

**LATVIJAS UNIVERSITĀTE**  
**ĶĪMIJAS FAKULTĀTE**

**METĀLISKO ELEMENTU BIOAKUMULĀCIJA  
BALTIJAS JŪRAS UN RĪGAS LĪČA GLIEMENĒS  
UN PLANKTONĀ**

**MAGISTRA DARBS**

**Autors:** Santa Pārpuce

**Studenta apliecības Nr.:** sp11054

**Darba vadītājs:** prof. Dr. chem. Arturs Vīksna  
pētniece Dr. chem. Rita Poikāne

**RĪGA**

**2016**

## KOPSAVILKUMS

### **Metālisko elementu bioakumulācija Baltijas jūras un Rīgas līča gliemenēs un planktonā.**

Pārpuce S. Darba vadītāji: prof., Dr. ķīm. Vīksna A.; pētniece, Dr. ķīm. Poikāne R. Maģistra darbs, 64 lappuse, 40 attēli, 9 tabulas, 46 literatūras avoti, 5 pielikumi. Latviešu valodā.

Darbā apkopota informācija par metālisko elementu un to savienojumu transformācijām, iedarbību un pārvietošanas ceļiem dzīvajos organismos. Kā arī ir pētīta metālisko elementu bioakumulācija un biokoncentrēšana planktonā un gliemenēs. Ir izpētīta literatūrā pieejamā informācija par iespējamiem kļūdaino elementu uzņemšanas mehānismiem planktonos un gliemenēs.

Eksperimentālajā daļā planktona un gliemeņu paraugi tika ievākti monitoringa reisa ietvaros, uz kuģa gliemeņu paraugi tika sašķiroti pēc to garumiem un laboratorijā sagatavoti analīzēm. Izmantojot atomabsorbcimetrijas metodi, paraugos tika izmērīts elementu kvantitatīvais saturs. Iegūtie rezultāti izvērtēti un starpsezonāli salīdzināti.

PLANKTONS, GLIEMENES, BALTIJAS JŪRA, RĪGAS LĪCIS, METĀLISKIE ELEMENTI, PIESĀRŅOJUMA EFEKTI, BIOAKUMULĀCIJA.

## ABSTRACT

**Bioaccumulation of metallic elements in the shellfish and plankton of the Baltic Sea and Gulf of Riga.** Parpuce S. Scientific supervisor: prof. Dr. chem. Viksna A., researcher Dr. chem. Poikane R., Master's thesis, undergraduate research project in analytical chemistry, 64 page, 40 figures, 13 tables, 46 literature references, 5 appendices. In Latvian.

This study contains information about transformations, effects and transfer paths of metallic elements and their compounds in living organisms. As well as bioconcentration and bioaccumulation of metallic elements in the plankton and shellfish has been studied. The information about possible mechanisms of erroneous admission of the elements in the plankton and shellfish has been explored in literature.

In the experimental part of this work samples of plankton and shellfish were collected during the monitoring cruise on the ship, shellfish samples were sorted by their lengths and prepared for further analysis in the laboratory. Quantitative content of elements in the plankton and shellfish samples were measured using atomic absorption spectroscopy. Obtained results were evaluated and compared interseasonally.

PLANKTON, SHELLFISH, THE BALTIC SEA, GULF OF RIGA, POLLUTION EFFECTS, BIOACCUMULATION, TRACE METALS

# SATURS

IEVADS.....	6
1.LITERATŪRAS APSKATS .....	8
1.1.    Metāli apkārtējā vidē un barības ķēdē .....	8
1.1.1. Metāliskie elementi barības ķēdes sākumposmā – planktonā .....	10
1.1.2. Metālu uzkrāšanās gliemenēs .....	11
1.2.Piesārņojuma nonākšana organismos .....	13
1.2.1.    Mehānismi elementa nonākšanai šūnā .....	13
1.2.2.    Elementu īpašības un to transformācija vides apstākļu ietekmē.....	15
1.3.    Metālisko elementu mijiedarbības ar organismiem.....	17
1.4.    Dzīvsudraba aprite dabā un mijiedarbība ar dzīvjiem organismiem .....	18
1.5.    Kadmija izplatība apkārtējā vidē un tā mijiedarbība ar dzīvjiem organismiem.....	21
1.6.    Svina izplatība apkārtējā vidē un tā mijiedarbība ar dzīvjiem organismiem .....	22
1.7.    Vara izplatība apkārtējā vidē un tā mijiedarbība ar dzīvjiem organismiem .....	24
1.8.    Cinka izplatība apkārtējā vidē un tā mijiedarbība ar dzīvjiem organismiem.....	25
1.9.    Paraugu sagatavošana ķīmiskajām analīzēm .....	25
1.10.    Analīžu metodes metālisko elementu kvantitatīvajai noteikšanai .....	28
2.    EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA .....	33
2.1.    Izmantotās vielas, trauki un aparatūra .....	33
2.2.    Planktona paraugu ņemšana, apstrāde, mineralizācija un ķīmiskās analīzes.....	36
2.3.    Gliemeņu paraugu ņemšana, apstrāde, mineralizācija un ķīmiskās analīzes .....	42
2.4.    Metožu paplašināto kļūdu aprēķins .....	43
3.    REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS .....	45
3.1.    Iekšējā kvalitātes kontrole pēc Z kritērija .....	45
3.2.    Elementu saturu salīdzinājums starp vasaras un pavasara reisiem.....	46
3.3.    Cu, Zn, Pb un Cd satura tendenču analīze plakangliemenēs .....	52
3.4.    Metālisko elementu satura sadalījums pēc gliemeņu vecuma .....	55
SECINĀJUMI.....	58
PATEICĪBAS .....	59
IZMANTOTĀ LITERATŪRA .....	60
Pielikumi .....	65
1.Pielikums.....	65
Planktona paraugu ņemšanas vietas Baltijas jūrā un Rīgas jūras līcī .....	65
2.pielikums.....	66
3.Pielikums.....	67

4.pielikums .....	69
5.pielikums .....	71
Dokumentācijas lapa .....	71

## IEVADS

Jūra ir ne tikai ekoloģiska sistēma un dabiska dzīvotne dažādiem organismiem, bet vienlaikus arī dažādu antropogēno aktivitāšu izraisīto piesārņojumu krātuve, līdz ar to, visi organismi, kuri mīt ūdens ekosistēmā uzņem un akumulē gan dzīvībai nepieciešamās barības vielas, gan toksiskās vielas. Baltijas jūru apdzīvo relatīvi neliels sugu skaits, kuras iesaistās īsākās vai garākās barības ķēdēs, kur ikviena individuāla suga un katrs barības ķēdes posms ir īpaši svarīgs visas ekosistēmas dinamikā un struktūrā. 1970. gadā tika aizsākta programma HELCOM, kura nodarbojas ar Baltijas jūras ekoloģiskā stāvokļa monitorēšanu un dažādu projektu izstrādi saistībā ar Baltijas jūras augsto piesārņojuma līmeni, sugu daudzveidības saglabāšanu un jūras ilgtspējīgu attīstību.

Darbs ir izstrādāts Latvijas Hidroekoloģijas Institutā Latvijas vides aizsardzības fonda finansētā projekta „Prioritāro vielu indikatoru izstrāde jūras stratēģijas pamatdirektīvai smagie metāli” ietvaros sadarbībā ar LU Ķīmijas fakultātes Analītiskās ķīmijas katedru. Daļa darbā iegūto rezultātu ir izmantota projekta atskaitē. Pamatojoties uz iepriekšējiem gan Latvijas, gan citu valstu pētījumiem, ir skaidrs, ka Baltijas jūras un Rīgas līča ūdens vides piesārņojums ir un tuvākajā nākotnē būs aktuāla tēma, kuru nedrīkst ignorēt. Līdzšinēji ir pētītas suspendētās vielas ūdenī, bet nav vērtēts atsevišķi planktons kā vides komponents. Pavasara un vasaras fitoplanktons ir galvenās metāliskos elementus patērējošās masas, tādēļ bija interese nodalīt organiskās izcelsmes daļiņas no minerālajām daļiņām un noskaidrot barības ķēdes sākumposma ieguldījumu metālu aprītei visā barības ķēdē.

Planktons tiek uzskatīts par planētas lielāko biocenozi, kas ieņem vadošo lomu vielu transformācijā un to apmaiņā okeānā, kur ķīmiskie elementi tiek iesaistīti dažādos savienojumos un dažādu faktoru ietekmē, kuri raksturīgi tikai sāļūdens sistēmām, mēdz pārveidoties savādākos savienojumos, nekā tiem atrodas uz sauszemes. Ūdens ekosistēmā planktons ieņem barības ķēdes sākumposmu, savukārt divvāku gliemenēm planktons ir barība, tādējādi visas toksiskās vielas, ko patērētais planktons savas dzīves laikā ir akumulējis, pāriet gliemenēs, un tās savukārt nākamā patērētāja, tai skaitā cilvēka organismā. Tādā veidā piesārņojums pārvietojas un uzkrājas barības ķēdē.

Baltijas jūra un Rīgas līcis ir reģions, kurā intensīvi notiek kuģu satiksme, dažāda veida kravu pārvadājumi ir pastāvīgi pakļauta naftas produktu noplūdes, kā arī cieta un šķidro atkritumu un notekūdeņu izgāšanas riskam. Visu veida piesārņojums, kas nāk gan no sauszemes caur upēm un ar atmosfēras pārnesei, gan no jebkuras saimnieciskās darbības jūrā vai tiešā tās tuvumā, būtiski ietekmē visa veida dzīvus organismus jūrā visos barības ķēdes posmos. Piesārņojuma nonākšana vidē un tā sekas ir savlaicīgi jākonstatē, iespēju robežās

jālikvidē un jāmonitorē. Kā arī jāveic preventīvi pasākumi negadījumu novēršanai vai atsevišķu ķīmisku vielu lietošanas aizliegšanai.

Pētījuma praktiskajā daļā no kuģa klāja vācu planktona un divvāku gliemeņu paraugus Baltijas jūrā un Rīgas līcī, LHEI laboratorijā veicu paraugu sagatavošanu un metālu kvantitatīvo noteikšanu ievāktajos paraugos. LHEI pētījumu vēsturē dzīvsudrabs planktonā tika analizēts pirmo reizi. Tā kā ir sarežģīti savākt pietiekošu parauga apjomu, lai veiktu mineralizāciju ar skābēm, tad ar dzīvsudraba analizatoru Hydra II<sub>c</sub> tas ir iespējams bez parauga mineralizācijas, iegūtie rezultāti atklāja līdz šim nezināmu dzīvsudraba dinamiku Latvijas teritorijas Rīgas līča un Baltijas jūras ekosistēmā.

### **Darba mērķis:**

Noteikt metālisko elementu kvantitatīvo saturu planktona un gliemeņu paraugos, noskaidrot šo elementu telpisko sadalījumu Rīgas līča un Baltijas jūras piekrastes akvatorijas planktonā, kā arī, balstoties uz literatūras pētījumiem un publicētiem datiem, noskaidrot šo elementu uzkrāšanās faktorus un mehānismus planktonā un gliemenēs.

### **Darba uzdevumi:**

1. Noskaidrot faktus un apkopot informāciju par metālisko elementu un to savienojumu iedarbību un pārvietošanās ceļiem dzīvajos organismos.
2. Apkopot informāciju par metālu bioakumulāciju gliemenēs un planktonā.
3. Ievākt paraugus jūrā un uz kuģa apstrādāt planktona un gliemeņu paraugus, kā arī veikt to sagatavošanu ķīmiskajām analīzēm laboratorijā, ievērojot kvalitātes prasības.
4. Veikt metālisko elementu kvantitatīvo noteikšanu ar augstas jutības analītiskajām metodēm. planktona un gliemeņu paraugos

# 1.LITERATŪRAS APSKATS

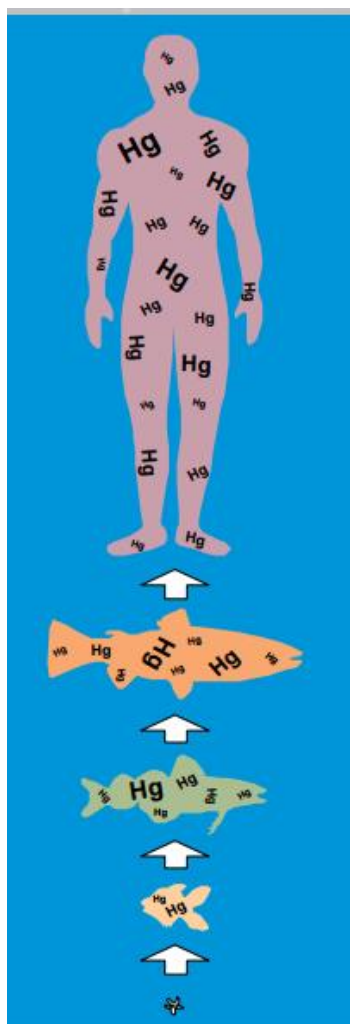
## 1.1. Metāli apkārtējā vidē un barības ķēdē

Neskaitāmu elementu antropogēnā emisija ievērojami pārsniedz to dabisko plūsmu apjomus[1]. Cilvēka darbības rezultātā milzīgi elementu apjomi nonāk apkārtējā vidē un veiksmīgi iekļaujas aktīvā vielu apritē, ietekmējot visus dzīvus organismus [2].

Precīzi noteikt antropogēno aktivitāšu ieguldījumu metālu apritei vidē ir sarežģīti, jo ir daudzi citi dabiskie piesārņojuma avoti – erozija, vēja plūsmas, putekļi, vulkānu izmeši un mežu ugunsgrēki. Nokrišņi un upju notece, bagarkaitējums, industriālie izmeši, notekūdeņu dūņas, ir galvenie piesārņojuma avoti, kuru emisijas piesārņo jūras ūdeņus ar metāliskiem elementiem. Upju ūdeņi ir vislielākais metālisko elementu piesārņojuma avots jūras ūdeņu vidē. Tas, cik ļoti upju ūdeņi būs piesārņoti, bieži ir atkarīgs no ūdens veiktā ceļa un sateces baseina. Piesārņojums var palielināties, ja upe tek caur kādu rūdu ieguves vietu vai industriālo centru, tai ir daudz pieteku, vai arī tek cauri apdzīvotām vietām un tās sateces baseina apkārtnē ir urbanizēta. Kuģošanas kanālu bagarēšana, tīrīšana, izņemto nogulumu izcelšana un apglabāšana citur, piemēram, jūrā, lielā mērā veicina ūdens piesātināšanos ar metāliem[1].

Visi dzīvie organismi savas dzīves laikā uzņem sev nepieciešamās barības vielas un mikroorganismu un vienlaikus akumulē piesārņojumu, un, ja šis organisms tiek apēsts, tad piesārņojumu uzņem nākamais patērētājs. Un tādā veidā piesārņojošās vielas, pieaugot koncentrācijai, tiek pārnestas uz priekšu pa barības ķēdi (1.1 attēls). Tādējādi no mazas piesārņojuma koncentrācijas pārtop par dzīvībai bīstamu. Šo procesu sauc par bioakumulāciju, kas ir piesārņojuma veids, kurš var nodarīt neatgriezenisku kaitējumu videi[3].

Metālisko elementu „dzīves cikls” apkārtējā vidē ir būtisks faktors, tādēļ tas ir viens no nozīmīgākajiem izpētes objektiem. Metāliskie elementi nenoārdās, bet dažādu apstākļu ietekmē pārveidojas citās formās, piemēram, no ūdenī nešķīstošām pārveidojas par ūdenī šķīstošām, iekļaujas dažādos savienojumos un kompleksos[3].



1.1 att. Dzīvsudraba biokoncentrēšanās barības ķēdē[4]

Transformācijas un molekulu degradācijas procesi var tikt ierosināti caur savstarpējo ietekmi ar citām ķīmiskajām vielām, kas ir sastopamas dabā. Arī biota var tikt iesaistīta šajos pārveidošanas procesos. Iesaistoties dzīvo organismu metabolisma procesos, notiek ķīmisko savienojumu biodegradācija un biotransformācija gan ūdens vidē, gan uz sauszemes. Šos procesus var iedalīt divās plašās kategorijās – mikrobioloģiskās transformācijas un augstāku organismu ietekmētas pārveidošanas.

Dabā mikroorganismi ir atrodami visur. Pieaugot organiskajai masai, pieaug arī bakteriālā populācija. Mikroorganismi ieņem svarīgu lomu dažādu elementu, tostarp metālu, bioģeoķīmiskajos ciklos, piemēram, dzīvsudraba ciklā. Bieži vien bakteriālās transformācijas ir vissvarīgākās un, iespējams, pat nozīmīgākās, kas spēj sadalīt organisko ksenobiotisko ķīmiju dabā vai pārveidot neorganiskos savienojumus par organiskiem un otrādi [5, 77.-79.lpp.].

Daudzi metāliskie elementi var veidot kovalentas saites ar organisko vielu fragmentiem, tādējādi veidojot metālorganiskus savienojumus. Lielākoties tieši metālorganiskos

savienojumus dzīvie organismi uzņem ievērojami vieglāk, un hidrofobiem metālorganiskiem savienojumiem ir raksturīga bioakumulācija, līdz ar to, iedarbība uz organismu ir izteikti toksiska, jo tie imitē dabiskas izcelsmes molekulu īpašības, un iesaistās attiecīgajās organisma bioķīmiskajās reakcijās.

Vairāki metāliskie elementi ir vitāli nepieciešami visās ekosistēmās, jo tie ir tieši iesaistīti dzīvības procesos un ir nepieciešami multielektronu transformācijās. Metāli kā dzelzs, varš, kobalts, niķelis, cinks, un mangāns ir metālu enzīmu komponenti (kā kofaktors vai daļa no tā) vai arī proteīna strukturālais komponents, kas katalizē respirācijas, slāpekļa fiksēšanu un fotosintēzes procesus[6].

Daži metāliskie elementi – Fe, Cu, Co, Zn un Mn – sasniedzot augstas koncentrācijas organismā, kļūst toksiski. Tādi metāli kā Hg, Cd, Pb, Sn, Ni, un As organisma metabolisma aktivitātēs nav nepieciešami un ir toksiski dzīvam organismam pat mazās koncentrācijās.

Cilvēks ir gala patērētājs, tādēļ var īpaši daudz uzņemt toksiskos elementus ar pārtiku, piemēram, kadmiju vai dzīvsudrabu. Tādēļ cilvēkiem ir vairāk jāuzmanās no pārlietu biežas jūras dzīvnieku un ūdens augu lietošanas uzturā, kuru izcelsme ir no piesārņotiem reģioniem, piemēram, Ķīnas[6].

### **1.1.1. Metāliskie elementi barības ķēdes sākumposmā – planktonā**

Planktons ir ūdens organismu galvenā barība, tādēļ tas ir vitāli svarīga ekosistēmas sastāvdaļa, to iedala fitoplanktonā un zooplanktonā.

Fitoplanktons ir autotrofs augveidīgais organisms un, ierasti tas ir izmēros mazāks nekā zooplanktons – atsevišķas šūnas nav saskatāmas ar neapbruņotu aci. Līdzīgi kā citi augi izmanto gaismu, ūdeni un oglekļa dioksīdu, lai nodrošinātu fotosintēzi un ražotu skābekli. Tas spēj saražot vairāk nekā pusi no kopējā skābekļa daudzuma uz zemes. Augšanai un attīstībai fitoplanktons uzņem barības vielas – slāpekli, fosforu un silīciju, bet tajā pašā laikā metabolisma un sintēzes procesiem ir nepieciešami mikroelementi.

Zooplanktons ir jūras ekosistēmas mikroskopiskā fauna ar daudz sarežģītāku organisma uzbūvi. Tas ir heterotrofs un lielākoties patērē fitoplanktonu vai tā metabolisma vai sintēzes produktus. Planktonēdājas zivis, piemēram, reņģe, zivju mazuļi, medūzas un filtrējošās gliemenes barojas ar planktonu[7].

Okeānos un jūrās, lai spētu pastāvēt dzīvība, ir vitāli svarīga oglekļa un slāpekļa fiksācija ūdenī, ko nodrošina planktoniskās mikroaļģes ar diametru no <1 līdz >100 μm. Fitoplanktonu veido eikariotiskās aļģes, kuras fotosintēzes ceļā fiksē oglekļa dioksīdu (CO<sub>2</sub>) un pārveido organiskajā masā, un cianobaktērijas, kas fiksē oglekļa dioksīdu un molekulāro slāpekli (N<sub>2</sub>) no gaisa.

Mijiedarbība starp planktonu metāliskajiem elementiem ir abpusēja, proti, ne tikai metāliskie elementi savā veidā ietekmē planktona attīstību, bet arī planktons spēj dažādos veidos ietekmēt metāliskos elementus. Piemēram, ietekmēt metālisko elementu izplatību, ķīmisko stāvokli un to bioloģisko izdalīšanu ar dažādiem organiskajiem materiāliem. Šī mijiedarbība ietekmē bioloģiskos un ķīmiskos procesus ūdenī, kā arī jūras organismu evolūciju[8].

Ūdens ekosistēmā notiek nepārtraukta ķīmisko elementu apmaiņa. Planktoni ne tikai akumulē, bet arī sašķiro atomus, tas ir, veic bioģeoķīmiskās differensācijas procesu. Līdzīgi kā mikrobioloģiskie organismi arī planktons pārveido ķīmisko elementu minerālās un organiskās formās (izšķīdina, veido koloīdus utt.). Rezultātā vairākums elementu ūdens vidē pastāv metālorganisko savienojumu veidā[9].

Ir pierādīts, ka ķīmisko elementu uzkrāšanās planktonos ir atkarīga no elementu absolūtās koncentrācijas un to ķīmiskās formas, kādā tie atrodas ūdens vidē, kas ir apzīmēts ar bioloģiskās uzkrāšanās koeficientu  $k_b$ . Kopumā ķīmisko elementu koncentrācija planktonā raksturo attiecīgā apvidus ķīmisko sastāvu[9].

Planktonā ir atrodami fizioloģiski nepieciešamie elementi (C, N, P, K, Mg, V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn), tāpat arī toksiskie elementi, kuri kaitē planktonam (Hg, Cd, Pb, As, Sb, Cu), kā arī ir atrodami hidrolizētie elementi, kas raksturo sauszemes pienesumu (Al, Ti). Un, palielinoties ūdens sāļumam, planktons paliek uzņēmīgāks uz šiem elementiem[9].

### **1.1.2. Metālu uzkrāšanās gliemenēs**

Gliemenes ir filtrētāji organismi un viena no izplatītākajām dzīvnieku sugām uz pasaules, pie tām ir pieskaitāmi ēdamie gliemeži, gliemenes un austeres. Gliemenēm ir monofilētiska uzbūve, kur viss ķermenis ir mīksts un tiek atdalīta tikai galva un pēda. Bieži ķermenis ir pārklāts ar cietu kalcija karbonātu saturošu čaulu.

Gliemenes ieņem svarīgu lomu gan sauszemes, gan ūdens ekosistēmā. Lai gan to čaula ir cieta un spēj pasargāt no plēsējiem, tomēr gliemenes ir svarīgs pārtikas avots daudzām zivju sugām, piemēram, plekstēm un ūdensputnu sugām. Tās jau no cilvēces pirmsākumiem tiek plaši izmantotas kā pārtikā, materiāls rotas lietu izgatavošanā un sadzīves priekšmetos. Laika gaitā gliemeņu daudzums ir samazinājies un daudzas sugas ir uz iznīcības robežas[10].

Kā pārtikas avots gliemenes tiek plaši izmantotas, jo tās ir garšīgas un tajās ir daudz barības vielas – augsts proteīna līmenis, nepieciešamie mikroelementi, aminoskābes un nepiesātinās taukskābes. Tomēr tās akumulē arī ievērojamu daudzumu toksisko elementu un vielu, jo ir ūdeni filtrējoši organismi, tādējādi radot bīstamību plēsēja un cilvēka organismam. Tādēļ ir nepieciešams sekot līdzi dažādu metālisku elementu un vielu koncentrācijām

gliemenēs, jo piesārņojuma kaitējums var tieši ietekmēt patērētāja veselību un radīt kaitējumu savvaļas gliemeņu kolonijām.

