. Disposal and Recycling Routes for Sewage Sludge. (2001). Part 3 – Scientific and technical sub-component report October 23, 2001. European Commission DG Environment – B/2 – Luxembourg, 221 pp.
2. Kļaviņš M., Zaļoksnis J. (2005). Ekotoksikoloģija, Rīga, 358. lpp.
3. Council Directive of 12 Juni 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture (86/278/EEC).
4. EC [European Commission] (2000) Working document of sludge – 3rd draft reference ENV. 3/LM, Brussels, 27. April 2000, 19 pp.
5. Gemste, I., Vucāns A. (2007). Notekūdeņu dūņas – Jelgava: Latvijas Lauksaimniecības universitāte – 276 lpp.
6. Disposal and Recycling Routes for Sewage Sludge (2002). Part 4 – Economic sub-component report January 29, 2002. European Commission DG Environment – B/2 – Luxembourg, 118 pp.
7. Hellström T (2000). Brominated Flame Retardants (PBDE and PBB) in Sludge – a Problem? – The Swedish Water and Wastewater Association. Report No 113, 31. pp.
8. Gemste I., Karss Ģ., Vucāns A. (2005) Noturīgo organisko piesārņotāju koncentrāciju līmeņa novērtējums komunālo notekūdeņu dūņās. Rīga, 79 lpp.
9. Langenkamp, Part P. (2001) .Organic Contaminants in sewage sludge for agricultural use. UMEG Center for Environmental Measurements, Environmental Inventories and Product Safety – 73 pp.
10. Zinātniski tehniskie pārskati Rīgas pilsētas pašvaldības uzņēmuma "Rīgas ūdens" finansētiem pētījumiem par NAI "Daugavgrīva" notekūdeņu dūņu ķīmisko sastāvu no 1999. līdz 2001. gadam (izpildītāji A. Vucāns, I. Gemste).
11. Eljarrat E., Goran M., Labandeira A., Barcelo D. Effect of sewage sludges contaminated with polybrominated diphenylethers on agricultural soils. Chemosphere 71 (2008) 1079–1086.
12. Christensen, J.H., Groth, B.S., Vikelsoe, J., Vorkamp, K., 2003. NERI Technical Report No. 481.
13. Law, R.J., Allchin, C.R., de Boer, J., Covaci, A., Herzke, D., Lepom, P., Morris, S., Tronczynski, J., de Wit, C.A., 2006. Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. Chemosphere 64, 187–208.
14. Knoth, W., Mann, W., Meyer, R., Nebhuth, J., 2007. Polybrominated diphenyl ether in sewage sludge in Germany. Chemosphere 67, 1831–1837.

15. Horstmann, M., McLachlan, M.S., 1995a. Concentration of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD) and dibenzofurans (PCDF) in urban runoff and household wastewaters. *Chemosphere* 31, 2887–2896.
16. Alcock, R.E., Jones, K.C., 1997. Pentachlorophenol (PCP) and chloranil as PCDD/F sources to sewage sludge and sludge amended soils in the UK. *Chemosphere* 35, 2317–2330.
17. Alcock, R.E., Jones, K.C., 1996. Dioxins in the environment: A review of trend data. *Environ. Sci. Technol.* 30, 3133–3143.
18. Rappe, C., Andersson, R., Bergqvist, P.-A., Brohede, C., Hansson, M., Kjeller, L.-O., Lindstro Øm, G., Marklund, S., Nygren, M., Swanson, S.E., Tysklind, M., Wiberg, K., 1987. Overview on environmental fate of chlorinated dioxins and dibenzofurans. Sources, levels and isomeric pattern in various matrices. *Chemosphere* 16, 1603–1618.
19. Näf, C., Broman, D., Ishaq, R., Zebühr, Y., 1990. PCDDs and PCDFs in water, sludge and air samples from various levels in a waste water treatment plant with respect to composition changes and total flux. *Chemosphere* 20, 1503–1510.
20. Ballschmitter, K. and Zell, M.: Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 302:20-31. 1980.
21. Van den Berg et al., 1998. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environmental Health Perspectives*, 106 (12), 775-792.
22. Hagenmaier H., 1987. Abschlussbericht zum Forschungs und Untersuchungsvorhaben Belastung der Umwelt mit Dioxinen. Umweltministerium Baden-Württemberg.
23. Hagenmaier H., Dawidowsky N., Weberruss U., Hutzinger O., Schwind K.H., Thoma H., Essers U., Bühler U., Greiner, 1994. Emissions of polyhalogenated dibenzodioxins and dibenzofurans from combustion engines. *Organohalogen Compd.* 2, 329–334.
24. Horstmann M., McLachlan M.S., 1994. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in textiles and their transfer to human skin, sewage sludge and other matrices. *Organohalogen Compd.* 20, 251–254.
25. Hutzinger, O., Fiedler, H., 1993. From source to exposure: some open questions. *Chemosphere* 27 (1–3), 121–129.
26. Shekhovtsov A. The main sources of pollution Asia part of Russia by PTS—Technical Report, presented at the 1st Technical Workshop of UNEP/GEF Regionally Based Assessment of PTS, Central and North East Asia Region (Region VII), 18–20 March 2002, Tokyo, Japan.
27. J. Barber, A. J. Sweetman, D. van Wijk, K. C. Jones. Hexachlorobenzene in the global environment: Emissions, levels, distribution, trends and processes, *Science of the Total Environment* 349 (2005) 1 – 44

28. E. Z. Harrison, S. R. Oakes, M. Hysell, A. Hay. Organic chemicals in sewage sludges, *Science of the Total Environment* 367 (2006) 481–497
29. J. Stevens, N. J.L. Green, K. C. Jones. Survey of PCDD/Fs and non-ortho PCBs in UK sewage sludges, *Chemosphere* 44 (2001) 1455-1462
30. L. Rossi, L. de Alencastro, T. Kupper, J. Tarradellas, Urban stormwater contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs) and its importance for urban water systems in Switzerland, *Science of the Total Environment* 322 (2004) 179–189
31. Moche, W., Thanner, G., 2004a. Levels of PBDE in effluents and sludge from sewage treatment plants in Austria. In: *Proceedings of the third International Workshop on Brominated Flame Retardants*, Toronto, Canada, pp. 167–170.
32. Kohler, M., Zennegg, M., Gerecke, A.C., Schmid, P., Heeb, N., 2003. Increasing concentrations of decabromodiphenyl ether (DecaBDE) in Swiss sewage sludge since 1993. *Organohalogen Compounds* 61, 123–126.
33. Öberg, K., Warman, K., Öberg, T., 2002. Distribution and levels of brominated flame retardants in sewage sludge. *Chemosphere* 48, 805–809.
34. Fabrellas, B., Larrazabal, D., Martinez, M.A., Eljarrat, E., Barcelo, D., 2004. Presence of polybrominated diphenyl ethers in Spanish sewage sludges: important contribution of Deca-BDE. *Organohalogen Compounds* 66, 3706–3711.
35. Hamm, S., Maulshagen, A., Petersen, M., Fengler, S., Seel, P., 2004. Polybrominated diphenyl ethers in sewage sludge and effluents of sewage plants from a central region of Germany. *Organohalogen Compounds* 66, 1629–1634.
36. Horstmann, M; McLachlan, MS; Reissinger, M (1993), Investigations of the origin of PCDD/F in municipal sewage sludge, *Chemosphere*, vol. 27, no. 1-3
37. Pollutants in Urban Waste Water and Sewage Sludge. Final report, IC Consultants Ltd., February 2001, European Commission

PIELIKUMS A

LABORATORIJAS TESTĒŠANAS PĀRSKATS