Ūdens ekosistēmā antropogēnie piesārņojumi nonāk no daudzām lokācijas vietām, kas atrodas ūdenstilpes tuvumā. Daudzas vielas, arī smagie metāli, ir toksiski ūdens dzīvniekiem un var izraisīt to neatgriezenisku veselības pasliktināšanos vai pat nāvi[11]. Iesākumā gliemenēm piesārņojums ierosina to šūnu izmaiņu un, tikai sasniedzot lielāku koncentrāciju, izmaiņas ir iespējams noteikt ar analītiskām metodēm[12]. Gliemenes tiek uzskatītas par labiem bioindikātoriem un biomonitoringa objektiem. Tās ir atrodamas gan uz sauszemes, gan ūdens ekosistēmā, ir samērā viegli savācamas kā paraugi un atspoguļo lokālo piesārņojumu niecīgās mobilitātes dēļ. Gliemenes ar izfiltrēto barību uzņem piesārņojumu, un to spēja akumulēt smagos metālus ir augsta, jo gliemeņu filtrēšanas produktivitāte arī ir augsta[11]. Ir pierādīts, ka viena pieaugusi gliemene spēj dienas laikā izfiltrēt ap 40 litriem ūdens un no apkārtējās vides efektīvi akumulēt metālus. Gliemenes no ūdens uzņem barību - suspensiju, kuras sastāvā ir aļģes, baktērijas, detrits un minerālu daļiņas, un tādā veidā arī attīra ūdens ekosistēmu, to izfiltrējot. Ar šo īpašību gliemenes būtiski atšķiras no zivīm un vēžveidīgajiem[13].

Organismi, ko gliemenes izfiltrē, ir, sākot no bakaterioplanktona līdz mazāk kustīgajiem zooplanktoniem, tai skaitā dzīvajiem un nedzīvajiem materiāliem. Gliemenes spēj izšķirot barībā uzņemtos planktonus un iekļuvušās daļiņas. Notvertās daļiņas tiek sašķirotas arī pēc to izmēriem un kvalitātes, un atlasī neizturējušās daļiņas tiek nepārstrādātas izvadītas no organisma. Asimilācijas efektivitāte gliemenēm ir atkarīga no pārtikas avota un daļiņu pakļaušanos enzimatiskajai sašķelšanai. Gliemenes ar sevis uzņemto pārtiku spēj būtiski ietekmēt tuvākā apvidus ūdens ekosistēmas procesus un kvalitāti, sedimentu īpašības, kā arī spēj nodrošināt ar barības vielām primāros producentus, atbrīvojoties no neorganiskajām barības vielām pēc barības pārstrādes[14].

Ir zināms, ka metāli gliemeņu čaulā un mīkstajā ķermeņa daļā akumulējas dažādi, bet nav izpētīts, ko labāk izmantot monitoringa programmās. Zinātnieki lielākoties izmanto gliemeņu mīksto ķermeņa daļu, jo gliemju čaulu pētīšanu apgrūtina to lielā nehomogenitāte un kalcija savienojumu matricas traucējošie efekti. Taču ne visi gliemji uzņem un akumulē smagos metālus, jo bieži vien nav novērojama sakarība starp uzņemto daudzumu un akumulēto koncentrāciju, līdz ar to, tādi moluski neder akumulācijas pētījumiem, lai gan ir piemēroti patēriņam pārtikā[15].

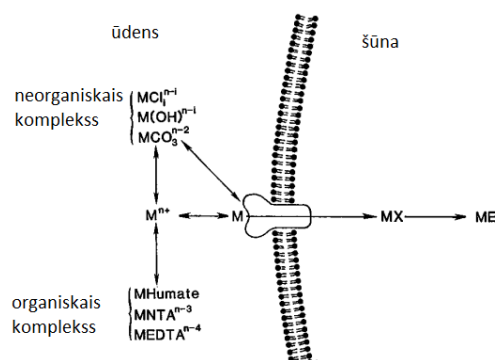
## 1.2. Piesārņojuma nonākšana organismos

### 1.2.1. Mehānismi elementa nonākšanai šūnā

Metāliskie elementi organismā tiek uzņemti tādā pat veidā, kā organismam vitālie mikroelementi. Lai izprastu, kā var ietekmēt metālisko elementu uzņemšanu, ir jāizprot šūnas regulēšanas iespējas transporta sistēmā.

Izšķir trīs elementu uzņemšanas veidus: pasīvā difūzija, vienkāršā difūzija un aktīvais transports. No šiem veidiem pasīvā difūzija ir dominējošais veids, kā toksikanti tiek uzņemti organismā. Pasīvā difūzija lielā mērā ir atkarīga no toksikantu koncentrācijas otrpus membrānai, tas ir, koncentrācijas gradienta. Šūnas membrāna galvenokārt sastāv no lipīdu dubultslāņa. Pasīvās difūzijas gadījumā toksikanta pārnese notiek, savienojumam šķīstot lipīdos un toksikantu koncentrācijai izlīdzinoties membrānas abās pusēs. Vienkāršā difūzija arī ir atkarīga no koncentrācijas gradienta, bet tā galvenokārt ir atkarīga no notiekošās ķīmiskās reakcijas, ar kuras palīdzību toksikants nokļūst membrānas iekšpusē. Aktīvajā transportā toksikants šūnas membrānā nokļūst caur nesēju, šim difūzijas veidam ir jāpievada enerģija. Šī iemesla dēļ toksikants tiek pārvietots tikai koncentrācijas gradienta virzienā, vai arī kāda cita gradienta ietekmē, piemēram, bioelektroķīmiskā potenciāla [5, 78.-79.lpp].

Šūna pati regulē mikroelementu uzņemšanu, lai organismā uzturētu optimālu koncentrāciju, kas ir nepieciešams augšanai un metabolismam. Metālisko elementu ķīmiskā forma stipri ietekmē to uzņemšanu šūnas iekšienē. Šūnas membrāna ir praktiski necaurlaidīga uzlādētām vai stipri polārām daļiņām, tādēļ metālu joni parasti tiek transportēti, piesaistoties olbaltumvielu membrānai. Skatīt 1.2.attēlu.



#### 1.2.att. Shematisks attēlojums elementu iekļūšanai šūnā, izmantojot membrānu transportu[16]

Metāliskā elementa joni tiek piesaistīti pie olbaltumvielu receptoriem, kur tie disociē vai arī tiek pārnesti cauri šūnas membrānai un atbrīvoti citoplazmā. Uzņemšanas ātrums, ar kādu toksikanti tiek uzņemti, ir ekvivalents toksikanta koncentrācijai, kas ir, piesaistījies pie olbaltumvielas, un ātruma konstantei, ar kādu olbaltumviela nokļūst līdz citoplazmai. Šis

mehānisms aļģēs tiek novērots visiem metāliem, kas līdz šim ir pētīti, ieskaitot mikroelementus – Mn, Fe, Zn, Cu, Mo un uzturvielu analogu Cd[5].

$$K_M = k_f / (k_d + k_{in}), \quad (2.1)$$

kur

$k_f$  – ātruma konstante membrānas transporta kompleksa veidošanai;

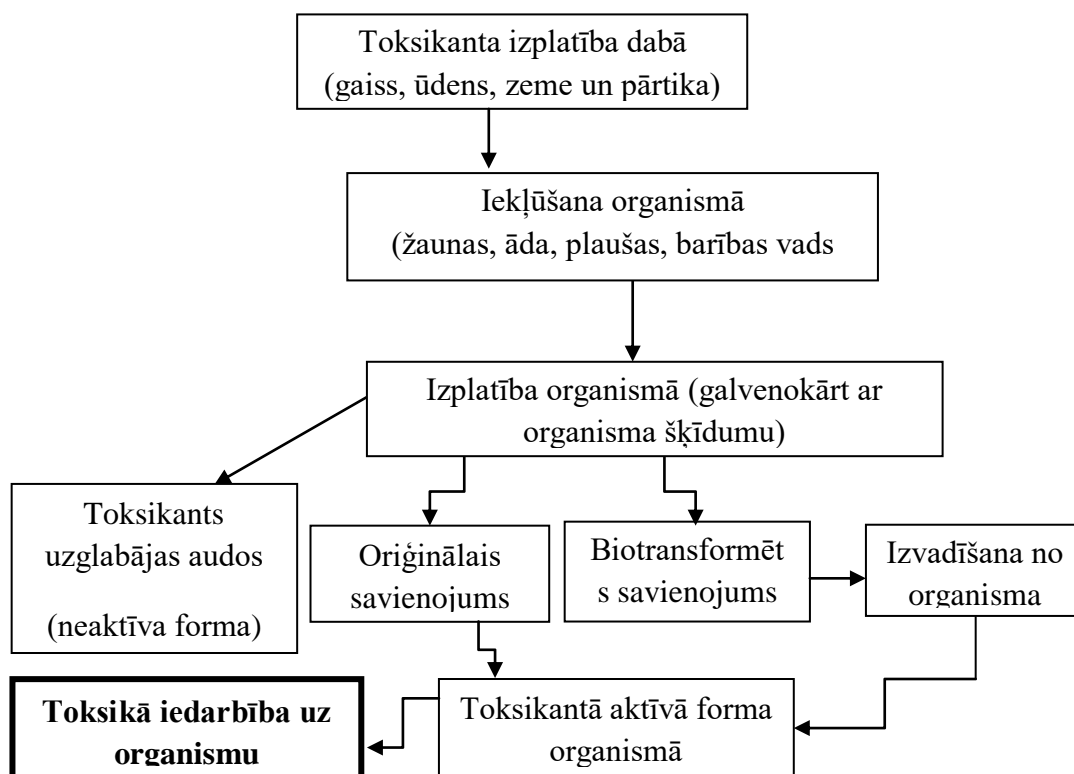
$K_M$  – afinitātes konstante;

$k_d$  – metāla disociācijas konstante;

$k_{in}$  – ātruma konstante piesaistītajam metālam pāriešanai caur membrānu un nokļūšanai šūnas citoplazmā.

Konstante  $k_f$  ir kinētiskā ātruma konstante priekš membrānas transporta kompleksa izveidošanās, tā ir lielā mērā atkarīga no membrānas ķīmiskās dabas. Ātrums būs atkarīgs no tā, vai komplekss saturēs ūdens molekulas, vai arī hidroksīdjonus vai hlorīdjonus. Ja  $k_d \gg k_{in}$ , notiek metāliskā jona pāriešana membrānas kompleksā un izveidotā membrānas kompleksa pāriešana caur šūnas membrānu. Metāliskā jona uzņemšana šūnā ir pakļauta termodinamikai. Tāds pievienošanās mehānisms ir raksturīgs toksikaniem ar ātru ligandu apmaiņas kinētiku, piemēram,  $Cu^{2+}$  un  $Cd^{2+}$ . Citi toksikanti ar lēnu apmaiņas kinētiku, piemēram,  $Ni^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  un  $Cd^{3+}$  pakļaujas līdzīgai kinētiskai kontrolei, tādējādi to uzņemšana arī tiek noteikta pēc kinētiski labilo neorganisko daļiņu koncentrācijas. Daudzi metāliskie elementi, piemēram, cinks, tiek uzņemts caur vairākām šūnu transporta sistēmām ar dažādām saistīšanas afinitātēm, kur katra dominē pie dažādiem ķīmiskajiem, apstākļiem (liela un maza metālisko jonu koncentrācija). Katra sistēma ir pakļauta dažādām kontrolēm (kinētiskā un termodinamiskā) un svarīgi zināt, kura sistēma dominē, lai paredzētu toksikanta ķīmiskās formas uzņemšanas rādītājus[5].

Kinētiskās kontroles gadījumos organiskie helāti un visvairāk saistītās metālu daļiņu formas (koloidālie metāla oksīdi) nav tiešā veidā uzreiz pieejami uzņemšanai šūnā, jo to disociācijas un ligandu apmaiņas kinētika ir pārāk lēna. Tādējādi dažos gadījumos toksikantu uzņemšana šūnā ir saistīta ar brīvo metāla jonu koncentrāciju, kamēr citos gadījumos tas ir saistīts ar kinētiski labilo neorganisko daļiņu koncentrāciju (brīvais metāla jons plus labilais neorganiskais komplekss)[16].



1.3.att. Vispārināta shēma toksikanta aprītei no vides līdz tā iedarbībai uz organismu[5]

### 1.2.2. Elementu īpašības un to transformācija vides apstākļu ietekmē

Tā kā metāliskie elementi šūnās nokļūst pēc tāda paša transportēšanas principa kā mikroelementi, un toksiskā iedarbība ir bieži vien ir pamanāma tikai tad, kad toksiskanti aizvieto mikroelementus jau metabolisma procesos. Tādēļ ir novērojama konkurence starp šiem elementiem. Toksikantiem kā jebkuram ķīmiskajam savienojumam piemīt vairākas fizikālās un ķīmiskās īpašības, kuras ietekmē to iekļūšanu membrānas lipīdos. Viena no vissvarīgākajām īpašībām ir jonu stāvoklis, molekulārais izmērs, lipofilitāte jeb oktanol – ūdens sadalīšanās koeficients ( $K_{ow}$ ), viskozitāte un koncentrācija. Šo īpašību ietekmi uz toksikantu iekļūšanu membrānas iekšpusē var apskatīt 1.1. tabulā [5, 80.-81.lpp.].

1.1.tabula

### Difūzijas procesu ietekmējošie parametri[5]

Parametrs	Ietekme uz difūzijas procesu
Jonu stāvoklis	Disociētās molekulas, kas ir jonu stāvoklī, netiek pilnībā pārnestas cauri membrānai
Molekulas izmērs	Mazākas daļiņas tiek pārnestas vieglāk
Lipofilitāte	Jo labāk savienojumi šķīst lipīdos, jo tie tiek pārnesti vieglāk
Koncentrācija	Savienojumi lielākā koncentrācijā tiek pārnesti labāk

Mikroelementi ūdens vidē pastāv dažādās to formās, kas būtiski ietekmē to pieejamību fitoplanktonam. Lielākā daļa pastāv katjonu formā, savienotiem kompleksā ar organiskajiem vai neorganiskajiem ligandiem, adsorbētiem uz vai savienotiem ar sīkdispersām daļiņām. Daudzi metāliskie elementi (Fe, Mn, Cu, Co, Cr, Hg un Ag) aprītē dabā atrodas dažādās to oksidācijas pakāpēs. Arī kompleksveidošanās un to oksidēšanās pakāpes ietekmē šo metālu uzvedību ūdens vidē, piemēram, metālisko elementu reaktivitāti, kinētisko labilitāti, šķīdību vai iztvaikošanu (Hg gadījumā).  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  un  $Fe^{2+}$  – šādās formās tie ir sastopami ūdens vidē visbiežāk. Savukārt  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ag^{1+}$  un  $Hg^{2+}$  kompleksa savienojumā ar hloru,  $Cu^{2+}$  un  $Pb^{2+}$  karbonsavienojumā un  $Fe^{3+}$  un  $Al^{3+}$  hidroksīdu savienojumos.

Redokspārejas ietekmē četru svarīgu metālisko mikroelementu – Fe, Mn, Cu un Co bioloģisko pieejamību, un dažu toksisko metālisko elementu – Ag, Hg, Cr un Sb pieejamību, kuri var pastāvēt ūdens vidē vairākās oksidācijas formās. Oksidēšanās pakāpei ir galvenā ietekmē uz metāliskā elementa ģeokīmisko un bioloģisko dabu, jo pie dažādām tā oksidēšanās pakāpēm mainās elementa ķīmiskās īpašības[17].

Jūras ūdens ķīmiskais sastāvs un tā īpašības ietekmē to kādā veidā metāli pārvietojas pa šiem ūdeņiem. Piemēram, upju ūdeņos, kurš bieži vien ir diezgan duļķains, lieli metālu daudzumi ir saistīti ar organiskām un minerālām daļiņām. Citi metālu transformāciju ietekmējošie faktori ir: pH, ūdens cietība un izšķīdušās organiskās vielas. Liela daļa izšķīdušo organisko kompleksu un vielu daļiņas kopā ar metāliem veic lielas distances. Daži metāli, piemēram, Cd var atbrīvoties no sava organiskā kompleksa, ja ūdens vidē pieaug  $Cl^-$  jonu koncentrācija, un veidot hlorīda kompleksus.

Ir metāliskie elementi, kuri organismā var tikt uzņemti tikai brīvo jonu veidā, toties citi tiek transportēti cauri bioloģiskajai membrānai neorganisko kompleksu veidā. Neorganiskais Hg tiek transportēts pa organismu cauri lipīdu membrānai principā kā neuzlādēts hlorīda komplekss[18].

Bioloģiskie ligandi, kuri pilda membrānas savienošanas funkciju ar barības vielām, var savienoties ar konkurējošo metālu, kurš ir līdzīgs mikroelementam pēc jonu rādiusa un koordinācijas ģeometrijas. Toksiskantu un mikroelementu konkurēšana visbiežāk parādās aktīvā transporta laikā un piesaistīšanās procesā pie metālproteīniem. Bieži vien konkurēšana notiek, kad toksiskais elements piesaistās mikroelementu uzņemšanas procesā. Piemēram, konkurējošie metāli (Cu, Zn un Cd) inhibē Mn uzņemšanu caur tā šūnas transporta sistēmu. Tādējādi mangāna koncentrācija organismā ir nepietiekošā daudzumā. Ar šāda mehānisma palīdzību toksiskantu koncentrācija organismā pieaug.

Kad konkurējošais toksikants ir nonācis šūnā, tas var piesaistīties mirkoelementa koordinācijas vietām, piemēram, uz metālproteīna. Bieži piesastītajam toksikantam nav piemērotā koordinācijas ģeometrija, oksidēšanās-reducēšanās apstākļi vai ligandu apmaiņas kinētika, lai nodrošinātu pienācīgu tūlītēju darbību, tādējādi šūnas metaboliskā darbība tiek inhibēta.

Konkurējošās mijiedarbības starp mikroelementu un citiem metāliskiem elementiem ir ikdienišķa parādība un fitoplanktona šūnās tā tiek novērota starp Mn un Cu, Mn un Zn, Mn un Cd, Zn un Cu, Zn un Cd, Co un Zn, Fe un Cd, Fe un Cu. Kā arī aļģu uzņēmība uz termodinamiski stabilajiem anjoniem - molibdātiem un hromātiem – tiek pilnībā inhibēta ar sulfātjonu, kurš ir stereokīmiski līdzīgs šiem anjoniem[16].

### **1.3. Metālisko elementu mijiedarbības ar organismiem**

Mehānismi, kādā veidā metāliskie elementi toksiski iedarbojas uz organismu, ir ļoti dažādi, it īpaši metālisko elementu iesaistīšanās oksidatīvi bioķīmiskajās reakcijās, kuru rezultātā rodas skābekli saturoši ķīmiskie savienojumi. Metālisko elementu citotoksicitātes molekulārais iedarbības mehānisms var iekļaut sevī plazmas membrānas bojāšanu, tad pievienošanos pie proteīniem un fosfolipīdiem, Na<sup>+</sup> un K<sup>+</sup> jonu inhibēšanu, transmembrānu aminoskābju transportēšanas inhibēšanu, lipīdu peroksidāciju un oksidatīvā DNS bojāšanu un enzīmu inhibēšanu. Metālisko elementu joni spēj iespieties iekšā šūnā un izjaukt šūnas metabolismu un piesaistīties DNS caur jonu koordinējošām saitēm apgrieztā veidā. Noteiktu metālisko elementu iekļūšana nervu centros var izjaukt RNS sintēzi, kas kodē metalotionīnu – īpašu enzīmu, kas sastopams arī gliemenēs.

Toksikoloģiskajos pētījumos par toksikantu piesārņojumu ūdens organismos ir jāņem vērā to savstarpējā mijiedarbībā, kas var ietekmēt toksikanta uzņemšanu, akumulāciju un toksiskumu. Piemēram, mijiedarbība starp dzīvsudrabu un selēnu ir antagoniska – mugurkaulniekiem dzīvsudraba toksicitāte palielinās, mijiedarbojoties ar selēnu. Tai pašā laikā kadmija un selēna mijiedarbība ir līdzīga[18].

Ekotoksikoloģijas pētījumos ir jāņem vērā arī to, ka metālisko elementu biopieejamība ūdens organismos atšķiras. Apkārtējai dabai ir toksikantu absorbciju ietekmējoši faktori, sāļums, skābeklis un temperatūra, pH šie faktori ietekmē caurlaidību un toksikantu izvadīšanu no organisma. [18].

Fitoplanktons smagos metāliskos elementus uzņem caur aktīvo transportu vai endocitozes ceļā, šķeļot proteīnus. Nonākot šūnās, tie izmaina vairākus fizikālos un bioķīmiskos fitoplanktona procesus. Toksiskie efekti galvenokārt parādās pēc metālu piesaistīšanās pie sulfhidril– (SH) funkcionālās grupas, kas ir proteīnos, izjaucot proteīnu

struktūru vai aizvietojo ar kādu organismam nepieciešamu mikroelementu. Toksikanti spēj izjaukt fitoplanktona oksidatīvo līdzsvaru, tādējādi ierosinot enzīmu antioksidantus, piemēram, superoksīdāzīmu, glutationaperoksidāzi un askorbātaperoksidāzi. Tādējādi oksidētie proteīni un lipīdi ierosina fitoplanktona šūnu funkcionālos traucējumus. Metālisko elementu un biotransformācijas produktu izvadīšana no šūnas notiek, izmantojot jonu selektīvo transportu un ekskreciju vai sadrumstalošanu, tādējādi samazinot smago metālu toksiskos efektus[19].

#### **1.4. Dzīvsudraba aprīte dabā un mijiedarbība ar dzīvjiem organismiem**

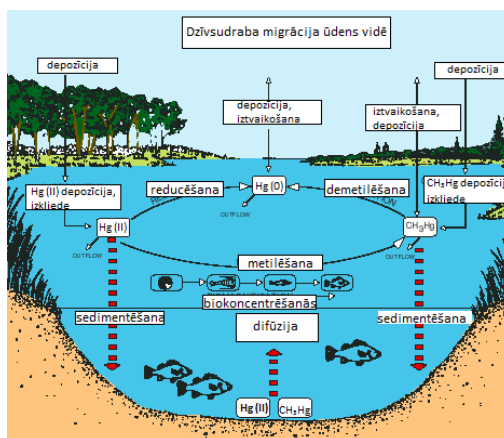
Dzīvsudrabs ir dabā sastopams elements. Tas atrodas Zemes garozas iežos un dabā izdalās vulkānu izvirdumu, kā arī meža ugunsgrēku laikā. Hg rūpnieciski iegūst, apstrādājot dabīgo rūdu cinobru (HgS). Dzīvsudrabs apkārtējā vidē var izdalīties arī cilvēku saimnieciskās darbības rezultātā dedzinot akmeņogles, kā arī cita veida cieto kurināmo un degproduktus, kas satur dzīvsudrabu. Tas ir vienīgais metāls, kas istabas temperatūrā, normālā atmosfēras spiedienā, ir sastopams šķidrā veidā. Dzīvsudrabs ir no dabiskās aprītes neizņemams elements tā atmosfērā reiz nokļuvušais apjoms globāli cirkulē vidē lielos attālumos gaisā, ūdenī, nogulumiežos, augsnē un dzīvos organismos[20].

Minamatas konvencija ierobežo un aizliedz dzīvsudraba lietošanu un izmantošanu baterijū, elektrisko un elektronisko iekārtū, satiksmes līdzekļu slēdžu ražošanā, kā arī pesticīdu, biocīdu, kosmētikas līdzekļu, koksnes konservantu, koksnes virsmu dezinfekcijas līdzekļu sastāvā, piemēram, laivu apstrādei pret apglumējumu sastāvā[20].

Tikai 1950. gadā tika noteikts, ka dzīvsudrabs negatīvi ietekmē apkārtējo vidi un cilvēka veselību. Hg un tā savienojumi ir ļoti toksiski, it īpaši metildzīvsudrabs, kas ir neirotoksisks. Tas ir izraisījis daudzas cilvēku bojāejas nelaimes gadījumos visā pasaulē. Atmosfērā plašās izplatības dēļ dzīvsudrabs tiek uzskatīts par globālu piesārņotāju, jo ir atrodams pat primitīvajos organismos ūdens vidē un tas pa barības ķēdi viegli migrē un biokoncentrējas, tādēļ dzīvsudrabs toksiskuma ziņā tiek uzskatīts par viskaitīgāko starp metāliem [21].

Dzīvsudrabs apkārtējā vidē spēj pārvietoties pa vairākiem ceļiem. Shematisks attēlojums dzīvsudraba pārnesei ūdens vidē parādīts 1.4. attēlā. Caur atmosfēru nonākušais dzīvsudrabs pastāv trijās formās-neorganiskais (HgCl<sub>2</sub>), organiskais, piemēram, metildzīvsudrabs (HgCH<sub>3</sub><sup>+</sup>) un elementārais, tomēr lielākā daļa ir neorganiskais dzīvsudrabs (Hg<sup>2+</sup>, jonogēnais dzīvsudrabs)[21]. Termodinamiski stabilā Hg<sup>2+</sup> savienojumu fotoķīmiskā un bioloģiskā reducēšana līdz elementārajai formai būtiski samazina tā bioloģisko uzturēšanu un toksicitāti. Dzīvsudrabs savā elementārajā formā slikti veido kompleksos savienojumus. Savukārt Hg<sup>2+</sup>

savienojumi labi piesaistās pie bioloģiskajiem ligandiem, piemēram, sulfhidrilgrupas[16]. Vienreiz Hg nokļūstot ūdens vidē un iesaistoties kompleksajā globālās aprites ciklā, tas spēj pārveidoties par citām formām neierobežotas reizes. Tas spēj nogulsneties sedimentos un vēlāk ķīmisko pārvērtību ceļā atbrīvoties no tiem difūzijas vai resuspensijas ceļā. Iekļaujoties barības ķēdē, dzīvsudrabs var nokļūt atkal atpakaļ atmosfērā, iztvaikojot. Izšķīdušā organiskā oglekļa (DOC) koncentrācijai ūdenī un pH ir liela ietekme uz dzīvsudraba izplatību ekosistēmā[21].



1.4.att. Dzīvsudraba pārvietošanās ūdens vidē un bioakumulācija[20]

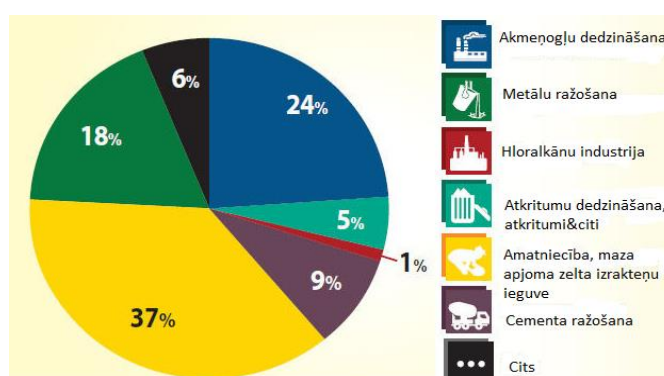
Konkrētais mehānisms, kā dzīvsudrabs iekļūst barības ķēdē, satur vēl daudz nezināmas detaļas, kuras, iespējams, ir saistītas ar dažādu ekosistēmu bioģeoķīmiju. Svarīgākā lieta, kas šobrīd ir zināma, ka eksistē konkrēta baktērija, kurai ir būtiska loma dzīvsudraba nokļūšanā barības ķēdē. Pētījumos ir noskaidrots, ka baktērija, kas reducē sulfātjonus ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), spēj apkārtējā vidē esošā dzīvsudraba neorganiskās formas (kalomels, sublimāts, dzīvsudraba nitrāts, utt.) metabolisma procesos pārveidot par dzīvsudraba organiskiem savienojumiem, piemēram, metildzīvsudrabu ( $\text{HgCH}_3^+$ ). Transformēšanās no neorganiskām dzīvsudraba formām uz organiskām ir svarīga divu iemeslu dēļ: piemēram, metildzīvsudrabs ir daudz toksiskāks nekā neorganiskie savienojumi, un tas ir hidrofobs un sorbējas uz organiskas izcelsmes daļiņām (POC *particulate organic carbon*), līdz ar to, izejot cauri barības ķēdes posmiem, akumulējas ar lipīdiem bagātos organisma audos. Metildzīvsudrabs galvenokārt iedarbojas neirotoksiski, kā arī ir nepieciešams daudz ilgāks laiks, lai izvadītu to no organisma, nekā tas būtu nepieciešams neorganisko savienojumu gadījumā. Baktēriju, kura satur metildzīvsudrabu, barības ķēdes augstākā līmeņa patērētājs var uzņemt tieši, vai arī tā var atbrīvoties no metildzīvsudraba ūdenī, kur to ātri absorbē planktons. Planktons tiek apēsts, tādējādi metildzīvsudrabs spēj pārvietoties barības ķēdē uz nākamajiem līmeņiem [4].

Vēsturē ir palikuši vairāki nopietni saindēšanās gadījumi ar metildzīvsudrabu, piemēram, 1956. gadā Japānā Minamatas pilsētā pie Minamatas līča. Šis rūpnieciskās pilsētas

tuvumā nopietni tika piesārņota apkārtnē ar dzīvsudrabu. Minamatas līcī nokļuva rūpnieciskie notekūdeņi, un tādēļ nozvejas produkti saturēja dzīvsudrabu, līdz ar to, arī dzīvnieki un vairāk nekā 10 000 tūkstoši cilvēki saindējās ar metildzīvsudrabu. Daudzi gāja bojā, bet citi guva nopietnas un paliekošas saindēšanās sekas, kas izpaudās traucētā motoro spēju darbībā, notrulinātās garšas, perifērās redzes un taustes spējās un vispārējās ķermeņa kropļībās jaundzimušiem[4].

Apvienoto Nāciju Organizācijas (ANO) Vides programmā 2003. gadā tika izveidota atsevišķa "dzīvsudraba programma". Kas noteica visām valstīm izvirzīt mērķus un izstrādāt rīcību plānu, lai identificētu riska populācijas, tādējādi samazinātu cilvēka darbības radītās sekas. 2005. gada februārī programma tika pārskatīta. Saistībā ar šo programmu arī Eiropas Komisija izstrādāja jauno "dzīvsudraba stratēģiju"[20].

Pašreizējo globālo situāciju saistībā ar Hg piesārņojumu nevar vērtēt viennozīmīgi. Neskatoties uz daudzajiem ierobežojumiem un preventīviem pasākumiem Eiropā, šīs vielas emisija vidē turpinās, it īpaši no zelta ieguves vietām, kur izmanto Hg (Āfrikā, Āzijā un Dienvidamerikā). Liela daļa tajās, izmantotā dzīvsudraba neierobežoti, izplūst atmosfērā[22].



1.5.att. Antropogēnā Hg globālā emisija 2010. gadā[22]

1.2.tabula

### Hg robežkoncentrācijas virszemes ūdeņos atbilstoši LR MK Noteikumiem Nr.118[23]

Robežlielums: gada vidējā koncentrācija ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Robežlielums: maksimāli pieļaujamā koncentrācija ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	
Iekšzemes virszemes ūdeņi <sup>1</sup>	Citi virszemes ūdeņi	Iekšzemes virszemes ūdeņi	Citi virszemes ūdeņi <sup>2</sup>
0,05	0,05	0,07	0,07

Dzīvsudraba pieļaujama saturs virszemes ūdeņu biotas indikatororganismu (piemēram, zivīm, gliemjiem, vēžveidīgajiem vai citiem biotas organismiem mīksto audu

<sup>1</sup> Iekšzemes virszemes ūdeņi ietver visus stāvošos un tekošos ūdeņus uz zemes virsmas, tai skaitā saistītus mākslīgus vai stipri pārveidotus ūdensobjektus.

<sup>2</sup> Citi virszemes ūdeņi ietver pārejas un piekrastes ūdeņus, bet attiecībā uz ķīmisko kvalitāti – arī teritoriālos ūdeņus.

mitrā masā saskaņā ar MK noteikumiem Nr.118 "Noteikumi par virszemes un pazemes ūdeņu kvalitāti" [spēkā ar 04.04.2002.] ir  $20 \mu\text{g kg}^{-1}$  [23].

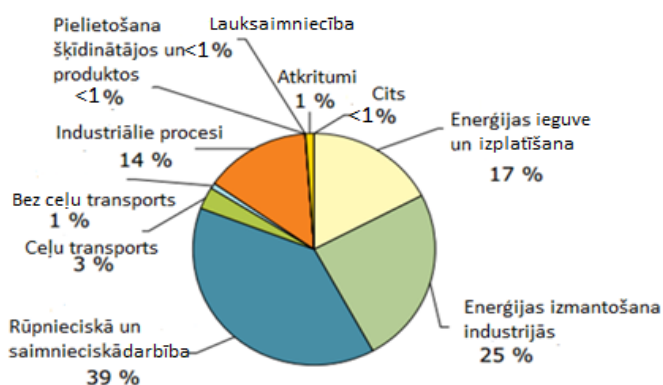
### 1.5. Kadmija izplatība apkārtējā vidē un tā mijiedarbība ar dzīvjiem organismiem

Kadmijš ir tipisks 20.gs. metāls, kaut arī kā blakusprodukts 19.gs. lielā apjomā tas tika emitēts cinka ražošanas procesā. Mūsdienās lielajās industriālajās pilsētās kadmija emisija apkārtējā vidē ir samazinājusies, tomēr joprojām strādniekiem industriālajās zonās un cilvēkiem, kuri dzīvo piesārņotā vidē ir saskare ar kadmiju, īpaši tas tiek novērots mazāk attīstītās pilsētās.

Kadmijš nav nepieciešams organisma darbībai, un visi tā savienojumi tiek uzskatīti par ļoti toksiskiem. Tas tiek izmantots vairākos industriālos ražošanas procesos kopā ar citiem dažādiem metāliem, piemēram, dzelzim, aizsargājošo pārklājumu (bieži izmantojot elektroķīmisko pārklāšanu), Cd-Ni bateriju ražošanā, kā arī kodolreaktoros dažādu detaļu izgatavošanā. Daži kadmija savienojumi tiek lietoti arī kā polivinilhlorīda stabilizatori[21].

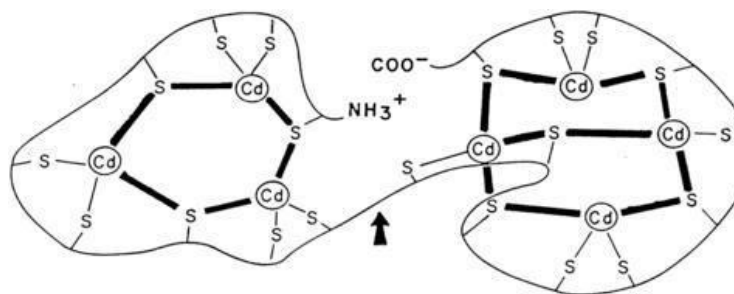
Klāt šī elementa kumulatīvajām īpašībām, spēju veidot kovalentās saites un piesaistīties organiskās izcelsmes daļiņām, Cd ir arī genotoksiskās īpašības – tas spēj izjaukt dažas organismu bioloģiskās sistēmas, parasti jau ar mazāku daudzumu vidē nekā citiem toksiskajiem metāliem[21]. Genotoksiskās īpašības izpaužas tajā, ka metāliskais elements spēj iejaukties genomā, radot traucējumus vai izmaiņas, kas var atspoguļoties kopējā organisma veselībā, ierosināt ļaundabīgo audzēju parādīšanos un ietekmēt iedzimto pazīmju nodošanu.

1960. gadā Japānā atklāja Itai-Itai slimību, kurai cēlonis tiešā veidā bija saindēšanās ar kadmiju, lietojot pārtikā rīsus, kuri tika novākti no piesārņota lauka. Šis atgadījums lika cilvēkiem pievērst uzmanību smago metālu izplatībai vidē un uzsākt kadmija kontroli apkārtējā vidē[21]. 2010. gada pētījumi liecina, ka vislielāko kadmija emisiju dod rūpnieciskā un saimnieciskā nozare, kas ir 39%, savukārt otro vietu ieņem enerģētikas nozare, kas ir 25% no kopējās kadmija emisijas.



1.6.att. Kadmija emisija vidē sagrupēta pa tautsaimniecības sektoriem, dati par 2010. gadu[24]

Kadmijam akumulējoties organismā, notiek kompleksa veidošanās ar zemas molekulmasas proteīnu – metalotionīnu, kas organismā nodrošina mikroelementu transportu. Kadmija ķīmiskās īpašības ir līdzīgas kalcija, magnija un cinka ķīmiskajām īpašībām, tādēļ kadmiji spēj izkonkurēt un stāties to vietā, inducējot metalotionīnu sintēzi. Tādējādi no 80 līdz 90% no kadmija kopējās koncentrācijas organismā ir saistīts metalotionīna kompleksa veidā (ar tiolu grupām). Kadmiji konkurē ar kalciju par saistīšanos ar kalcija receptoriem[21].



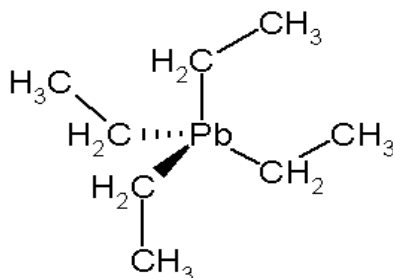
### 1.7.att. Cd un metalotionīna kompleksais savienojums[25]

Kā jau iepriekš tika pieminēts, kadmiji konkurē ar kalciju un magniju, tādēļ nelabvēlīgi ietekmē gliemeņu organismu. Kalciji ir svarīgs gliemeņu čaulu veidojošs elements, kurš tiek iesaistīts acidozes procesā kalcija šķīdināšanā organisma iekšienē, kam seko kalcificēšanas process, kurā dažādu enzīmu klātbūtnē notiek  $\text{Ca}^{2+}$  savienošana ar  $\text{CO}_3^{2-}$ . Čaulas kalcificēšana gliemjiem ir iekšēji regulējams un komplikēts process, kur kalcija karbonāts tiek piesaistīts organiskajai matricai gan šķīstošā, gan nešķīstošā formā. Ne tikai ūdens fizikāli ķīmiskais stāvoklis ietekmē gliemenes čaulas kalcificēšanas procesu, bet arī toksikanti un piesārņojums ietekmē to. Galvenā ietekme ir uz čaulas kristālu morfoloģiju, secību, to organizāciju un struktūru, kā rezultātā kristāli neveido pareizu formu un izjauc kristālu izkārtotumu čaulā, līdz ar to, gliemenei veidojas trausa čaula, kura nespēj pildīt savu primāro funkciju – aizsargfunkciju. Akumulējoties jau lielākās koncentrācijās, kadmiji spēj izjaukt gliemenes skābes-bāzes līdzsvaru mantijas citoplazmā, nedodot iespēju ierosināt acidozes procesu, kas iedarbina kalcificēšanas procesu. Kadmiji spēj ietekmēt ne tikai gliemenes čaulu, bet arī spēj inhibēt kalcija proteīna ražošanu, kas rezultātā noved pie D3 vitamīna metabolisma traucējumiem[26].

### 1.6. Svina izplatība apkārtējā vidē un tā mijiedarbība ar dzīvjiem organismiem

Svins mūsdienās tiek izmantots ļoti daudzās tā formās. Jau daudzus gadus desmitus plaši izmanto baterijās, akumulatoros, munīcijā, arī cauruļvadu un blīvju izgatavošanā, dažādās ierīcēs aizsardzībai pret radioaktīvo starojumu, tetraetilsvina un kosmētikas ražošanā, skaņas slāpētājos, krāsās, celtniecības kabeļos utt. Svina plašās izmantošanas iespējas ir sekmējušas to, ka lieli metāliskā svina un tā savienojumu daudzumi nokļūst apkārtējā vidē[21]. Lielākās

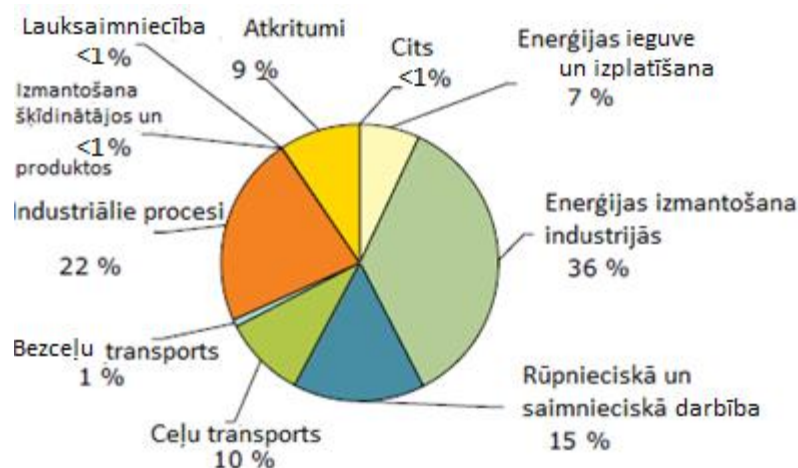
svina sāļus saturošas daļiņas nogulsņējas augsnē vai ūdenī, savukārt mazākās migrē lielus attālumus caur atmosfēru un daļa no tām nonāk uz zemas lietus veidā. Cilvēki un dzīvnieki, arī bezmugurkaulnieki svina galvenokārt uzņem ar augu pārtiku. Augi svina uzņem no augsnes un atmosfēras, kurā nonākuši no autosatiksmes radītie svina saturošie izmeši[27]. Līdz ar etilētā benzīna izmantošanas aizliegumu un pārtraukšanu, svina daudzumi gaisā un arī vidē ir samazinājušies[28].



1.8.att. Tetraetilsvina ķīmiskā struktūformula[27]

No augsnes un atmosfēras svins arī nonāk ūdens vidē, kur tas iekļaujas barības ķēdē. Dažādu svina sāļu savienojumu šķīšana ūdenī ievērojami ietekmē tā biopieejamību. Svins cilvēka organismā var nokļūt, dzerot ūdeni no krāna, ja ūdensapgādes caurules satur svina. Tam lielāka iespējamība ir, ja ūdens ir nedaudz skābs, tādēļ publiskajās ūdenskrātuvju sistēmās ir nepieciešams kontrolēt ūdens pH[27].

Svins akumulējas ūdens un augsnes organismos. Vēžveidīgajiem organismiem pat mazas svina koncentrācijas atstāj ietekmi uz to veselību un labklājību. Fitoplanktonu darbības funkcija tiek izjaukta, ja tajā iejaucas svins. Baltijas jūrā un Rīgas līcī fitoplanktona maksimālā attīstības stadija un biomasa ir pavasarī, kad ir arī vislielākā upju notece, bet sauszemes veģetācija vēl nespēj uzņemt un aizkavēt dažādu vielu nonākšanu ūdenī. Saistībā ar to, ka lielākiem ūdens organismiem vai nākamajam trofiskajam līmenim fitoplanktons kalpo arī par barību, tādēļ ir jāseko līdzi un jākontrolē svina piesārņojums, jo tas var nopietni ietekmēt trofisko līdzsvaru. Laika posmā no 2000. gada līdz 2010. gadam ir apkopota svina emisija pa sadaļām un pirmajā vietā ir enerģētikas nozarē, savukārt otrā vietā ir industriālajā nozarē[21].



1.9.att. Svina emisija vidē sagrupēta pa tautsaimniecības sektoriem, dati par 2010. gadu[24]

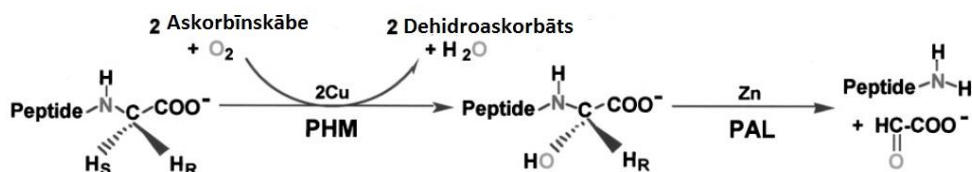
Ūdens sistēmas faunai svins neatgriezeniski ietekmē neiroloģisko un reproduktīvo sistēmu, kā arī palēnina veģetatīvo attīstību.[27]. Veselības aizsardzības apsvērumu dēļ ar leģitīmiem dokumentiem ir noteikti svina lietošanas samazināšanas pasākumi vai tā aizstāšana ar mazāk bīstamām vielām visdažādāko produktu un ierīču ražošanā, piemēram, krāsās, cauruļvadu blīvēs, keramikas izstrādājumos u.c.[21].

### 1.7. Vara izplatība apkārtējā vidē un tā mijiedarbība ar dzīvniekiem organismiem

Varš ir gan cilvēkam, gan dzīvniekam nepieciešams mikroelements. Cilvēka organismā tas pastāv divās formās pirmās un otrās pakāpes oksidācijas formās. Cilvēka organismā biežāk varš sastopams  $Cu^{2+}$ [29]. Šī vara forma arī visvieglāk sasaistās ar organiskajiem ligandiem[17]. Ligandi, ar kuriem varš saistās, visbiežāk ir neidificējami, jo tie ir ļoti mazās koncentrācijās[16]. Varš ir arī sastopams dažādu komplekso savienojumu formā, bet divvērtīgā vara atrašanās brīvā vai hidratēta jona formā ir maz izplatīta. Vara savienojumu iedarbība lielā mērā ir atkarīga no vides pH, organisko vielu klātbūtnes, kā arī citu vielu klātbūtnes, kuras spēj aktīvi mijiedarboties ar  $Cu^{2+}$  joniem. Cu komplekso savienojumu toksiskums parasti ir daudz mazāks nekā brīviem vara joniem[30].

Varš ir sastopams daudzu organismu audos un šūnās un ir nepieciešams šūnu elpošanai, peptīdu amidēšanai (skatīt 1.10.attēlā), neurotransistoru biosintēzē un pigmentu veidošanā[30]. Tam ir svarīga loma fotosintēzē kā strukturālajam un elektronu pārnesei komponentam plastocianīnos[17]. Tā kā dzīvnieku organismu šūnās varš var viegli iesaistīties oksidēšanās-reducēšanās reakcijās un gadījumā, ja varš šūnā nav iesaistīts kāda kompleksā, varš var tikt iesaistīts brīvo radikāļu veidošanā Haber-Weissa reakcijā, palielinot organisma oksidatīvo stresu, kura rezultātā notiek mitohondriju bojājumi un DNS izjaukšana[18].

Dzīvajos organismos vara bioakumulācija ir atkarīga no to metabolisma rakstura, piemēram, zivīs vara saturs ir krietni mazāks nekā gliemenēs. Lai arī vara joni uzkrājas dzīvajos organismos, tomēr to bioakumulācija nav izteikta[30].

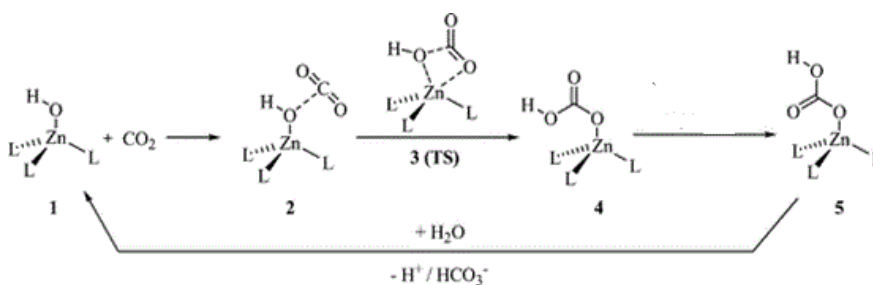


1.10.att. Peptīdu amidēšanas mehānisms ar vara iesaistīšanos[31]

### 1.8. Cinka izplatība apkārtējā vidē un tā mijiedarbība ar dzīvajiem organismiem

Cinkam ir augsta elektronu afinitāte. Ūdens vidē 98 līdz 99 % cinka pastāv kompleksajos savienojumos ar organiskajiem ligandiem[16]. Oglekļa anhidrāze, kuras sastāvā ir cinks, ir viens no zināmākajiem katalītiski aktīvākajiem enzīmiem, kas katalizē CO<sub>2</sub> apmaiņu ar karbonskābi fitoplanktona šūnās. Kopumā cinks ieņem galveno regulējošo lomu šūnas metabolismā[17].

Konkurējošie metāliskie elementi cinkam ir kadmijijs un kobalts, kuri labprāt aizvieto cinku oglekļa anhidrāzē. Ūdens ekosistēmā cinks savā neorganiskajā formā pastāv ļoti mazās koncentrācijās un, ja to pie uzņemšanas organismā aizvieto kāds no iepriekš minētajiem toksikantiem, tad planktona augšana var ļoti palēnināties, kas atstāj būtiskas sekas uz kopējo ūdens ekosistēmas stāvokli[32].



1.11.att. Mehānisms CO<sub>2</sub> fiksācijai ar oglekļa anhidrāzi[33]

### 1.9. Paraugu sagatavošana ķīmiskajām analīzēm

Jūrā ievāktie paraugi līdz turpmākām darbībām tiek uzglabāti saldētāvā. Paraugs sastāv no ievāktā planktona un reizē ievāktā jūras ūdens. Laboratorijā paraugi tiek atkausēti un izfiltrēti caur zooplanktona sietu ar to pašu jūras ūdeni, lai iegūtu tikai planktona paraugu. Nofiltrētais planktona paraugs tiek liofilizēts 72 stundas, lai iegūtu sausu masu. Pēc tam homogenizēts, izmantojot piestu un piestalu. Liofilizētie paraugi, turpmāk tiek izmantoti analīzēm smago metālu noteikšanai.

**Kopējā metālu koncentrācijas noteikšana.** Iesvara masa ir  $0,300 \pm 0,001$  g platīna tīģelī, gaisā izžāvēta, parauga. Klāt pievieno slāpekļskābi (1:1 v/v) un atstāj nostāvēties 8 stundas. Pēc tam pievieno  $\text{HClO}_4$  un  $\text{HNO}_3$  maisījumu (1:3) un atstāj iztvaicēties smilšu vannā līdz novērojami balti dūmi. Tālāk pievieno HF un atstāj paraugu iztvaicēties līdz sausam atlikumam. Procedūru skābju maisījumu un pēc tam fluorūdeņražskābe pievienošanu atkārto divas reizes. Iegūtais atlikums tiek izšķīdināts slāpekļskābē (1:1 v/v), kvantitatīvi pārņests mērkolbā un atšķaidīts līdz atzīmei. Sekojoši tālāk tiek kvantificētas metālu koncentrācijas ar atomabsorbcijas metodēm. Metodes priekšrocība ir pilnībā izšķīdināti alumosilikātu minerāli, taču būtisks trūkums ir paraugu mineralizācijai izmantotās skābes. Tās ir ļoti ķīmiski agresīvas (koroziņas) un veselībai kaitīgas, kā arī, īpaši attīrīta, perhlorskābe un fluorūdeņražskābe ir dārgas[34].

**Karaļūdenī šķīstošo metālu koncentrāciju noteikšana.** Analīze tiek veikta sekojoši pēc ISO 11466 un DIN 38413 standartpriekšrakstiem. Iesvara masa ir  $0,500 \pm 0,001$  g stikla vārglāzē, izžāvēta parauga. Pievieno karaļūdeni ( $\text{HNO}_3$  un  $\text{HCl}$  maisījumu, 1+3), vārglāzei pārliet pāri pulksteņstiklu un atstāj uz 3 stundām  $200^\circ\text{C}$  karsēties smilšu vannā. Vēlāk atlikums tiek filtrēts caur  $0,45 \mu\text{m}$  membrānas filtru mērkolbā, atšķaidīts līdz atzīmei. Sekojoši tālāk tiek kvantificētas metālu koncentrācijas ar atomabsorbcijas metodēm. Metodes priekšrocība ir vienkāršība, lai arī pilnībā nešķīdina alumosilikātu minerālus, tomēr samērā labi izšķīdina citus minerālus un organisko matricu, kā arī izšķīdina elementus, kas sorbējušies uz alumosilikātiem. Metodes trūkums ir daži elementi, piemēram, svins, veido nešķīstošus sāļus ar hlorūdeņražskābi, tādēļ tā kvantitatīvā noteikšana var būt apgrūtināša[34].

**Metālu koncentrāciju noteikšana ar etiķskābes ekstrakciju.** Šī procedūra tiek veikta pēc Apvienoto Nāciju Vides Programmas priekšrakstiem. Iesver  $2,000 \pm 0,001$  g Erlenmeijera kolbā, izžāvētu analizējamo paraugu. Uzmanīgi pievieno 25% etiķskābi, uzliek stikla aizbāzni un 6 stundas krata uz mehāniskā kratītāja. Vēlāk paraugs tiek kvantitatīvi pārņests centrifūgas mēģenē un centrifūgēts 10 minūtes  $2500 \text{ apgr. min}^{-1}$ . Iegūto šķīdumu dekantē mērkolbā, nogulsnes atkārtoti mazgā un centrifugē, un pārnes tajā pašā mērkolbā. Kolbu uzpilda līdz atzīmei ar etiķskābi. Metālu koncentrācija tiek noteikta ar atomabsorbcijas metodēm. Metodes priekšrocība ir vienkāršība un izvairīšanās no videi agresīviem reaģentiem, daļēji šķīdina alumosilikātu minerālus. Metodes trūkumi laika ziņā ilgstoša, līdz ar to, veselībai kaitīga, nepieciešams liels iesvars, kas ne vienmēr ir iespējams, mikrokoncentrāciju noteikšanai par daudz pārņemšanu soļu no trauka traukā, kas var ienest piesārņojumu[34].

**Paraugu mineralizācija mikroviļņu iekārtā.** Efektīva un ātra bioloģisko paraugu izšķīdināšana. Šī parauga veida mineralizācijai ir ieteicams 6:1 slāpekļskābes (65 %) un

ūdeņraža peroksīda (30%) maisījums. Process aptuveni aizņem tikai 30 minūtes, tiek izmantoti mazi skābes daudzumi un, līdz ar to, parauga piesārņošana ar citiem reaģentiem ir samazināta. Tā rezultātā tiek iegūts zems reaģentu fons, kas ir nepieciešams, lai varētu noteikt mikroelementu mazās koncentrācijās līdz pat ppt ( $\text{ng L}^{-1}$ )[35]. Viens no trūkumiem bioloģisko audu paraugu analīzē ir parauga ierobežojošais iesvars. Pārāk liela iesvara gadījumā var notikt eksplozija reakcijas bumbā un var tik pazaudēts paraugs. Metodes efektivitāte bieži ir atkarīga no izmantojamās vai tajā brīdī lietošanai pieejamās mikroviļņu iekārtas modeļa un tās darbības principa. Iespējams, ka cietā parauga apjoms ir tik mazs, ka nepiemērota aprīkojuma dēļ var rasties analīta zudumi. Izmantojot mineralizācijas metodi kopējās metālu koncentrācijas noteikšanai, tiek lietota fluorūdeņražskābe, ko lieto, lai izšķīdinātu silikāta frakcijā iesaistītos metāliskos elementus. Taču, ja pietiek ar parauga ekstrakciju slāpekļskābē, tad šo pilnīgas mineralizācijas metodi labāk neizmantojot parauga mineralizācijai mikroviļņu iekārtā, jo tā bojā aprīkojumu un iekārtas[36].

**Paraugu mineralizācijas metožu salīdzinājums.** Izvēloties kādu no paraugu sagatavošanas analīzēm, ir jāņem vērā parauga matrica, iespējamie rezultātu ietekmējošie faktori, pieejamais parauga daudzums, reaģenti un laboratorijas iespējas. Iepriekš tika aprakstītas vairākas iespējamās planktona paraugu mineralizācijas metodes. Metožu trūkumi un priekšrocības ir apkopoti 1.3.tabulā.

1.3.tabula

### Paraugu mineralizācijas metožu salīdzinājums

	<b>Pilnā mineralizācija ar HF un HClO<sub>4</sub></b>	<b>Daļēja mineralizācija ar karaļūdeni</b>	<b>Daļēja mineralizācija ar ekstrakciju etiķskābē</b>	<b>Mineralizācija mikroviļņu iekārtā</b>
Mineralizācijas laiks	ilgi	vidēji	ilgi	ātri
Izmaksas	dārgi	vidēji	lēti	vidēji
Traucējošie faktori	HF atlikumi	nešķīstošie sāļi un minerāli	nešķīstošie minerāli	iesvara kontrole
Analīta zudumi	mazi	iespējami	iespējami	iespējami
Kaitējums veselībai	kaitīgs	kaitīgs	kaitīgs	mazāk kaitīgs
Iesvars	mazs	mazs	liels	jākontrolē
Sarežģītība	vidēji	zema	augsta	zema

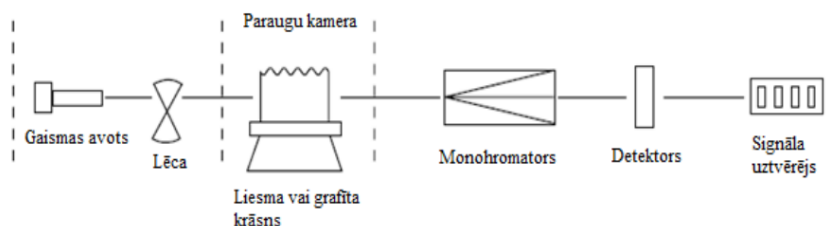
## 1.10. Analīžu metodes metālisko elementu kvantitatīvajai noteikšanai

Izvēloties analīzes metodi, ir jāizvērtē vairāki parametri, šajā darbā tie bija elementu koncentrāciju diapazons paraugos un iekārtu pieejamība. Zemāk tiks apskatītas un izvērtētas vairākas elementu analīžu metodes.

**Induktīvi saistītās plazmas masspektrometrija (ICP-MS).** Mūsdienās tiek uzskatīta par vienu no atzītākajām multielementu analīzes metodēm. Izmantojot ICP-MS, iegūtie rezultāti var būt ārkārtīgi precīzi. Pētāmā parauga šķīdumi tiek pārvērsti smalkā aerosola veida gāzē un tad ievadīti plazmā, kas ir veidota, sasaistot radio frekvences ģenerators enerģiju ar elektromagnētisko lauku[36]. Paraugā esošie joni ar masu spektrometru tiek sadalīti pēc to masas. Sašķirojot pēc to specifiskās masas, joni tiek virzīti uz detektoru, lai mērītu katru individuālo jonu radīto strāvas stiprumu, kurš ir proporcionāls jonu koncentrācijai paraugā. Signālu salīdzināšana, ar analizējamo paraugu un standartu nomērīto, kur ir zināma koncentrācija, ļauj kvantificēt analīta koncentrāciju[37]. Metode tiek lietota šķīdru un cietu paraugu analīzei, tā jutība ir  $8 \text{ ng} - 0,2 \mu\text{g L}^{-1}$  atkarībā no parauga dabas un nosakāmā elementa[38].

**Atomabsorbcijas spektrometrija (AAS) un atomfluorescences spektrometrija (AFS).** Līderpozīcijas metālisko elementu kvantitatīvajā noteikšanā ir iekarojusi AAS un AFS. Abām metodēm ir līdzīgi darbības principi, kas ir shematiski parādīti 1.12.attēlā. Atomabsorbcijas spektrometrijā lieto trīs atomizācijas tehnikas: liesmas, elektrotermiskā (grafīta krāsns) un auksto tvaiku ģenerācija. Darbā tika izmantotas visas trīs. Šīs atomizācijas tehnikas savā starpā atšķiras pēc matricas ietekmes uz absorbcijas signālu, noteikšanas jutības, nosakāmo elementu kopumu, nepieciešamā parauga tilpuma, analīzes laika, un mērījumu izmaksām[39].

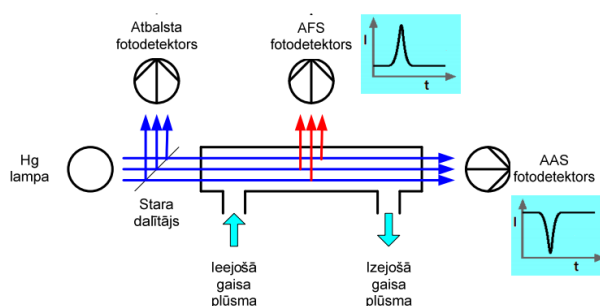
Izmantojot liesmas atomizatoru, analizējamo paraugu tajā ievada aerosola veidā. Analizējamo šķīdumu izsmidzina smidzinātājkamerā, kur tas pārvēršas par aerosolu. Detektors pārvērš analītiskā signāla starojumu elektriskā signālā, kuru saņem signāla uztvērējs[41].



1.12.att. Atomabsorbciometra darbības principa shematisks attēlojums[41]

Elektrotermālās atomabsorbcijas metode ir jutīgāka salīdzinājumā ar iepriekš aprakstīto liesmas atomabsorbcijas spektrometriju. Galvenā atšķirība ir iespējama kvantificēt metāliskos elementus zemākās koncentrācijās. Atomizācijas process notiek grafitā krāsnīnā (kivetē neliela izmēra pirografīta caurulītē). ETAA ir precīza metode elementu noteikšanai dažādos paraugos, tai skaitā arī bioloģiskos. Analīzes priekšrocības nepieciešams mazs parauga tilpums, parauga iesvars, bet trūkums ilgs analīzes laiks, dārgas pirografīta kivešu izmaksas un modifikatoru izmantošana[41].

Izšķir dažādus AAS un AFS paveidus, taču dzīvsudraba kvantitīvai noteikšanai visbiežāk tiek izmantota aukstā tvaika metodes: CVAAS (*Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry*) un CVAFS (*Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectrometry*). Tajās izmanto dzīvsudraba īpašību, proti, Hg ir salīdzinoši liels tvaika spiediens zemās temperatūrās, kas ļauj to tvaiku veidā istabas temperatūrā viegli ievadīt spektrometrā. Dzīvsudraba tvaiks gaismas caurlaidīgā kamerā sorbē gaismu, tādēļ kameras otrā galā var mērīt cauri izgājušā starojuma absorbciju (AAS), vai arī kameras sānos var mērīt kamerā esošā dzīvsudraba fluorescenci (AFS)[38].



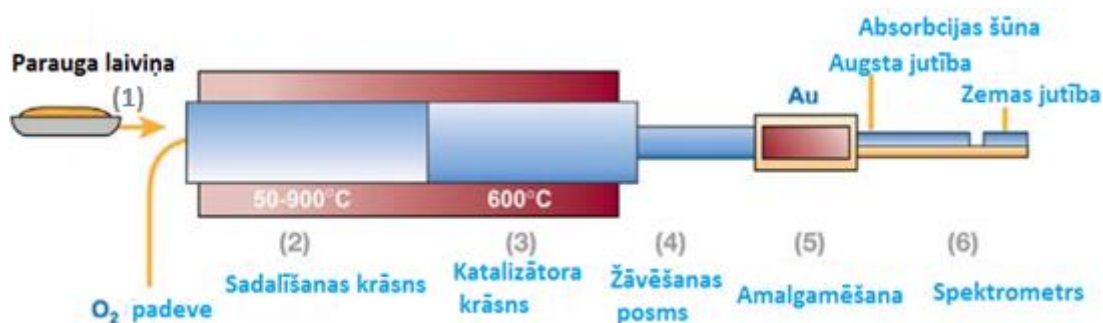
### 1.13.att. Atomabsorbcijas spektrometrijas un atomu fluorescences spektrometrijas mēriekārtu darbības shēma[38]

Galvenā problēma, AAS un AFS gadījumā, ir rezultātu atkarība no analīzes kamerā nokļūstošajiem traucējošajiem elementiem un savienojumiem.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  un virknei organisko molekulāro savienojumu ir izteiktas absorbcijas joslas dzīvsudraba joslu tuvumā, kas traucē AAS. AFS gadījumā to novērš dzīvsudraba fluorescences frekvences selektīvā rezonanse, taču šai metodei savukārt traucē  $\text{O}_2$  un  $\text{N}_2$  klātbūtne, kas slāpē fluorescenci. Lai šo problēmu risinātu, lieto zelta amalgamācijas metodi, vai alternatīvi (tikai AAS gadījumā) fona korekcijas metodi ar Zēmana efekta palīdzību[38]. Atomabsorbcijas metodes jutība ir  $\text{mg L}^{-1}$ . Jutības palielināšanai pielāgo gaismas caurlaidīgo dzīvsudraba tvaika kameru tā, lai gaismas stars veiktu garāku ceļu.

**Stripinga potenciometrija (SP).** Elektrometrijas paveids, kas savas augstās jutības dēļ mikroelementu analīzē spēj konkurēt ar jaunākajām analītiskajām metodēm. Šo metodi lielākoties lieto metālisko elementu noteikšanā. Stripinga potenciometrijas metodē precizitāti un pareizību ietekmē vairāki parametri: elektrolīzes laiks un potenciāls, šķīduma temperatūra, stripinga strāvas lielums un  $\text{Hg}^{2+}$  un analīta koncentrācija. Stripinga metodes sastāv no divām stadijām jonu koncentrēšana uz elektroda virsmas pie noteikta potenciāla un stripinga fāzes, kad sakoncentrētais nosakāmais elements tiek atbrīvots no elektroda virsmas šķīdumā. Šajā metodē kvalitatīvu rezultātu iegūšanā ir būtiska loma indikatorelektroda virsmai. Nekvalitatīva elektroda virsma var negatīvi ietekmēt analītisko signālu, tādējādi samazinot iegūto rezultātu precizitāti. Analīzes metode ir relatīvi laikietilpīga, kas tiek uzskatīts, kā metodes papildus trūkums. Par vēl vienu būtisku priekšrocību var uzskatīt metodes lētās ekspluatācijas izmaksas un iespējamo elementu ķīmisko specifiskāciju noteikšanu[36]. Noteikšanas robeža vairumam elementu ir  $\mu\text{g L}^{-1}$ , dažiem elementiem pat par divām kārtām zemāka.

**Atomu emisijas spektrometrija (AES).** Vēsturiski ir ļoti populāra ģeoķīmijā. Ar šo metodi tiek mērīta elementam atbilstošā starojuma spektra emisijas intensitāte. AES ir izstrādāta, aizstājot agrāk izmantoto liesmas vai elektriskā loka emisiju ar plazmas emisiju, kuru ierosina ar radiofrekvenci vai induktīvu saiti. Šīs metodes jutīguma sliekšnis elementu analīzei šķīdros paraugos ir  $\text{ng mL}^{-1}$ [38].

**Elementāranalizators Hydra IIC.** Analīze ir savādāka salīdzinājumā ar iepriekš pieminētajām dzīvsudraba analīzes metodēm. Šī iekārta ir pilnībā automatizēta, un ar to ir iespējams veikt analīzes cietiem un puscietiem paraugiem, bez iepriekšējas paraugu mineralizācijas. Metodes jutība ir līdz  $0,5 \text{ ng g}^{-1}$ . Tās pamatā ir parauga termiskā sadalīšana un dzīvsudraba amalgamēšana uz zelta caurules, pēc tam Hg tiek noteikts ar aukstā tvaika atomabsorbcijas spektrometriju. Attēlā zemāk ir parādīts parauga analīzes shēma un elementāranalizatora darbības princips[41].



1.14.att. Parauga analīzes shēma ar Hydra IIC [41]

Kontrolētā karsēšana ar skābekli piesātinātā sadalīšanas krāsnī ļauj atdalīt dzīvsudrabu no parauga. Otrajā posmā notiek parauga žāvēšana un izkarsēšana, paaugstinot temperatūru, notiek tā sadalīšanās. Trešajā posmā iesaistītās gāzes plūst cauri uzkarsētajam katalizatoram, kur tiek iegūts brīvs elementārais dzīvsudrabs, bet prom tiek aizvadīti halogēni, slāpekļa un sēra oksīdi. Nepieciešamais elementārais Hg<sup>0</sup> tvaiks tiek pārnestis cauri žāvēšanas posmam un amalgamējas un koncentrējas uz zelta virsmas. Tad amalgamēšanas kamera tiek strauji sakarsēta, dzīvsudrabs atbrīvojas un ar nesējgāzi nokļūst līdz absorbcijas šūnai, caur kuru iet gaismas stars no Hg lampas. Dzīvsudraba kvantitatīvās noteikšanas princips ir tāds pats kā AASCV gadījumā[42].

Metālisko elementu kvantitatīvai noteikšanai paraugos tika izmantotas četras instrumentālās analīžu metodes: Cu, Zn, Fe, Mn, Al planktonā un gliemenēs noteica ar AAS liesmas atomizāciju, Cd un Pb - ar AAS ETA, Hg planktonā noteica ar Hydra II<sub>c</sub>, Hg gliemenēs noteica ar CVAAS. Būtiskākās atšķirības starp Hydra II<sub>c</sub> un CVAAS ir paraugu sagatavošanā un analīzes laikā. Kā jau iepriekš tika pieminēts, analizējot ar Hydra II<sub>c</sub>, nav nepieciešama īpaša parauga mineralizēšana, viena parauga analīze ar Hydra II<sub>c</sub> ilgst vidēji no 10 līdz 15 min. Analizējot paraugus ar CVAAS, paraugi iepriekš ir jāmineralizē ar skābēm aptuveni 2 stundas, līdz ar to tiek patērēts ilgāks laiks parauga sagatavošanā savukārt pati analīze viena paraugam ilgst vidēji no 2 līdz 5 min.

## Instrumentālo analīžu metožu salīdzinājums metālisko elementu kvantitatīvai noteikšanai

Metode  Parametri	ICP-MS	AAS			AFS	SP	AES	Hydra II <sub>c</sub>
		Elektro- termālā	Liesmas	Aukstā tvaika				
Multielementu analīzes metode	✓					✓	✓	
Paraugu sagraujoša metode	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Paraugu sagatavošanas nepieciešamība	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Noteikšanas robeža	ng L <sup>-1</sup>	μg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	μg L <sup>-1</sup>	μg L <sup>-1</sup>	μg L <sup>-1</sup>	μg L <sup>-1</sup>	ng g <sup>-1</sup>
Analīzes laiks, min paraugam	<15	2	<5	<1	10	<5	10	<15 min

## 2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

### 2.1. Izmantotās vielas, trauki un aparatūra

#### Izmantotās vielas, vielu standartšķidumi un references standarti:

- Koncentrēta slāpekļskābe  $\text{HNO}_3$  Roth, Rotipuran Supra 69 %, īpaši tīra,  $\text{Pb} \leq 0,1$  ppb,  $\text{Cd} \leq 0,5$  ppb,  $\text{Fe} \leq 1$  ppb,  $\text{Cu} \leq 0,5$  ppb,  $\text{Hg} \leq 0,1$  ppb,  $\text{Zn} \leq 0,5$  ppb,  $\text{Mn} \leq 0,1$  ppb,  $\text{Cr} \leq 1$  ppb;
- Koncentrēta sērskābe  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Roth, Rotipuran 95 – 98 %, p.a.ISO, īpaši attīrīta Hg analīzēm,  $\text{Hg} \leq 0,005$  ppm;
- Ūdeņraža peroksīds  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% Trace SELECT, for trace analysis,  $\text{Cd} \leq 0,5$  ppb,  $\text{Cr} \leq 0,5$  ppb,  $\text{Cu} \leq 0,5$  ppb,  $\text{Fe} \leq 5$  ppb,  $\text{Zn} \leq 1$  ppb;
- Milli-Q<sup>®</sup> 1.klases tīrības ūdens, ar elektrovadītspēju 18 M $\Omega$  pie 25 °C;
- $\text{KMnO}_4$ , Sigma-Aldrich >99,0%, puriss p.a., ACS reagent, īpaši attīrīts Hg analīzēm,  $\text{Hg} \leq 50$  ppb, izmantots 5% ūdens šķīduma gatavošanai;
- $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , Sigma-Aldrich 99,0 – 101,0%, puriss p.a., ACS reagent, izmantots 5% ūdens šķīduma gatavošanai;
- $\text{NH}_2\text{OH} \times \text{HCl}$ , PanReach ApliChem 99,5%, ACS, ISO, īpaši attīrīts Hg analīzēm,  $\text{Hg} \geq 10$  ppb, izmantots 12% šķīduma gatavošanai;
- $\text{NaCl}$ , Sigma-Aldrich 99,0 – 101,0%, puriss p.a, ACS reagent, izmantots 12% ūdens šķīduma gatavošanai;
- Zn standartšķīdums, 2 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  šķīdumā, izsekojamība līdz NIST standartam;
- Cu standartšķīdums, 2 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  šķīdumā, izsekojamība līdz NIST standartam;
- Cd standartšķīdums, 2 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  šķīdumā, izsekojamība līdz NIST standartam;
- Pb standartšķīdums, 2 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  šķīdumā, izsekojamība līdz NIST standartam;
- Fe standartšķīdums, 2 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  šķīdumā, izsekojamība līdz NIST standartam;
- Al standartšķīdums, 2 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  šķīdumā, izsekojamība līdz NIST standartam;
- Mn standartšķīdums, 2 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  šķīdumā, izsekojamība līdz NIST standartam;
- Hg standartšķīdums, 2 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  šķīdumā, izsekojamība līdz NIST standartam;
- Cr standartšķīdums, 2 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  šķīdumā, izsekojamība līdz NIST standartam;

**Darbā kalibrēšanas grafiku konstruēšanai izmantoto izejas standartšķīdumu  
parametri**

Elements	Koncentrācija mg L <sup>-1</sup>	Ražotājs	Nosaukums	Derīguma termiņš
Zn	1000,3±3,0	ROTH	ROTI STAR	12.2016.
Cu	999,8±3,2			02.2017.
Pb	1001,6±6,1			04.2017.
Cd	1000,6±2,5			01.2017.
Cr (III)	1004,8±3,2			02.2017.
Fe	1000,7±4,1			03.2017.
Mn	997,3±4,9			03.2017.
Al	999,1 ±4,2			04.2017.
Hg	999±7	Merck	Certipur	11.2016.

- References materiāls Nr.414 mikroelementu analīzei planktonā ID Nr.0226, ražotājs B.C.R. Insitute for Reference Materials and Measurements, JRC, EC;
- References materiāls Nr.060 mikroelementi ūdens augos (*Lagorosiphon major*) ID Nr. 0971, ražotājs B.C.R. Insitute for Reference Materials and Measurements, JRC, EC;
- Gliemeņu *mytilus edulis* audu paraugs, liofilizēts, ERM-CE278k Sert. Nr. 265-267. Raž. EC JRC IRMM, Geel, Beļģija;
- Laboratorijas iekšējais standarts LIS MB1, 5 gadu periodā vāktu gliemeņu integrētais paraugs ar statistiski uzkrātiem mērījumu rezultātiem;
- QUASIMEME starplaboratoriju testēšanas paraugs BT12014/1/1 ar zināmām references vērtībām.

**Izmantotie trauki un materiāli:**

- Polietilēna, polipropilēna plastmasas traučiņi, pincete, karote;
- Polietilēna plastmasas 250 mL pudeles;
- Attīrītas polipropilēna mēģenes 10 – 50 mL;
- A klases YAMAICHI pipetes (1±0,006; 2±0,006; 5±0,010; 10±0,020 mL);
- A klases 100 mL ±0,1 mL un 10 mL ± 0,02 mL BRAND mērkolbas;
- Teflona® vārglāzes 50 mL;
- Borstikla Elenmeijera kolbas 300 mL;
- Skalpeļi no nerūsējošā tērauda;
- Dozatori Brand Dispensette 10 mL + 0,2 mL;
- Soļa pipetori Brand HandyStep ar uzgaļiem 12,5 mL un 50 mL;

- Ahāta piesta.

#### **Izmantotā aparatūra un paraugu sagatavošanas iekārtas:**

- VARIAN Spectra AA 880:
  - gaiss/acetilēns, Cu  $\lambda=324$  nm ( $c=1,5$  mg L<sup>-1</sup> A=0,2), Zn  $\lambda=213,9$  nm ( $c=0,3$  mg L<sup>-1</sup> A=0,2), Fe  $\lambda=248$  nm, Mn  $\lambda=279$ , Pb  $\lambda=217$  vai 283 nm, Cd  $\lambda=229$  nm, attiecīgā elementa dobā katoda lampa,
  - N<sub>2</sub>O/acetilēns, Al  $\lambda=309$  nm,
  - dzīvsudraba analīžu bloks VGA 77, nesējgāze N<sub>2</sub>, Hg  $\lambda=253,7$  nm
- VARIAN Spectra AA 880Z aprīkots ar elektrotermālo atomizatoru Pb  $\lambda=217$  vai 283 nm, Cd  $\lambda=229$  nm;
- Analītiskie svāri SARTORIUS MICRO PRO 11 ULTRA PRECISION, Vācija, kapacitāte 2g, Precizitāte: 0 – 0,5 g  $\pm 0,001$  mg; 0,5 - 1 g  $\pm 0,002$  mg, 1 - 2 g  $\pm 0,005$  mg;
- Analītiskie svāri ABT 120-5DM, KERN (kapacitāte 120g, minimālais 1 mg  $\pm 0,1$  mg vai 1  $\pm 0,01$  mg, atkarībā no ieregulētā zīmju skaita);
- dzīvsudraba elementāranalizators, Teledyne Leeman Labs Hydra II<sub>C</sub> Mercury analyzer, O<sub>2</sub> – parauga sadedzināšanās gāze, instrumentu tīrības;
- CEM mikroviļņu mineralizācijas iekārta MARS 5 ar teflona reakcijas bumbām (180°C, 1200 W);
- LYOVAC GT 2E liofilizators, maksimālā kapacitāte 5 kg ledus;
- Saldētava Hansa  $-18 \pm 2^\circ\text{C}$ ;
- Elektriskā plītiņa CIMAREC 3 (diapazons 5 – 500°C, solis 50°C);
- ūdens vanna Julabo SW22 +20 °C to +99 °C;
- Nažu dzirnavas IKA A11 Basic, ātrums 25000RPM;

#### ***Paraugu ņemšanas aprīkojums***

- Zooplanktona tīkls WP2, izgatavots no neilona, ar acu izmēru 100  $\mu\text{m}$ , tīkla garums 2,5 m, atvēruma diametrs 0,57 m;
- Zooplanktona siets, izgatavots no neilona, ar acu izmēru 100  $\mu\text{m}$ ;
- Van Vīna (*Van Veen*) kauss;
- Tērauda siets ar acu izmēru 8 mm.

## 2.2. Planktona paraugu ņemšana, apstrāde, mineralizācija un ķīmiskās analīzes

### *Planktona parauga ņemšana*

Planktona ņemšana notika no 2015. gada 6. maija līdz 11. maijam ar NBS JS kuģi „Varonis” un no 5. augusta līdz 9. augustam ar Tallinas Tehniskās Universitātes (Igaunija) zinātnisko kuģi „Salme” Baltijas jūrā. Paraugu ņemšanā augustā piedalījās pati, guvu vērtīgu pieredzi par darbu uz neliela zinātniska kuģa klāja dažādos laika apstākļos, par dažādām paraugu ņemšanas un kvantitatīvās noteikšanas metodēm. Skatīt 2.1.attēls.



**2.1.att. Bilde pēc paraugu ņemšanas reisa augustā pie Tallinas Tehniskās Universitātes (Igaunija) zinātniskā kuģa „Salme” Virtsu ostā (foto autors: M.Mazmačs, LHEI)**

Paraugi no kuģa klāja tika ņemti ar 100  $\mu\text{m}$  zooplanktona tīklu stacijās gar jūras piekrasti 0 – 10 m dziļumā, bet atklātās jūras stacijās paraugi tika ņemti 0 – 20 m dziļumā. 1.pielikumā parādīta paraugu ņemšanas karte. Lai kvantitatīvajām analīzēm iegūtu pietiekamu paraugu apjomu, no katras stacijas paraugu atkārtoti ņēma vismaz 4 reizes (dažās stacijās 7 reizes) un integrēja vienā paraugā. Ar nožēlu jāsaaka, ka dažās stacijās Baltijas jūras piekrastē iepretim Pāvilstai un Jūrkalnei planktonu veidoja ļoti mazas fitoplanktona šūnas, ka ar standarta aprīkojumu neizdevās savākt tādu parauga apjomu, lai nepieciešamības gadījumā varētu analīzes atkārtot. Paraugi tika salieti ar skābi attīrītās polietilēna pudelītēs un uzreiz sasaldēti  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tādā sasaldētā formā paraugi tika glabāti un nogādāti līdz turpmākajām manipulācijām LHEI laboratorijā.



**2.2.att. Atkausētie un filtrēšanai caur 100  $\mu$ m sietu sagatavotie planktona paraugi polietilēna pudelēs. Uz katras pudeles norādīts stacijas kods un parauga ņemšanas datums (autores foto)**

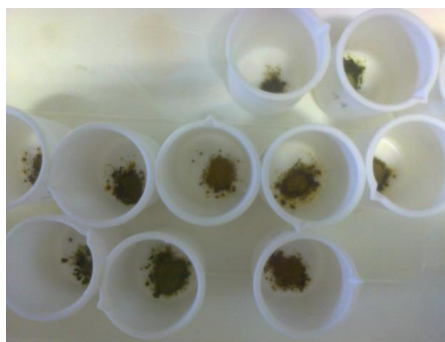
### ***Planktona sagatavošana ķīmiskajām analīzēm***

Visa darba gaitā tika izmantoti cimdi un plastmasas trauki (karotes, pincetes un trauciņi), lai izvairītos no parauga piesārņošanas. Tā kā sasaldētie planktona paraugi saturēja pārāk lielu jūras ūdens daudzumu, kas varētu traucēt turpmākajām analīzēm sāļu matricas efektu dēļ, tādēļ paraugi tika 12 stundās atkausēti un uzreiz filtrēti caur 100  $\mu$ m zooplanktona tīklu, lai būtiski samazinātu jūras ūdens saturu paraugā, pēc tam uz sieta palikušo paraugu atkal sasaldēja, lai varētu to izžāvēt, izsaldējot vakuumā LYOVAC GT 2E liofizātorā līdz nemainīgai sausai masai, vismaz 2 diennaktis un ilgāk.



**2.3. att. Pavasara planktona paraugs no 167.stacijas Rīgas līcī pēc žāvēšanas, izsaldējot (autores foto)**

Pēc tam, lai sasniegtu vēlamu parauga homogenitāti, tas tika saberzts viendabīgā masā ar ahāta pietas palīdzību. Tam sekoja parauga sasvēršana teflona vārglāzēs, lai varētu veikt mineralizāciju ar skābēm. Paralēli paraugiem tika iesvērti divi references standarti mikroelementu analīzei planktonā un ūdensaugos. Daļu sausā parauga izmantoja Hg satura noteikšanai ar Hg elementāranalizatoru Hydra II<sub>c</sub>, tā darbības princips tika aprakstīts 1.10. nodaļā.



2.4.att. Homogenizēti un ar precīzu iesvaru (aptuveni 0,07 g) nosvērti planktona paraugi teflona vārglāzēs pirms mineralizācijas (autores foto)

#### ***Mineralizācija metālisko elementu koncentrāciju noteikšanai***

Sasvērtajiem planktona paraugiem teflona vārglāzēs sākumā pievienoja 5 mL konc.  $\text{HNO}_3$  un karsēja gandrīz līdz sausam atlikumam, tad pievienoja 4 mL 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ , un karsēja līdz paraugi tika pietiekoši sakoncentrēti līdz mitriem sāļiem. Teflona vārglāžu sienīņas noskaloja ar 5 mL 10 %  $\text{HNO}_3$ , šo paraugu šķīdumus turpināja karsēt un ietvaicēt aptuveni līdz 0,5 mL. Iegūtos šķīdumus kvantitatīvi pārnesa 10 mL mērkolbā (teflona vārglāzi vismaz divas reizes izskalojot ar slāpekļskābes šķīdumu), parauga šķīdumu filtrēja caur bezpelnu filtru, kurš iepriekš bija skalots ar 10 %  $\text{HNO}_3$  šķīdumu, un atšķaidīja līdz atzīmei ar 10 %  $\text{HNO}_3$ . Pēc filtrēšanas uz filtriem palika baltas nogulsnes, iespējams tie bija alumosilikāti, kuri neizgāja caur zooplanktona tīklu, jo tik smalkas daļiņas mēdz pielipt pie lielākām daļiņām. Vienlaicīgi kopā ar paraugiem tika mineralizēti arī „tukšie” paraugi, reaģentu fona noteikšanai. 2.5. attēlā parādīti planktona paraugi pēc mineralizācijas ar skābēm, kas nav pilnā mineralizācija.

Kā jau iepriekš tika pieminēts, izmantojot elementāranalizatoru Hydra II<sub>c</sub> dzīvsudraba analīzes metodi, paraugs pirms analīzes nebija jāmineralizē, vienīgi tam bija jābūt izžāvētam, jo Hg satura aprēķini jāveic uz parauga sauso masu. Tādēļ planktona paraugi netika mineralizēti vai ķīmiski apstrādāti pirms dzīvsudraba kvantitatīvās noteikšanas.



**2.5.att. Planktona paraugu šķīdumi, kuri sagatavoti metālisko elementu noteikšanai ar AAS (autores foto)**

***Elementu kvantitatīvā noteikšanas analīze pavasara un vasaras reisā ievāktajos planktona paraugos***

Al, Fe, Mn, Cr, Cu un Zn kvantitatīvo noteikšanu veica ar VARIAN Spectra AA880 atomabsorbcijas spektrometru, izmantojot liesmas atomizāciju (US EPA 7000B), bet Cd un Pb kvantitatīvo noteikšanu veica ar VARIAN Spectra AA880Z atomabsorbcijas spektrometru, izmantojot elektrotermālo atomizāciju (US EPA 7010). Hg noteikšanu veica ar Teledyne Leeman Labs Hg analizatoru Hydra IIc saskaņā ar US EPA 7473 metodi.

Pavasara reisa rezultāti ir apkopoti 2.1.tabulā, vasaras reisa rezultāti apkopoti 2.2.tabulā. Rezultātu grafiskā apstrāde ir veikta izmantojot lietojumprogrammu ODV (Ocean Data View), kuru apguvu šogad, lai varētu uzskatāmi attēlot metālisko elementu telpisko sadalījumu Rīgas līcī un Baltijas jūras piekrastē[43].

## Elementu saturs pavasara reisā ievāktajos planktona paraugos

Stacijas kods	Zn mg g <sup>-1</sup>	Cu mg g <sup>-1</sup>	Pb µg g <sup>-1</sup>	Cd µg g <sup>-1</sup>	Fe mg g <sup>-1</sup>	Mn mg g <sup>-1</sup>	Al mg g <sup>-1</sup>	Cr µg g <sup>-1</sup>	Hg µg kg <sup>-1</sup>
111	0,55	0,055	16,7	1,31	1,59	<0,33	0,40	3,08	71
UZ	0,82	0,178	25,4	0,78	5,12	<0,33	1,06	6,42	963
JM	0,49	0,076	7,5	0,35	0,73	<0,33	0,61	4,37	48
174	0,44	0,133	13,0	0,77	0,69	<0,33	0,79	5,43	86
107	0,36	0,101	3,7	1,71	0,34	<0,33	0,31	1,57	32
163	0,27	0,031	12,9	0,63	1,90	<0,33	0,85	2,52	54
173	0,39	0,094	11,3	1,17	1,54	<0,33	0,50	3,49	47
120	0,97	0,041	16,7	1,25	1,75	<0,33	0,28	1,57	146
167	0,24	0,017	7,1	0,61	1,61	<0,33	0,64	2,57	125
119	0,50	0,064	2,5	1,36	0,87	<0,33	0,34	1,46	124
165	0,22	0,032	5,2	0,85	2,01	0,36	0,74	3,76	144
172	0,30	0,021	8,6	1,11	1,07	<0,33	0,41	4,88	105
102A	0,36	0,024	5,7	1,41	0,83	<0,33	0,36	2,82	120
170	0,30	0,026	5,0	0,80	1,96	<0,33	0,67	4,54	116
PV	5,79	0,629	122,0	0,63	29,37	<0,33	2,10	21,44	794
OV	0,65	0,142	42,6	0,49	5,62	<0,33	0,96	5,26	222
VE	0,65	0,063	25,0	<0,26	5,36	<0,33	0,98	4,89	100
JK	0,29	0,054	13,2	<0,26	2,76	<0,33	0,82	4,43	69
LI	0,52	0,071	54,1	0,38	5,11	<0,33	1,18	14,69	187
158	0,18	0,010	1,7	0,96	0,52	<0,33	0,51	1,49	118
160	0,34	0,031	20,4	1,22	1,10	<0,33	0,59	1,65	127
114A	0,23	0,042	7,0	1,11	0,80	<0,33	0,62	2,00	76
NI	0,18	0,034	8,5	0,56	0,93	<0,33	0,27	2,73	119
168	0,34	0,019	6,6	1,15	1,09	<0,33	0,27	1,79	117
161	0,30	0,030	6,8	1,12	1,20	<0,33	0,52	2,44	116
135	0,21	0,027	3,4	1,45	0,33	<0,33	0,21	1,32	113
142	0,21	0,018	6,6	1,49	0,40	<0,33	0,21	2,03	99
103	0,57	0,054	12,3	1,25	1,55	<0,33	0,24	2,11	121
162	0,15	0,037	40,3	0,74	0,84	<0,33	0,45	1,97	125
121	0,33	0,014	2,5	1,87	0,42	<0,33	0,21	1,84	106
137A	0,20	0,016	2,9	1,87	0,29	<0,33	0,23	5,60	112
PA	0,15	0,020	22,9	0,35	0,78	<0,33	0,37	2,91	118
121A	0,22	0,033	9,1	1,59	0,34	<0,33	0,22	2,60	111
IR	0,51	0,139	26,5	0,48	3,30	<0,33	0,73	5,04	124
101A	0,29	0,026	8,8	0,98	1,71	<0,33	0,56	2,85	106

## Elementu saturs vasaras reisā ievāktajos planktona paraugos

Stacijas kods	Zn mg g <sup>-1</sup>	Cu mg g <sup>-1</sup>	Pb µg g <sup>-1</sup>	Cd µg g <sup>-1</sup>	Fe mg g <sup>-1</sup>	Mn mg g <sup>-1</sup>	Hg µg kg <sup>-1</sup>
111	0,08	<0,012	1,7	2,08	0,50	<0,33	11,8
UZ	0,32	0,037	13,9	1,22	1,56	<0,33	<1,0
JM	0,24	0,028	8,2	0,93	3,76	<0,33	<1,0
174	0,14	0,014	4,7	2,14	1,16	<0,33	46,8
107	0,08	0,024	6,6	1,30	2,55	0,55	11,1
163	0,07	<0,012	3,9	1,85	1,03	<0,33	4,1
173	0,06	<0,012	2,6	0,99	0,38	<0,33	11,5
120	0,09	<0,012	0,7	3,45	0,41	<0,33	29,1
167	0,06	<0,012	1,6	0,85	0,62	<0,33	3,0
119	0,09	<0,012	1,2	4,63	0,41	<0,33	52,4
165	0,01	0,014	1,9	1,84	1,21	<0,33	40,9
172	0,08	<0,012	1,0	1,09	0,49	<0,33	14,5
102A	0,09	0,014	2,5	2,73	0,46	<0,33	39,0
170	0,06	<0,012	0,6	1,05	0,28	<0,33	9,4
PV	0,28	0,016	7,7	1,59	1,14	<0,33	159,8
OV	0,25	0,019	4,2	1,21	2,92	<0,33	<1,0
VE	0,32	0,028	5,7	1,44	3,51	<0,33	<1,0
JK	0,25	0,022	3,6	1,07	1,21	<0,33	-
LI	0,18	0,021	5,0	0,85	3,32	<0,33	<1,0
158	0,08	0,017	2,8	1,25	1,28	<0,33	2,5
160	0,08	0,021	8,6	0,86	1,03	<0,33	6,9
114A	0,01	0,012	1,8	1,97	1,27	<0,33	5,9
NI	0,13	0,018	3,1	0,73	2,27	<0,33	<1,0
168	0,07	<0,012	1,0	0,99	0,51	<0,33	11,7
161	0,08	0,018	1,2	1,35	0,67	<0,33	54,0
135	0,09	<0,012	0,9	3,53	0,40	<0,33	21,4
142	0,10	<0,012	1,1	4,13	0,47	<0,33	30,9
103	0,12	<0,012	1,1	3,00	0,44	<0,33	44,8
162	0,09	0,012	4,0	1,43	0,49	<0,33	20,5
121	0,06	<0,012	3,3	0,84	1,54	1,67	1,6
137A	0,08	<0,012	1,1	3,25	0,83	<0,33	29,0
PA	0,14	0,021	2,9	0,90	2,28	<0,33	2,2
121A	0,04	<0,012	1,4	1,20	0,55	<0,33	5,7
IR	0,17	0,025	4,1	1,22	3,51	<0,33	3,5
101A	0,08	<0,012	1,6	1,71	1,27	<0,33	3,8

### 2.3. Gliemeņu paraugu ņemšana, apstrāde, mineralizācija un ķīmiskās analīzes

#### *Gliemeņu paraugu ievākšana*

Plakangliemeņu (*Macoma Baltica*) paraugus vāca augustā, tai pašā paraugu ņemšanas reizē, kad tika vākti planktona paraugi (aprakstīts iepriekš). Tie tika vākti konkrētās stacijās aptuveni 20 – 30 m dziļumā ar Van Vīna (*Van Veen*) kausu. Tā kā plakangliemenes dzīvo ierušinājušās jūras nogulumos, tad ar kausu iegūto grunti skaloja caur nerūsējošā tērauda sietu ar acu izmēru 8 mm. Ēdamgliemenes (*Mytilus trossulus*) nirēji no akmeņainā substrāta, nokasot ar nazi, ievāca Papes un Jūrkalnes apkaimē. Iegūtās gliemenes diennakti uzglabāja tumšā un vēsā vietā iemērkta jūras ūdenī polipropilēna traukos, lai gliemeņu barības trakts atbrīvotos no cietajām sedimentu daļiņām, tādā veidā novēršot paraugu nehomogenitāti un piesārņojumu ar citu matricu. Plakangliemenes tika sašķirotas pēc to garumiem. Ir zināms, ka gliemeņu čaulas garums atspoguļo gliemeņu vecumu jo garāka čaula, jo vecāka gliemene:

- 10-15 mm – jaunākā paaudze;
- 16-18 mm – vidējā paaudze;
- >18 – vecākā paaudze.

Ēdamgliemenes netika šķirotas pēc izmēriem.

#### *Gliemeņu sagatavošana ķīmiskajām analīzēm*

Analīzei no gliemeņu čaulas ar nerūsējošā tērauda skalpeli izņēma mīkstos audus. Mīksto audu paraugā apvienoja vienas stacijas attiecīgās izmēra grupas gliemenes. Paraugus uzreiz sasaldēja un uzglabāja saldētavā -18 °C līdz pat žāvēšanai, izsaldējot vakuumā. Mīkstā daļa tika izsaldēta liofizātorā līdz nemainīgi sausai masai, vismaz 3 diennaktis un ilgāk. Tad sauso paraugu sasmalcināja nažu dzirnavās līdz homogēnam pulverim.

#### *Gliemeņu mineralizācija dzīvsudraba koncentrācijas noteikšanai*

Koniskajā kolbā uz analītiskajiem svāriem iesvēra sausu paraugu (0,5 – 0,7 g), pievienoja 4 mL konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> un 1 mL HNO<sub>3</sub>. Atstāja uz nakti istabas temperatūrā, lai paraugs pilnībā izšķīst. Nākamajā dienā pievieno 8 mL 5 % K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> un 15 mL 5 % KMnO<sub>4</sub> (ja šķīdums nenokrāsojās vai atkrāsojās, tad pievienoja vēl 5 mL KMnO<sub>4</sub>), karsēja aptuveni 60°C 90 min. Pēc karsēšanas paraugs tika atdzesēts un permanganāta atlikumu reducēja ar 2 mL 12 % NH<sub>2</sub>OH un NaCl šķīdumu (ja šķīdums neatkrāsojās, pievienoja vēl maisījumu). Atšķaidīja līdz 100 mL. Analizēja ar CVAAS N<sub>2</sub> plūsmā, parauga šķīdumu reducējot ar 10 % SnCl<sub>2</sub> skābā vidē. References standarta paraugs un „tukšais” paraugs tika analizēti pēc tās pašas metodes.

### ***Gliemeņu mineralizācija Cu, Cd, Pb un Zn elementu koncentrāciju noteikšanai***

Paraugu mineralizācija šo elementu koncentrāciju noteikšanai tika veikta, izmantojot CEM Mars 5 mikroviļņu iekārtu. Nosvērtus paraugus (0,5 g), pārvietoja mikroviļņiem atbilstošos teflona traukos, kur sākumā pievienoja koncentrētu HNO<sub>3</sub>, minerālizēja iekārtā un pēc mineralizācijas mikroviļņu iekārtā, kad paraugs bija atdzisis, pievienoja 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> līdz pilnīgai oksidācijai. Uzreiz pēc mineralizācijas paraugus atstāja atdzist aptuveni uz 1,5 h velkmē līdz vairs neizdalījās slāpekļa oksīdi. References standarta paraugs un „tukšais” paraugs tika mineralizēti pēc tās pašas metodes.

### ***Elementu kvantitatīvā noteikšana vasaras reisā ievāktajos gliemeņu paraugos***

Cu un Zn kvantitatīvo noteikšanu veica ar VARIAN Spectra AA880 atomabsorbcijas spektrometru, izmantojot liesmas atomizāciju (US EPA 7000B), bet Hg analīzei (US EPA 245.6) šim spektrometram pievienoja aukstā tvaika ģeneratora bloku VGA 77, un gaismas stara ceļā novietoja kvarca stikla cauruli, caur kuru plūda Hg tvaiks. Cd un Pb kvantitatīvo noteikšanu veica ar VARIAN Spectra AA880Z atomabsorbcijas spektrometru, izmantojot elektrotermālo atomizāciju (US EPA 7010). Iegūtos rezultātus skat.3.pielikumā.

## **2.4. Metožu paplašināto kļūdu aprēķins**

Lai pārlicinātos par iegūto rezultātu ticamību tika aprēķinātas metožu paplašinātās nenotektības, izmantojot iegūtos kalibrēšanas grafikus katram elementam, svēršanas un atšķaidīšanas kļūdas. Aprēķinu vispārināto gaitu un izmantotās formulas skatiet 2.6.attēlā zemāk[44].

Mērtrauku standartnenoteiktības noteikšana	$u(V_{1L}) = \sqrt{\left(\frac{V \times \Delta_K}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{V \times \Delta_{\bar{u}d}}{\sqrt{3}}\right)^2}$
Svēršanas standartnenoteiktības noteikšana	$u(m) = \sqrt{\left(\frac{m \times \Delta_m}{\sqrt{6}}\right)^2 + u(sv)^2}$
Mērījumu standartnenoteiktības noteikšana	$u(c_0) = t_{f;\alpha} \times \frac{\sqrt{S}}{b} \times \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{X}_{vid})^2}{S_{xx}}}$
Kombinētā relatīvā standartnenoteiktība	$\frac{u_c(r)}{r} = \sqrt{\left(\frac{u(V_L)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(c_0)}{c_0}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2}$
Pēc kalibrēšanas grafika apakšējās noteikšanas robežas noteikšana	$\text{LoD} = \text{ARN} \times V/m$
Apakšējās noteikšanas robežas (LoD) un apakšējās kvantificēšanas robežas (LoQ) noteikšana	$\text{LoQ} = \text{LoD} \times 10/3$

**2.6.att. Metožu paplašināto kļūdu aprēķina vispārinātā gaita**

Elementu paplašinātās nenoteiktības, LoD un LoQ, kā arī elementu kalibrēšanas grafikus skatīt 4.pielikumā.

### 3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

#### 3.1. Iekšējā kvalitātes kontrole pēc Z kritērija

Iekšējās kvalitātes kontroles nodrošināšanai tika salīdzinātas iegūtās references paraugu vērtības un sertificētās vērtības saskaņā ar starptautisko organizāciju QUASIMEME (*Quality Assurance of Information for Marine Environmental Monitoring in Europe*). Rezultāti izvērtēti pēc Z kritērija (3.1.), kuru iesaka lietot QUASIMEME. Šī organizācija veic neatkarīgu testēšanas kvalitātes uzraudzību rutīnas laboratorijās, piedāvājot dažādu valstu jūras pētniecības laboratorijām iesaistīties starplaboratoriju testēšanas pasākumos.

$$Z = \frac{c_x - c_R}{c_R} \cdot \frac{100}{12,5}, \quad (3.1)$$

kur 12,5 – noteiktā pieļaujamā kļūda saskaņā ar QUASIMEME, %;

$c_x$  – eksperimentāli noteiktais elementa saturs references paraugā,  $\text{mg g}^{-1}$ ;

$c_R$  – sertifikātā noteiktais elementa saturs references paraugā,  $\text{mg g}^{-1}$ .

Rezultāti tiek uzskatīti par ticamiem, ja  $Z \leq \pm 2$ .

3.1.tabula

Planktona un ūdens augu references paraugu sertificētās un iegūtās vērtības

References parauga Nr.	Patiesā sertificētā vērtība, $\text{mg g}^{-1}$	Iegūtā vērtība, $\text{mg g}^{-1}$ (pavasaris)	Iegūtā vērtība, $\text{mg g}^{-1}$ (vasara)	$Z_p$	$Z_v$	
414	<b>Cu</b>	0,0295±0,0013	0,024	0,035	-1,5	-1,5
	<b>Zn</b>	0,11±0,03	0,089	0,091	-1,6	-1,5
	<b>Cd</b>	0,383±0,014	0,333	0,314	-1,2	-1,4
	<b>Pb</b>	3,97±0,19	3,70	3,20	-0,5	-1,6
	<b>Mn</b>	0,299±0,013	0,245	0,235	-1,4	-1,7
	<b>Hg</b>	0,276±0,018	0,274	0,264	-0,1	-0,6
60	<b>Cu</b>	0,051±0,019	0,040	0,041	-1,7	-1,5
	<b>Zn</b>	0,313±0,008	0,243	0,233	-1,8	-1,5
	<b>Cd</b>	2,20±0,01	1,678	1,76	-1,8	-1,6
	<b>Pb</b>	64±4	50	51	-1,7	-1,6
	<b>Mn</b>	1,18±0,06	0,98	1,136	-1,3	-0,3
	<b>Hg</b>	0,34±0,04	0,38	0,34	+0,1	-0,04

Mērījumi ir uzskatāmi par ticamiem, jo iekļaujas noteiktajā robežā. Ar Hydra II<sub>c</sub> metodi noteiktās Hg vērtības abos references paraugos ir tuvas sertificētajām vērtībām, ko norāda Z kritērijs, tas pierāda, ka Hydra II<sub>c</sub> metode darbojas labi. Spriežot pēc tā, ka visi rezultāti ir negatīvi, mineralizācijas laikā notiek analīta zudumi. Izmantotajā skābju daļējā mineralizācijā un vairākkārtējas parauga pārneses, kas var būt par galveno iemeslu analīta zudumam. Šo apstākli varētu labot, ja mineralizāciju veiktu mikroviļņos, kur ir mazāk posmu ar parauga pārnesi.

3.2.tabula

### Gliemeņu references paraugu sertificētās un iegūtās vērtības

References parauga Nr.		Sertificētā vērtība, mg kg <sup>-1</sup>	Iegūtā vērtība, mg kg <sup>-1</sup>	Z
BT12014/1/1	Zn	108,0	107,6	-0,03
	Cu	6,2	6,2	-0,05
	Pb	774	768	-0,07
	Cd	460	427	-0,57
LIS MB1	Zn	534±28	578	-0,66
	Cu	78,5±2,2	84,1	+0,55
	Pb	956±143	1113	+1,31
	Cd	828±67	741	-0,84
BCR278K	Hg	71±9 µg kg <sup>-1</sup>	81 µg kg <sup>-1</sup>	+1,13

Mērījumi ir uzskatāmi par ticamiem un precīziem, jo iekļaujas noteiktajā robežā. Salīdzinājumā ar planktonu references paraugu iegūtajiem rezultātiem pēc Z kritērija gliemeņu references paraugu rezultāti ir krietni labāki, vienīgi references paraugam LIS MB1 svina rezultāts ir sliktāks, bet tas iekļaujas standarta plašajā standartnovirzē. Galvenā atšķirība starp abām analīzēm ir mineralizācijas veids, planktona paraugi tika mineralizēti ar skābēm tikai karsējot vaļējos traukos, savukārt gliemeņu paraugi ar mikroviļņiem. Pēc rezultātiem var secināt, ka mineralizācijas veidam ir samērā liela ietekme uz rezultātu.

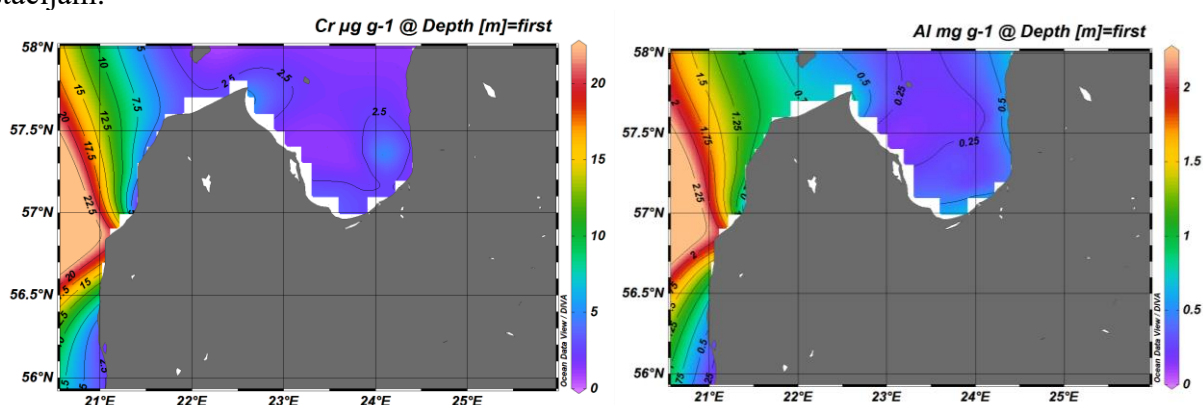
### 3.2. Elementu saturu salīdzinājums starp vasaras un pavasara reisiem

Darbā tika analizēti planktona paraugi no 35 stacijām, kas bija ievākti gan pavasara reisā, gan vasaras, kas kopumā sanāk 70 planktona paraugi. Gliemeņu paraugi bija ievākti vasaras reisā no 6 stacijām. Intensīvs darbs laboratorijā tika aizsākts 2015. gada aprīļa sākumā un pabeigts 2015. gada oktobra beigās. Savukārt paraugu analīzes pabeigtas 2016. gada maijā.

Pati veicu metariālu sagatavošanu abiem reisiem sekojoši tam gan planktona, gan gliemeņu paraugu mineralizāciju. Kā arī visos paraugos noteicu dzīvsudraba kvantitatīvo saturu gan ar Hydra II<sub>c</sub>, gan AAS metodēm. Pārējo elementu kvantitatīvo saturu noteica LHEI speciālisti.

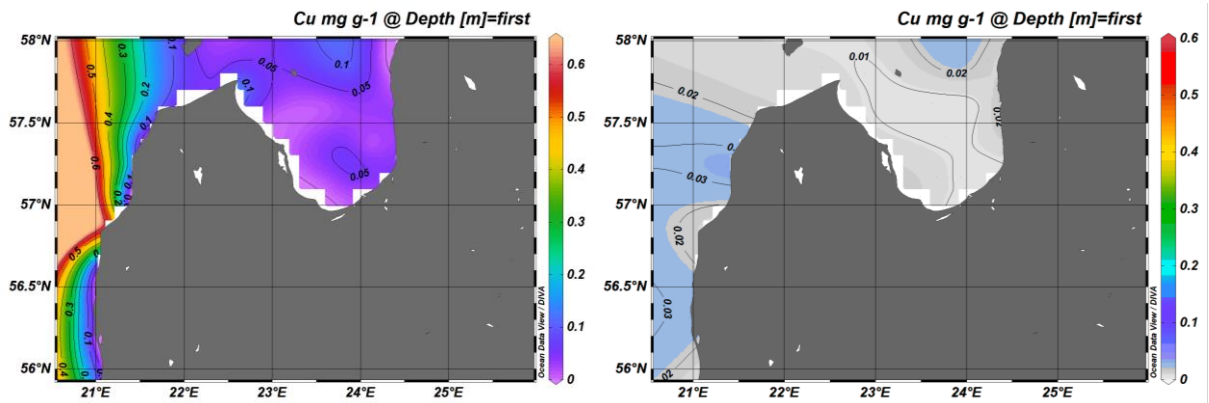
Apskatot tabulās 2.1. un 2.2. apkopotās mangāna koncentrācijas redzams, ka abos reisos lielākā daļa rezultātu ir zem metodes noteikšanas robežas, tāpat vairāki vara rezultāti vasaras reisā ir zem metodes noteikšanas robežas. No tā var secināt, ka šos elementus ir jānosaka ar citu analītisko metodi, kam jutība ir lielāka nekā AAS liesmas atomizācijas metodei, piemēram, ETAAS vai ICP-MS. Diemžēl no vasaras reisa pietrūka analizējamā šķīduma, lai noteiktu Cr un Al. Tas ir izskaidrojams ar to, ka augustā (vasaras paraugu ņemšanas laikā) bija liela zilaļģu biomasa, kur planktona galveno masu veidoja C un N. Turpmāk, lai izvairītos no tādas situācijas būtu jāizmanto ICP-MS analīzes metodi, kur vienas analīzes laikā ir iespējams noteikt vairākus elementus, tādējādi patērējot mazāku analīta tilpumu.

Ar programmu ODV kartē ir atliktas planktonu paraugos izmērīto elementu saturs pa stacijām.



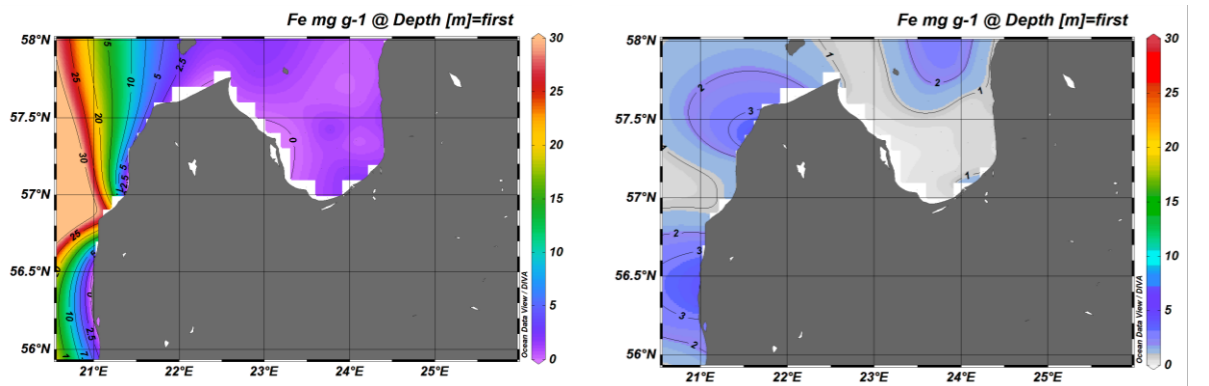
### 3.1.att. Cr ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) un Al ( $\text{mg g}^{-1}$ ) saturs sadalījums pavasara planktonā

Informācija par alumīnija un hroma saturu planktona paraugos ir tikai no pavasara reisa. Abās kartēs redzams, ka gan Al, gan Cr galvenokārt koncentrējas Baltijas jūras piekrastē pie Pāvilstas stacijas, kas liecina, ka šajā apvidū ir augsts minerālo daļiņu sastāvs un tā kā šie abi elementi ir alumosilikātu sastāvā un, arī veicot mineralizāciju bija novērojamas baltas nogulsnes uz filtriem, tad iespējams, ka Pāvilstas stacijas apvidū galvenā planktona masa bija ar alumosilikātiem bagāta matrica.



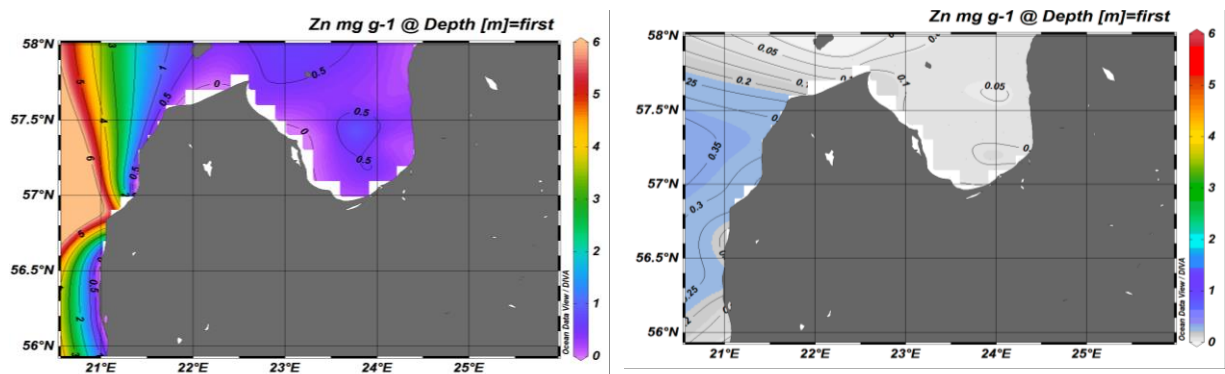
3.2.att. Cu saturs sadalījums pavasara un vasaras planktonā ( $\text{mg g}^{-1}$ )

Arī vara gadījumā redzams, ka pavasara planktonā vara saturs bija augstāks nekā vasaras planktonā, it īpaši Baltijas jūras stacijās ir liels pārsvars. Visaugstākais vara vidējais saturs bija Baltijas jūras stacijās  $0,14 \text{ mg g}^{-1}$ , kur Pāvilstas tuvumā bija visaugstākais saturs. Savukārt planktonam Rīgas līča piekrastē un dziļajās stacijās vidējais vara saturs bija līdzīgs  $0,04 \text{ mg g}^{-1}$  un  $0,03 \text{ mg g}^{-1}$ .



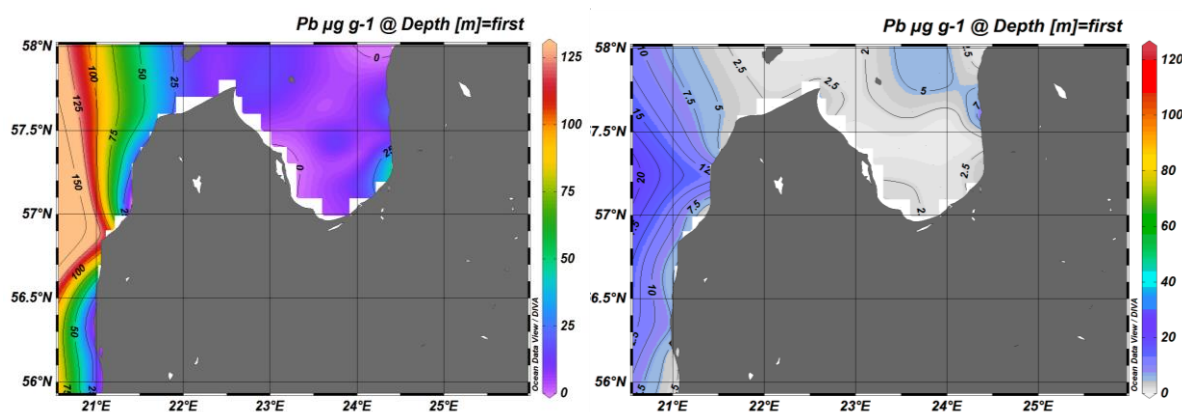
3.3.att. Fe saturs sadalījums pavasara un vasaras planktonā ( $\text{mg g}^{-1}$ )

Apskatot dzelzs saturs sadalījumu, nav novērojama acīm redzama sakarība starp dzelzs akumulāciju pavasara planktonā vai vasaras planktonā. Visaugstākais dzelzs vidējais saturs bija Baltijas jūras stacijās –  $5,9 \text{ mg g}^{-1}$ , kur atkal stipri izceļas Pāvilstas stacija. Savukārt viszemākais saturs bija dziļajās Rīgas līča stacijās –  $0,8 \text{ mg g}^{-1}$ .



3.4.att. Zn saturs sadalījums pavasara un vasaras planktonā ( $\text{mg g}^{-1}$ )

Cinka satura sadalījumā pa stacijām, ir saskatāma situācija, ka pavasara planktonā cinka saturs bija lielāks nekā vasaras reisā ievāktajos planktona paraugos. Pavasara reisā augstākā cinka koncentrācija ir Pāvilostas stacijā, kas 3.4. attēlā pa kreisi arī labi parādās. Savukārt vasaras reisā augstākās cinka koncentrācija ir noteiktas visā Baltijas jūras piekrastē.

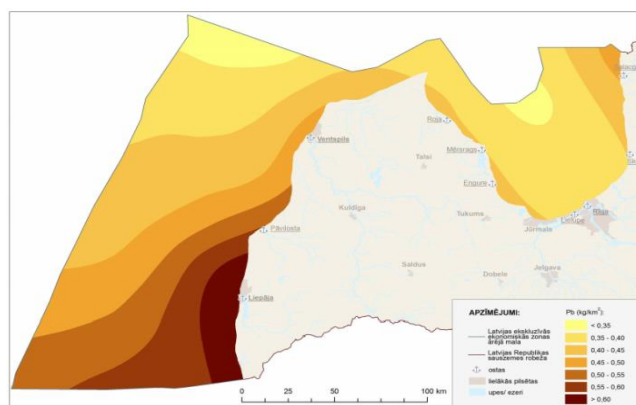


3.5.att. Pb satura sadalījums pavasara un vasaras planktonā ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

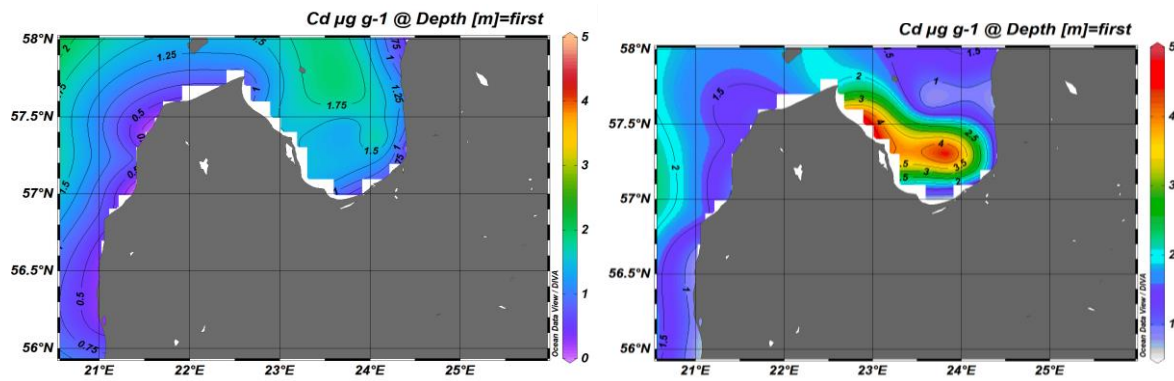
Pavasara periodā planktons salīdzinoši vairāk uzņēma svina nekā vasaras periodā, aptuveni 10 reizes vairāk. Visaugstākais vidējais svina saturs bija Baltijas jūras stacijās –  $34,8 \mu\text{g g}^{-1}$ , kur Užavā tika konstatēts augstākais saturs, savukārt vidējais zemākais svina saturs bija planktonam dziļajās Rīgas līča stacijās –  $7,8 \mu\text{g g}^{-1}$ .

Par atmosfēras transporta ieguldījumu Pb pārnesē un koncentrēšanā Baltijas jūras Latvijas piekrastes zonā liecina arī LHEI izveidotā karte par Pb depoziciju no atmosfēras (dati no EMEP – *The European Monitoring and Evaluation Programme*)[45].

Kartē parādīts, ka no atmosfēras lielākā Pb emisija ir Baltijas jūras piekrastes dienvidos, posmā no Liepājas līdz Nicas stacijām.



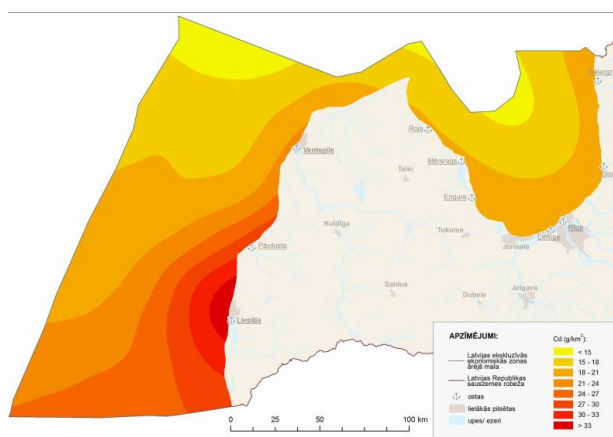
3.6.att. Svina atmosfēras depozicijas telpiskais sadalījums Baltijas jūras Latvijas piekrastes zonā, 2012. gadā (kartes grafika: S.Sprukta, LHEI; dati: EMEP)[45]



### 3.7.att. Cd saturs sadalījums pavasara un vasaras planktonā ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

Atšķirībā no iepriekš apskatītajiem elementiem, lielākais kadmija saturs bija vasaras planktonā, nevis pavasara, izņēmumi ir dažas Rīgas līča stacijas (173;168;160;121 un 121A). Vidējais kadmija saturs Rīgas līča dziļajās stacijās bija  $2,8 \mu\text{g g}^{-1}$ , no kurām vislielākais saturs bija 119. stacijā ņemtajiem planktona paraugiem. Viszemākais vidējais kadmija saturs bija planktonam no Baltijas jūras stacijām –  $1,1 \mu\text{g g}^{-1}$ . Pavasarī tika analizēts arī oglekļa saturs pavasara planktonā, ir izveidota oglekļa satura sadalījuma karte pavasara planktonā, skatīt 2.pielikumu. Kartē ir uzskatāmi parādīts, ka augstākais oglekļa saturs ir noteikts Rīgas līča reģionā, iespējams, pēc tā var spriest, ka kadmija planktona masā saistās ar organiskajām daļiņām, vai arī aizvieto kādu vitāli nepieciešamu mikroelementu.

Arī kadmijam ir izveidota atmosfēras pārneses ieguldījuma karte. Lielākā kadmija depozicija līdzīgi kā svinam ir Baltijas jūras dienvidos.



### 3.8.att. Kadmija atmosfēras depozicijas telpiskais sadalījums Baltijas jūras Latvijas piekrastes zonā, 2012. gadā (kartes grafika: S.Sprukta, LHEI; dati: EMEP)[45]

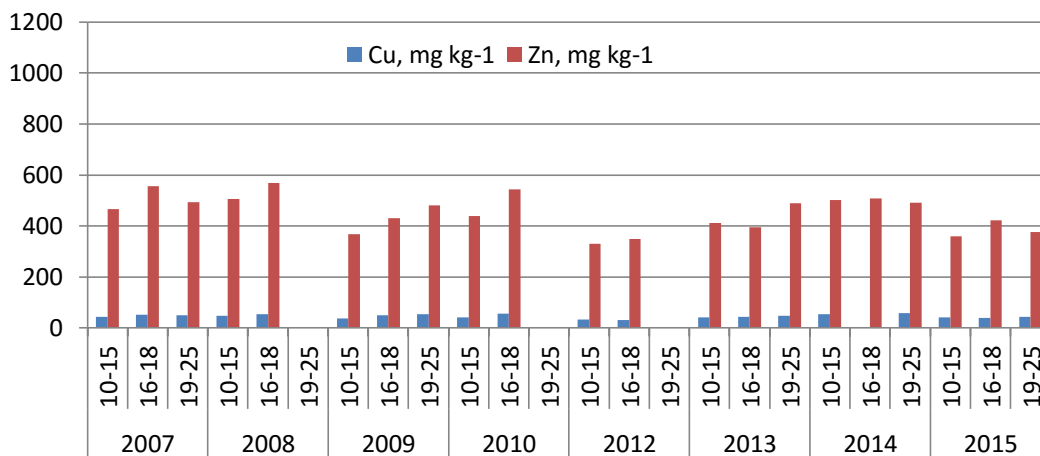


izskaidro, kāpēc pavasara planktonā gandrīz visu apskatīto metālisko elementu saturs bija stipri lielāks, nekā vasaras planktonā. Literatūras apskatā bija, apskatīts fitoplanktona iespējamās kļūdaino elementu uzņemšanas, iespējams kadmija augsto un mangāna zemo saturu Rīgas līcī varētu izskaidrot, ka kadmijijs tika uzņemts mangāna vietā, tādējādi veidojot iegūto elementu saturu rezultātus[16].

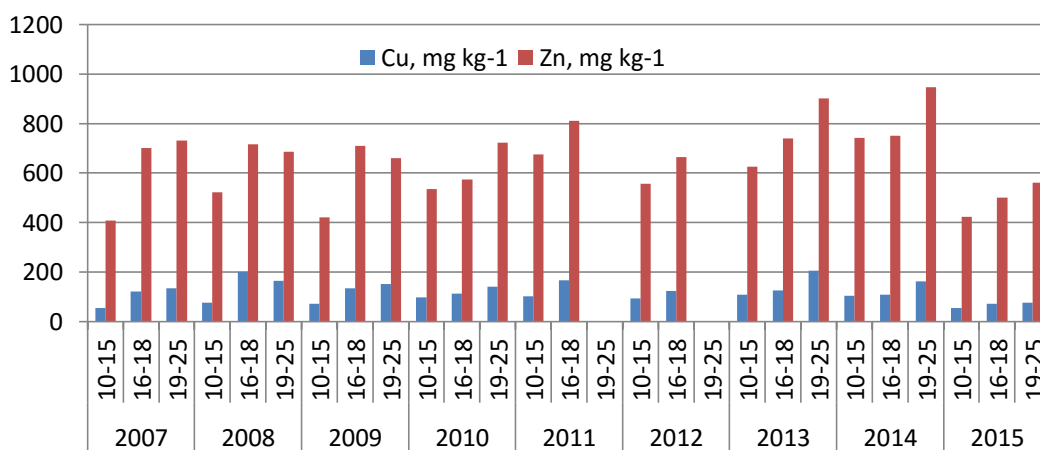
Piedaloties vasaras planktona paraugu vākšanā, novēroju, ka Baltijas jūras planktons atšķīrās no Rīgas līča sastopamā planktona. Jūrā, lai iegūtu pietiekamu daudzumu parauga bija nepieciešams atkārtot tā paņemšanu ar tīklu vairāk nekā četras reizes, savukārt Rīgas līcī pietika ar četrām parauga ņemšanas reizēm, lai iegūtu pietiekošu daudzumu parauga. Iespējams, Baltijas jūras piekrastes planktona masu veidoja gan organiskas, gan neorganiskas izcelsmes materiāls. Neorganisko masu var veidot gan piensesums no upēm, gan no atmosfēras, gan sedimentu uzduļķojums. Par atmosfēras ieguldījumu liecina iepriekš šajā sadaļā apskatītās no EMEP datiem LHEI izveidotās kartes.

### 3.3.Cu, Zn, Pb un Cd satura tendenču analīze plakangliemenēs

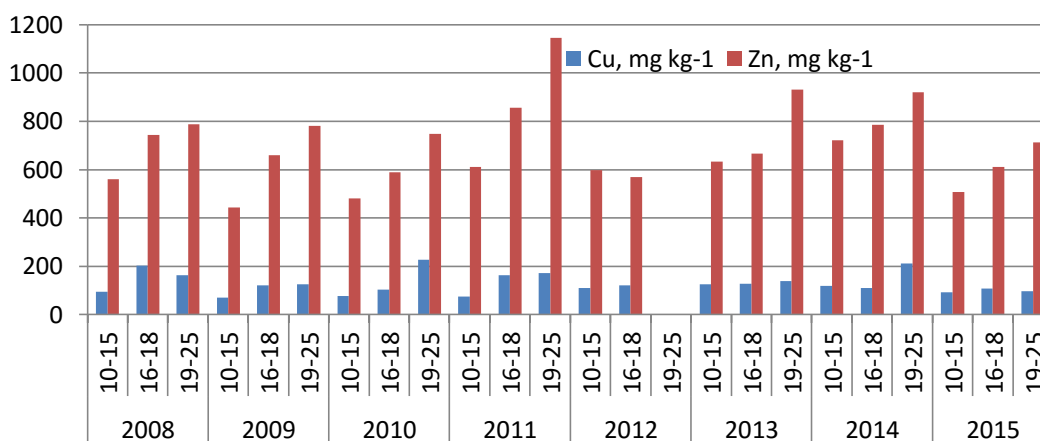
Tendenču analīzei tika izvēlētas stacijas no Rīgas līča (107; 163B; 101A un 167B) to izvietojumu skatīt 1.pielikumā. Apskatītais laika posms ir no 2007. gada līdz 2015. gadam.



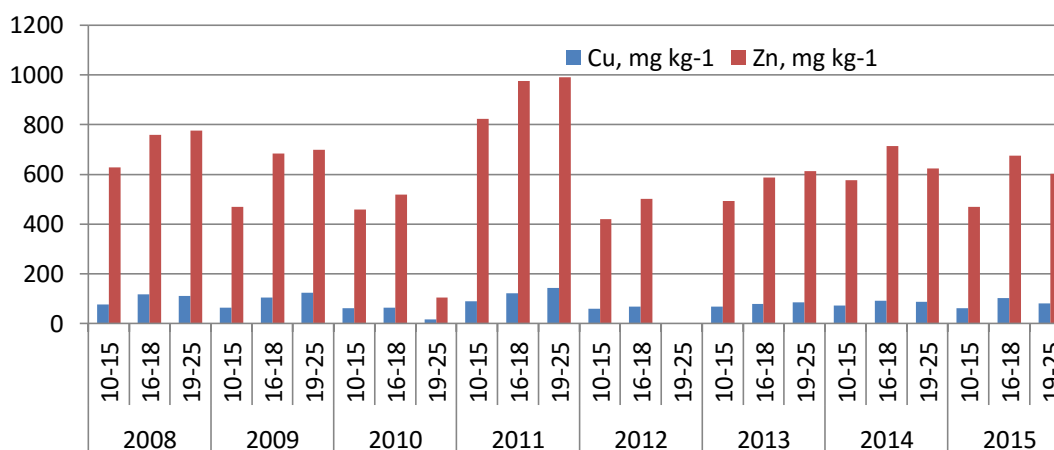
3.11.att. Cu un Zn satura izmaiņu tendences 107 stacijā



3.12.att. Cu un Zn satura izmaiņu tendences 167B stacijā (pie Lielupes)



3.13.att. Cu un Zn satura izmaiņu tendences 101A stacijā (pie Daugavas)

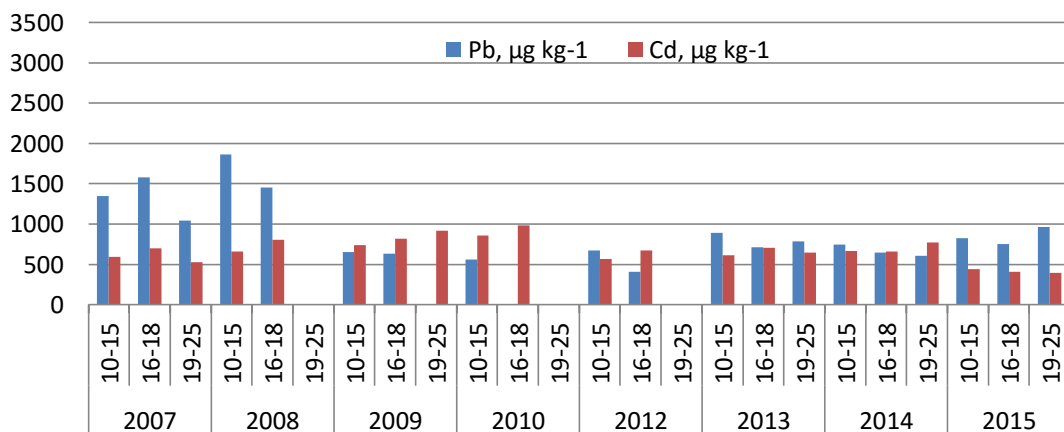


3.14.att. Cu un Zn satura izmaiņu tendences 163B stacijā (pie Gaujas)

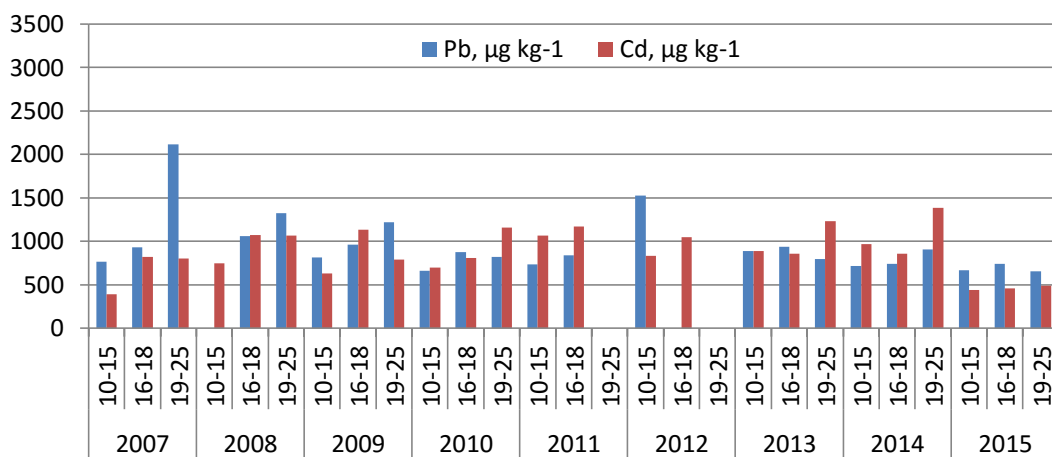
Salīdzinot Zn satura izmaiņu tendences apskatītajā laika posmā konkrētajās stacijās, augstākais Zn saturs ir bijis 101A stacijā, kas ir pie Daugavas upes ietekas Rīgas līcī, 2011.

gadā. Pēdējos gados augstākais cinka saturs ir konstatēts 167B stacijā, kas atrodas pie Lielupes ietekas.

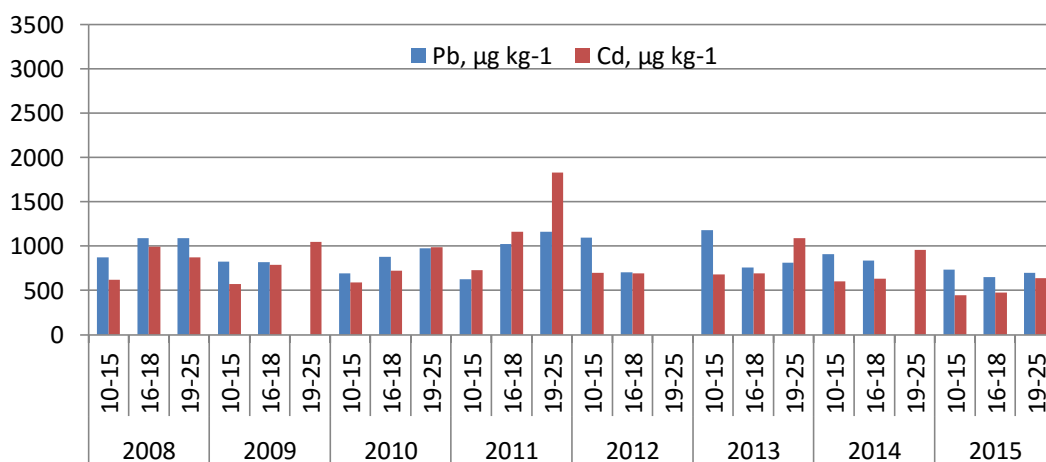
Augstākais vara saturs ir konstatēts 167B stacijā pie Lielupes un 101A stacijā pie Daugavas. 2015. gadā augstākais vara saturs ir noteikts 163B stacijā pie Gaujas. Kopumā spriest par konkrētu piesārņojumu ar šiem metāliem ir sarežģīti, jo šo metālu saturs gliemenēs no gada uz gadu mainās, taču tendence, ka lielākās gliemenes uzkrāj vairāk ir novērojama.



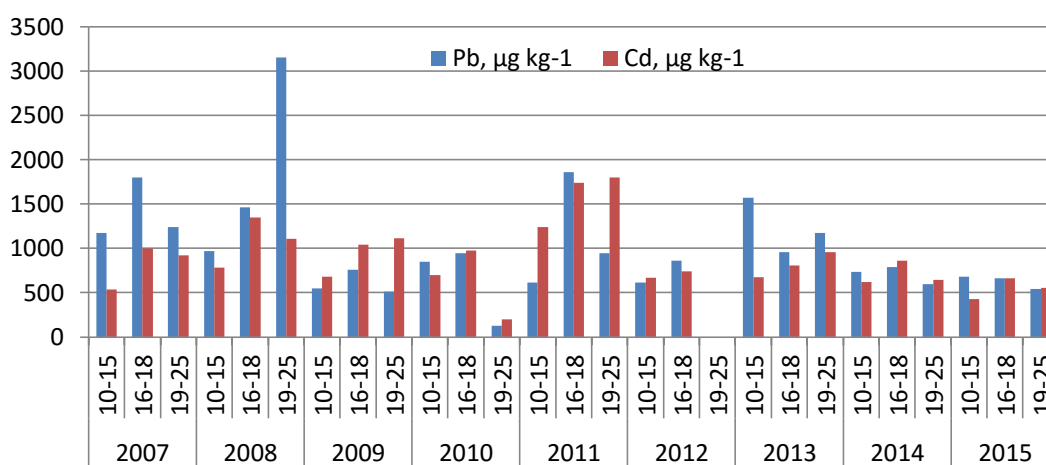
3.15.att. Pb un Cd satura izmaiņu tendences 107 stacijā



3.16.att. Pb un Cd satura izmaiņu tendences 167B stacijā (pie Lielupes)



3.17.att. Pb un Cd saturs izmaiņu tendences 101A stacijā (pie Daugavas)



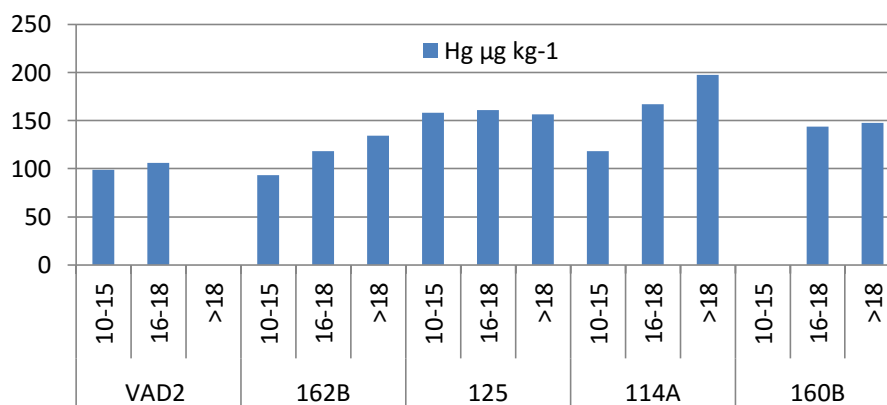
3.18.att. Pb un Cd saturs izmaiņu tendences 163B stacijā (pie Gaujas)

Svina gadījumā apskatītajā laika posmā augstākais elementa saturs bija noteikts 2008. gadā 163B stacijā pie Gaujas ietekas Rīgas līcī. Savukārt 2015. gadā augstākais svina saturs bija noteikts 107 stacijā, kas atrodas Rīgas līča ziemeļos un šī stacija nav atkarīga no kādas upes ietekas.

Kadmija augstākais saturs apskatītajā laika posmā bija noteikts 2011. gadā divās stacijās 101A pie Daugavas ietekas un 163B pie Gaujas ietekas. Pēdējos gados augstākais kadmija saturs bija noteikts 167B stacijā, kas atrodas pie Lielupes ietekas Rīgas līcī.

### 3.4. Metālisko elementu saturs sadalījums pēc gliemeņu vecuma

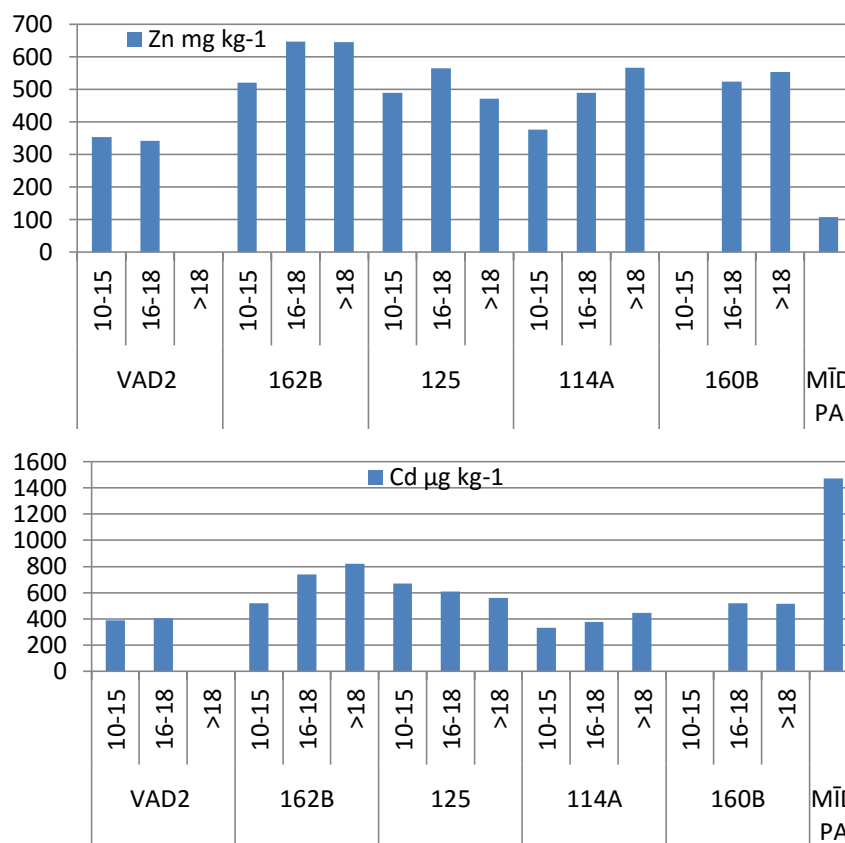
Iepriekš literatūras apskatā bija pieminēts, ka savas dzīves laikā gliemenes akumulē elementus, tādējādi, jo vecāka gliemene, jo lielāks elementu saturs tai būtu jāsaturs, 3.19.attēlā ir apkopoti dati par dzīvsudraba saturu gliemenēs atkarībā no to vecuma (10-15 mm – jauna; 16-18 mm – vidējs vecums; >18 mm – pieaugusi gliemene).



3.19.att. Hg satura sadalījums pēc plakangliemenes vecuma, 2015. gads

Grafiskajā attēlā redzams, ka vienīgi 114A stacijā ir labi pamanāms satura pieaugums pēc vecumiem, kur jaunākajām plakangliemeņu paaudzēm ir mazāks dzīvsudraba saturs, taču vecākajām paaudzēm ir lielāks. Metālisko elementu sadalījumu pēc vecumiem ir sarežģīti izsekot, jo ir daudz ietekmējošo faktoru, piemēram, lokāls īslaicīgs piesārņojums, gliemeņu migrācija, kā arī elementu uzņēmība konkrētajā gliemenes vecumā. Vara un svina elementu satura sadalījumu pēc plakangliemeņu vecumiem skatīt 3. pielikumā.

Somijā ir veikts pētījums, kur tika pētītas plakangliemeņu (*Macoma balthica*) un mīdiju (*Mytilus trossulus*) iespējas izmantot kā bioindikatorus[46]. Galvenā atšķirība starp šīm abām gliemenēm ir to atšķirīgā dzīvesvieta, plakangliemenes dzīvo ierušinājušās gruntī savukārt mīdijas piestiprinās pie akmeņiem. To atšķirīgās dzīvesvietas arī ietekmē kādus elementus tās varāk uzņemt, kā publikācijā tika pieminēts, plakangliemenes daudz labāk der cinka koncentrāciju izpētei, bet mīdijas kadmija. Šajā darbā tika salīdzinātas minēto elementu koncentrācijas mīdijās un plakangliemenēs (skatīt 3.20. attēlu). Mīdiju paraugi tika paņemti no Papes stacijas un netika sašķiroti pēc čaulu garuma.



3.20.att. Zn un Cd satura salīdzinājums plakanqliemenēs un mīdijās

Cinka saturs plakanqliemenēs ir lielāks, nekā mīdijās noteiktais un kadmija saturs mīdijās ir lielāks nekā plakanqliemenēs. Literatūrā aprakstītais ir eksperimentāli pierādījis, Latvijas piekrastē, kur ūdens sāļums un substrāts atšķirās no Somijas piekrastes, ir konstatējama šī elementu separācija starp gliemenēm.

Noteiktās elementu satura skaitliskās vērtības gliemenēs ir apkopotas 3.pielikumā.

## SECINĀJUMI

1. Salīdzinot pavasara un vasaras planktonā nomērīto elementu saturu, ir konstatēts, ka visaugstākais metālisko elementu saturs ir pavasara planktonā, izņemot kadmiju, ko visdrīzāk var saistīt ar upju un atmosfēras nestā piesārņojuma iesaistīšanos planktona metabolismā vai organiskas un neorganiskas izcelsmes daļiņu savstarpēju salipšanu.
2. Spriežot pēc Cd un Mn satura sadalījuma Rīgas līcī vasarā, iespējams Cd iesaistās planktona metabolisma procesos Mn vietā, kā tas ir minēts dažos literatūras avotos.
3. Pēc veiktā elementu telpiskā sadalījuma, Rīgas līcī un Baltijas jūrā, ir noskaidrots, ka visaugstākais elementu saturs ir Pāvilstas stacijas apkaimē. Hg un Pb gadījumā tas atbilst EMEP modeļa datiem par šo metālisko elementu depoziciju no atmosfēras.
4. Noteiktās elementu koncentrācijas gliemenēs ir augstākas par planktona paraugos noteiktajām. Planktons ir gliemeņu galvenā barība, elementu kopums, kas atrodas planktonā pēc tā apēšanas, pāriet gliemenē, kur uzkrātie elementi biokoncentrējas, tādējādi gliemenēs ir jābūt augstākām elementu koncentrācijām nekā planktonos.
5. Izmantojot elementu koncentrāciju datus no 2007. līdz 2015. gadam, noskaidrots, ka vecākās paaudzes gliemenes satur augstāko elementu koncentrāciju, nekā jaunāko paaudžu gliemenes. Tas apstiprina teoriju, ka visas savas dzīves laikā gliemenes bioakumulē elementus, tādējādi vecākajām gliemenēm ir jā satur augstāka elementu koncentrācija nekā jaunākajām.
6. Atbilstoši iepriekš veiktajiem pētījumiem Somijas piekrastē par atsevišķu metālisko elementu uzkrāšanos plakanglienēs un ēdamgliemenēs, tika noskaidrots, ka arī Latvijas piekrastē mītošajās gliemenēs ir konstatējama šo elementu separācija, neskatoties uz to, ka atšķiras ūdens sāļums un substrāts. No tā izriet, ka plakangliemenes un mīdijas ir iespējams izmantot kā bioindikatorus Zn un Cd piesārņojuma pētījumos.
7. Uz kuģa parauga ievākšanas brīdi ir grūti prognozēt, vai parauga apjoms pietiks visām analīzēm, atgriežoties uz sauszemes. Bioloģiskais paraugs no jūras satur sarežģītu matricu, kas rada problēmas elementa kvantitatīvā sastāva noteikšanu, jo, izvēloties AAS metodi, tā var būt nepietiekoši jutīga kādam elementam, kā darbā tas bija ar Mn. Un parauga trūkuma dēļ atkārtota analīze ar jutīgāku metodi vairs nav iespējama, lai izvairītos no tādām situācijām, ir jāizmanto jutīgākas analīzes metodes, piemēram, ICP-MS, kā arī rezultātus stipri ietekmē izvēlētais mineralizācijas veids, kas atspoguļojās iekšējās kvalitātes kontroles rezultātos.

## PATEICĪBAS

Vēlos pateikt paldies darba vadītājam pētniecei Dr. ķīm. Ritai Poikānei par ieguldīto laiku manis apmācībā, dodoties jūras monitoringa reisā, un paraugu apstrādē. Paldies par palīdzību darba rakstīšanā, noformēšanā un par iespēju uzzināt un piedzīvot kaut ko jaunu. Tāpat paldies darba vadītājam prof. Dr. ķīm. Arturam Vīksnam par palīdzību un padomiem darba izstrādes laikā.

Izsaku pateicību arī LHEI darbiniekiem par palīdzību un atbalstu monitoringa reisa laikā un īpašs paldies Mintautam Jansonam par palīdzību paraugu analīzēs.

Darbs netiktu izstrādāts bez Latvijas vides aizsardzības fonda finansējuma projektā „Prioritāro vielu indikatoru izstrāde jūras stratēģijas pamatdirektīvai smagie metāli”.

## IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Thamm, R.; Schernewski, G.; Wasmund, N.; Neumann, T. Spatial phytoplankton pattern in the Baltic Sea. *EUCC-D coastline Reports 4*. **2004**, 1-25.
2. Jung, G.; Hedgecock, I. M.; Pirrone N. ECHMERIT V1.0 0 a new global fully coupled mercury-chemistry and transport model. *Geoscientific Model Development*. **2009**, 2, 175-195.
3. Batty, L. C.; Hallberg, K. B. Ecology of industrial pollution. *Ecological Reviews*. *Cambridge University Press*, **2010**, 70-158. 372.
4. Krabbenhoft, D. P.; Rickert, D. A. Mercury Contamination of Aquatic Ecosystems. *U.S. Geological Survey*. **1995**, 95, 216.
5. Connell, D. W. Basic concepts of Environmental Chemistry, CRC PRESS: Boca Raton, London, New York, Singapore, 2005; pp 77-86.
6. Leao, P. N.; Vasconcelos, M. T. S. D.; Vasconcelos, V. M. Role of Marine Cyanobacteria in Trace Metal Bioavailability in Seawater. *Microbial Ecology*. **2007**, 53, 104-109.
7. Taylor, J.C.; Harding, W.R.; Archibald, C.G.M. A method Manual for the Collection, Preparation and Analysis of Diatom Sample. Report to the Water Research Commission. **2007**, 5, 48.
8. Sunda, W. G. Feedback interactions between trace metal nutrients and phytoplankton in the ocean. *Frontiers in Microbiology*. **2012**, 22.
9. Леонова, Г. А. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ РОЛЬ ПЛАНКТОНА КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ В КОНЦЕНТРИРОВАНИИ И ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ. *International Journal for Philosophy of Chemistry*. **2007**, 6, 1-35.
10. Bunje, P.; Friesen, L. J.; Rieboldt, S.; Siwart, J. D.; Sutton, M. D. The Mollusca. [tiešsaiste]. University of California Museum of Paleontology. 2003. <http://www.ucmp.berkeley.edu/taxa/inverts/mollusca/mollusca.php> [skatīts 27.11.2015.].

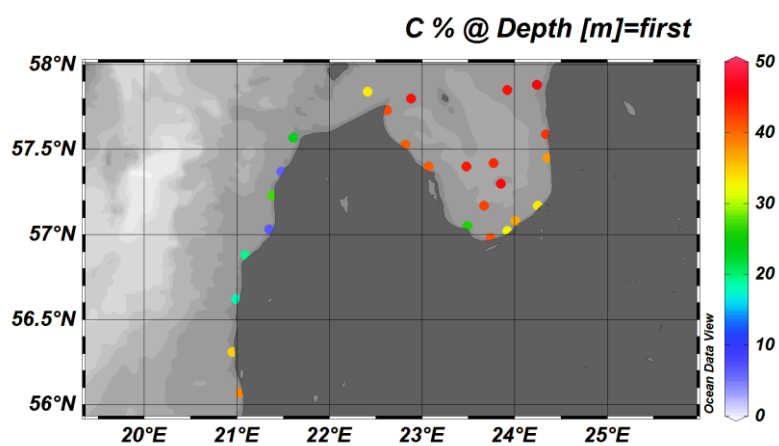
11. He. M.; Wang. W. X. Bioaccessibility of 12 trace elements in marine molluscs. *Food and Chemical Toxicology*. **2013**, 55, 627–636.
12. Zuykov. M.; Pelletier. E.; Harper. D. A. T. Bivalve mollusks in metal pollution studies: From bioaccumulation to biomonitoring. *Chemosphere*. **2013**, 93, 201–208.
13. University Museum of Zoology. <http://www.museum.zoo.cam.ac.uk/bivalve.molluscs/bivalve.research/freshwater.mussels/> [skatīts 08.01.2016.].
14. Dumbauld. B. R.; Ruesink. J. L.; Rumrill. S. S. The ecological role of bivalve shellfish aquaculture in the estuarine environment: A review with application to oyster and culture in West Coast (USA) estuaries. *Aquaculture*. **2009**, 196–223.
15. Wang. Y.; Liang. L.; Shi. J.; Jiang. G. Study on the contamination of heavy metals and their correlations in mollusks collected from coastal sites along the Chinese Bohai Sea. *Environment International*. **2005**, 31, 1103–1113.
16. Sunda. W. G.; Huntsman. S. A. Processes regulating cellular metal accumulation and physiological effects: Phytoplankton as model systems. *The Science of the Total Environment*. **1998**, 219, 165–181.
17. Whitfield M. Interaction between Phytoplankton and Trace Metals in the Ocean. *Marine Biological Association of the United Kingdom*. **2001**, 124.
18. Valavanidis. A.; Vlachogianni. T. Metal Pollution in Ecosystems. Ecotoxicology Studies and Risk Assessment in the Marine Environment. *Environmental Chemistry, Toxicology & Ecotoxicology resources*. **2011**, 1–14.
19. Arunakumara. K. K. I. U.; Xuecheng. Z. Heavy Metal Bioaccumulation and Toxicity with Special Reference to Microalgae. *Ocean and Coastal Sea Research*. **2008**, 7, 60–64.
20. Latvijas Republikas Veselības ministrija. Dzīvsudrabs: risks veselībai un videi. [tiešsaiste]. Rīga. <http://www.vi.gov.lv/lv/vides-veseliba/vides-drosiba/vides-riska-faktori/dzivsudrabs-risks-veselibai-un-videi> (skatīts 21.06.2015.).
21. Oliveira da Silva. A.; Barrocas. P.R.G.; Jacob S. do C.; Moreira. C. J. Dietary intake and health effects of selected toxic elements. *Barzilian Journal of Plant Physiology*. **2005**, 17, 79–93.

22. United Nations Environment Programme report. Time to Act. [tiešsaiste]. 2013. [http://www.unep.org/PDF/PressReleases/Mercury\\_TimeToAct\\_hires.pdf](http://www.unep.org/PDF/PressReleases/Mercury_TimeToAct_hires.pdf) (skatīts 20.06.2015.).
23. Noteikumi par virszemes un pazemes ūdeņu kvalitāti. LR MK noteikumi Nr.118, 13.03.2012, Ministru kabinets, Rīga. <http://likumi.lv/> [skatīts 05.03.2016.].
24. European Environment Agency. European Union emission inventory report 1990–2010 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP). Copenhagen. 2012, pp 62-73, 148.
25. Kito. H.; Ose. Y.; Sato. T. Cadmium-binding protein (metallothionein) in carp. *Environmental Health Perspectives*. **1986**, 117-124.
26. Ngo. H. T. T.; Gerstmann. S.; Frank. H. Subchronical effects of environment-like cadmium levels on the bivalve *Anodonta anatina* (Linnaeus 1758): I. Bioaccumulation, distribution and effects on calcium metabolism. *Toxicological & Environmental Chemistry*. **2011**, 1788-1801.
27. Chemical properties of lead. Health effects of lead. Environmental effects of lead. <http://www.lenntech.com/periodic/elements/pb.htm> (skatīts 25.06.2015.).
28. Pohl. C.; Henning U. Heavy metals in water. Trace metal concentrations and trends in Baltic surface and deep waters. HELCOM. [tiešsaite]. 2009. <http://helcom.fi/baltic-sea-trends/environment-fact-sheets/hazardous-substances/trace-metal-concentrations-and-trends-in-baltic-surface-and-deep-waters> [skatīts 13.04.2016.].
29. Angelova. M.; Asenova. S.; Nedkova. V.; Koleva-Kolarova. R. Copper in the human organism. *Trakia Journal of Science*. **2011**, 88–98.
30. Copper Development Association Home Page. <http://copperalliance.org.uk/copper-and-society/health> [skatīts 26.06.2015.].
31. Kaufman. S.; Bridgers. W. F.; Baron. J. The mechanism of action of Dopamine  $\beta$ -Hydroxylase. *Advances in Chemistry*. **1968**, 172-176.
32. Morel. F.M.M.; Reinfelder. J. R.; Roberts. S. B.; Chamberlain. C. P.; Lee. J. G.; Yee. D. Zinc and carbon co-limitation of marine phytoplankton. *Nature Publishing Group*. **1994**, 740-742.

33. Schenk. S.; Notni. J.; Köhn. U.; Wermann. K.; Anders. E. Carbon dioxide and related heterocumulenes at zinc and lithium cations: bioinspired reactions and principles. *Dalton Transaction*. **2006**, 4191-4206.
34. Ščančar. J.; Milačič. R.; Horvat. M. Comparison of various digestion and extraction procedures in analysis of heavy metals in sediments. *Water, Air, and Soil Pollution*. **2000**, 87-99.
35. Pārpuce. S.; Elementu kvantificēšana parastās priedes (*Pinus sylvestris*) koksnes gadskārtās, izmantojot LA-ICP-MS. Bakalaura darbs. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2014. <https://dspace.lu.lv/dspace/handle/7/22908>
36. Osīte. A. Analītiskā mērīšanas cikla metodikas pilnveidošana gaisa aerosolu, virszemes ūdeņu un skuju analīzē. Promocijas darbs. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2008. [https://dspace.lu.lv/dspace/bitstream/handle/7/4600/17098-Agnese\\_Osite\\_2008.pdf?sequence=1](https://dspace.lu.lv/dspace/bitstream/handle/7/4600/17098-Agnese_Osite_2008.pdf?sequence=1)
37. Mercury and Methods for Its Analysis. <http://www.microbac.com/technical-articles/an-overview-of-mercury-and-methods-for-its-analysis/> [skatīts 26.04.2016.].
38. Latvijas Universitātes Fizikas Institūts. Uzlabota tehnoloģija protonu-neitronu konvertoru šķīdri metāla sistēmu izveide. Projekta Nr. 2DP/2.1.1.1.0/10/APIA/VIAA/166. Noslēguma atskaite. **2010-2013**. 84.
39. Rudoviča. V. Analītisko metožu izveide arheoloģisko izrakumu antropoloģiskā materiāla izpētē. Promocijas darbs. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2012. [https://dspace.lu.lv/dspace/bitstream/handle/7/4897/38290-Vita\\_Rudovica\\_2012.pdf?sequence=1](https://dspace.lu.lv/dspace/bitstream/handle/7/4897/38290-Vita_Rudovica_2012.pdf?sequence=1)
40. Strika. G. Grafīta kivetes ekspluatācijas laika pagarināšanas iespējas. Bakalaura darbs. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2014. <https://dspace.lu.lv/dspace/handle/7/16891>
41. TELEDYNE LEEMAN LABS. The HYDRA II brochure.2005, 8, 1-12.
42. United States Environmental Protection Agency. Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry - method 7473 - total Mercury. [tiešsaiste]. **2007**, 1-17. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-7473.pdf>
43. Schlitzer. R. Ocean Data View. Lietojumprogramma. <http://odv.awi.de>, 2016.

44. Magnusson. B.; Näykki. T.; Hovind. H.; Krysell. M. Handbook for calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories. Edition 3.1. Sweden. **2011**, pp 46.
45. Latvijas Hidroekoloģijas Institūts. Projekta (1-08/554/2014) Prioritāro vielu indikatoru izstrāde jūras stratēģijas pamatdirektīvai – smagie metāli rezultātu pārskats. **2016**. 27.
46. Lehtonen. K. K.; Leiniö. S.; Schneider. R.; Leivuori. M. Biomarkers of pollution effects in the bivalves *Mytilus edulis* and *Macoma balthica* collected from the southern coast of Finland (Baltic Sea). Marine Ecology Progress Series. **2006**, 155-168.





2.att. Oglekļa satura sadalījums pavasara planktonā (%)

### 3.Pielikums

1.tabula

Elementu satura sadalījums gliemjos pa stacijām, čaulas garums 10-15 mm

	VAD2	162B	125	114A
Zn mg kg <sup>-1</sup>	352,9	520,7	490,2	376,2
Cu mg kg <sup>-1</sup>	57,1	44,5	109,1	65,6
Pb µg kg <sup>-1</sup>	824,0	804,0	1158,0	948,0
Cd µg kg <sup>-1</sup>	389,0	520,0	670,0	333,0
Hg ng g <sup>-1</sup>	98,6	93,2	158,3	118,1

2.tabula

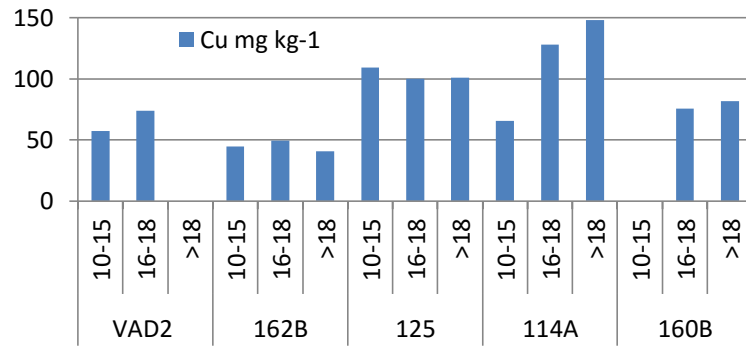
Elementu satura sadalījums gliemjos pa stacijām, čaulas garums 16-18 mm

	VAD2	162B	160B	125	114A	MĪD PA
Zn mg kg <sup>-1</sup>	341,3	647,5	523,5	564,4	488,8	106,9
Cu mg kg <sup>-1</sup>	73,7	49,5	75,6	100,0	128,1	8,8
Pb µg kg <sup>-1</sup>	1037,0	806,0	751,0	1071,0	974,5	908,0
Cd µg kg <sup>-1</sup>	404,0	739,0	519,0	609,0	377,0	1471,0
Hg ng g <sup>-1</sup>	105,8	118,4	143,6	161,0	166,9	75,8

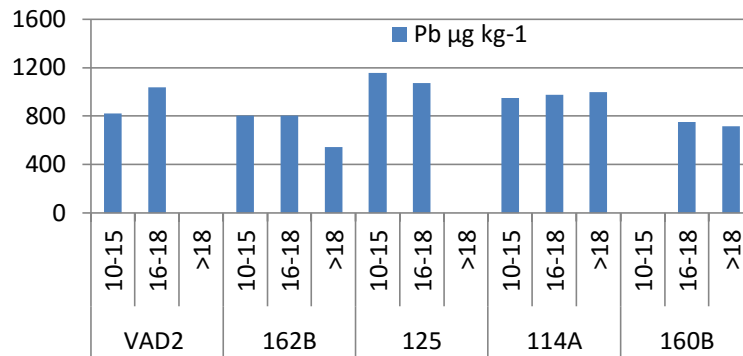
3.tabula

Elementu satura sadalījums gliemjos pa stacijām, čaulas garums >18 mm

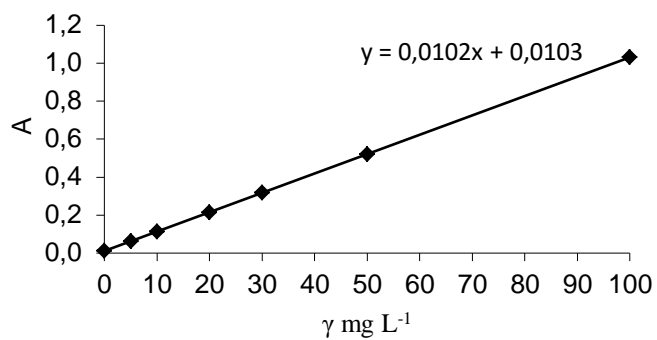
	162B	160B	125	114A
Zn mg kg <sup>-1</sup>	645,5	552,7	471,8	566,1
Cu mg kg <sup>-1</sup>	40,5	81,7	100,9	148,1
Pb µg kg <sup>-1</sup>	545,0	716,0	1,0	997,0
Cd µg kg <sup>-1</sup>	822,0	516,0	560,0	445,0
Hg ng g <sup>-1</sup>	134,0	147,9	156,6	197,7



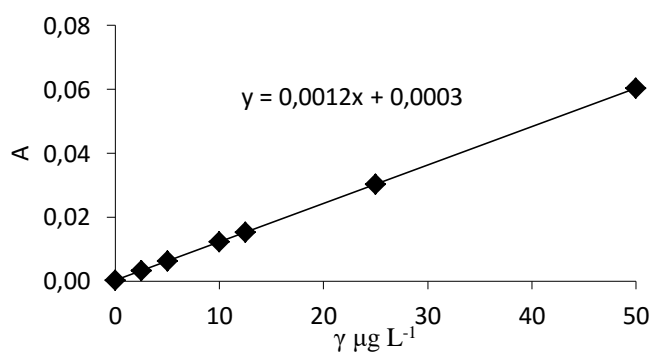
3.att. Cu satura sadalījums plakangliemenēs pa vecumiem



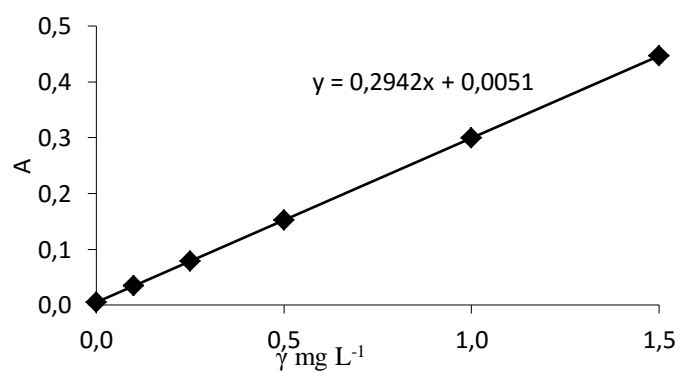
4.att. Pb satura sadalījums plakangliemenēs pa vecumiem



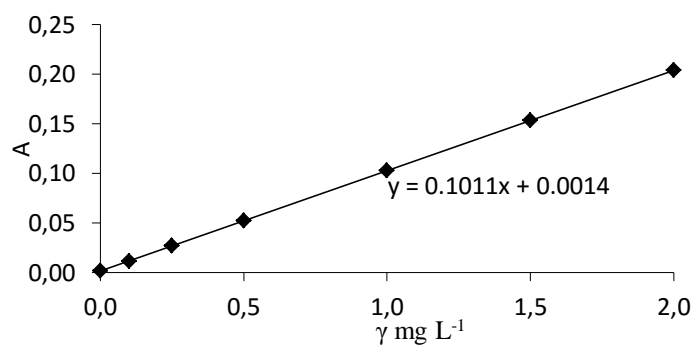
5.att. Mangāna standartšķīduma kalibrēšanas grafiks



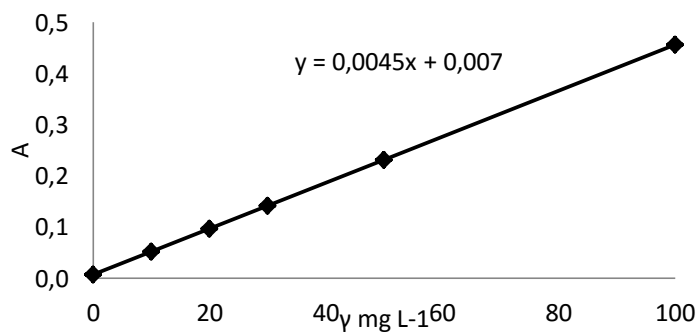
6.att. Kadmija standartšķīduma kalibrēšanas grafiks



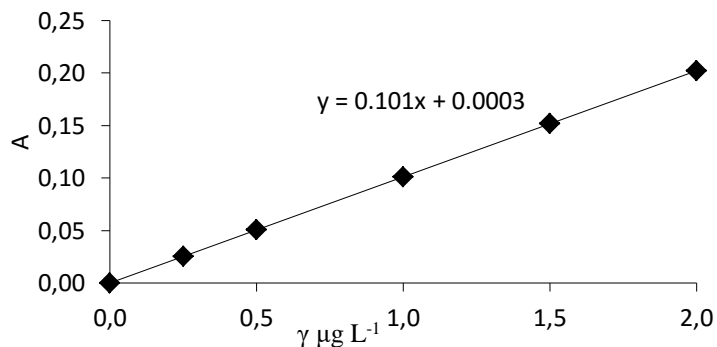
7.att. Cinka standartšķīduma kalibrēšanas grafiks



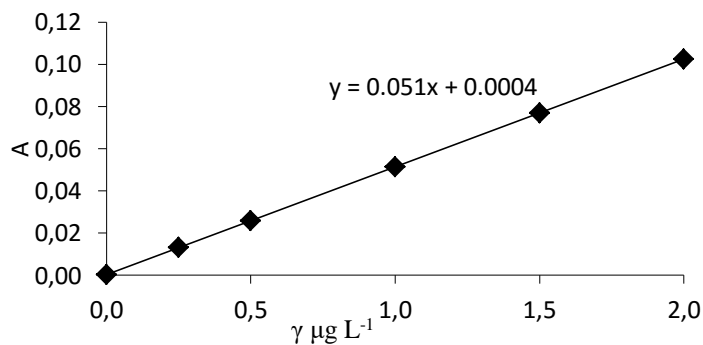
8.att. Vara standartšķīduma kalibrēšanas grafiks



9.att. Dzelzs standartšķīduma kalibrēšanas grafiks



10.att. Svina standartšķīduma kalibrēšanas grafiks



11.att. Hroma standartšķīduma kalibrēšanas grafiks

4.tabula

Atomabsorbcijas spektrometrijas metožu paplašinātā nenoteiktība, LoD un LoQ

Elements	LoD	LoQ	Paplašinātā nenoteiktība
Mn mg g <sup>-1</sup>	0,33	1,09	0,13
Cd μg g <sup>-1</sup>	0,2643	0,8810	0,0001
Zn mg g <sup>-1</sup>	0,012	0,040	0,005
Cu mg g <sup>-1</sup>	0,012	0,038	0,005
Fe mg g <sup>-1</sup>	0,20	0,66	1,08
Pb μg g <sup>-1</sup>	0,04	0,13	0,014
Cr μg g <sup>-1</sup>	0,02	0,06	0,001

Dokumentācijas lapa

Maģistra darbs,, METĀLISKO ELEMENTU BIOAKUMULĀCIJA BALTIJAS JŪRAS UN RĪGAS LĪČA GLIEMENĒS UN PLANKTONĀ”

(darba

nosaukums)

izstrādāts Latvijas Hidroekoloģijas institūtā,

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai,

Autors: \_\_\_\_\_

(personiskais paraksts)

(paraksta atšifrējums)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs profesors, Dr, chem, Arturs Vīksna: \_\_\_\_\_

(personiskais paraksts)

(datums)

pētniece Dr, Chem, Rita Poikāne: \_\_\_\_\_

(personiskais paraksts)

(datums)

Recenzents : \_\_\_\_\_

(personiskais paraksts)

(datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: \_\_\_\_\_ (datums)

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: \_\_\_\_\_ Vija Gutāne

(personiskais paraksts)

Darbs aizstāvēts maģistra gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

\_\_\_\_\_ protokols Nr, \_\_\_\_\_ (ieraksta sekretārs)

(datums)

(protokola Nr.)

Komisijas sekretāre, lektore: \_\_\_\_\_

(personiskais paraksts)

(paraksta atšifrējums)