МИНИСТЕРСТВО НА ЗДРАВЕОПАЗВАНЕТО
НАЦИОНАЛЕН ЦЕНТЪР ПО ОБЩЕСТВЕНО ЗДРАВЕ И АНАЛИЗИ

Даниела Димитрова Станкова-Костадинова

ПРОУЧВАНЕ СЪДЪРЖАНИЕТО НА ОБЩ ЖИВАК В РАЗЛИЧНИ СРЕДИ ОТ ЗНАЧЕНИЕ ЗА ЗДРАВЕТО НА ЧОВЕКА И ЗА ОКОЛНАТА СРЕДА

ДИСЕРТАЦИЯ

за присъждане на образователна и научна степен “ДОКТОР“

НАУЧНА СПЕЦИАЛНОСТ „ХИГИЕНА“

Научен ръководител:
Доц. Росица Георгиева, дм

София, 2024

СПИСЪК НА ИЗПОЛЗВАНИТЕ СЪКРАЩЕНИЯ

ГККБВ	Глобален консултативен комитет по безопасност на ваксините
ЕОБХ, EFSA	Европейския орган за безопасност на храните
МДК	Максимално допустима концентрация/количество
ПСОВ	Пречиствателна станция за отпадни води
СКОС	Стандарт за качество на околната среда
СРМ, CRM	Сертифициран референтен материал
AAS	Атомноабсорбционна спектрометрия
ACGIH	Американски съвет на правителствените специалисти по индустриална хигиена
AFS	Атомна флуоресцентна спектрометрия
ATSDR	Агенция за регистър на токсични вещества и болести
CTS	Сертифицирана тестова проба
CVAAS	Атомноабсорбционна спектрометрия - Метод на студените пари
DMA	Директен анализатор за живак
EPA	Агенция за опазване на околната среда (САЩ)
EtHg, $C_2H_5Hg^+$	Етилживак
FAAS	Атомноабсорбционна спектрометрия с пламъков атомизатор
FDA	Агенция за храните и лекарствата (САЩ)
GFAAS	Атомноабсорбционна спектрометрия с графитен атомизатор
HCI	Солна киселина
HDPE	Полиетилен с висока плътност
Hg	Живак
HNO_3	Азотна киселина
IARC	Международна агенция за изследване на рака
ICP-MS	Масспектрометрия с индуктивно свързана плазма
ICP-OES	Оптична емисионна спектрометрия с индуктивно свързана плазма

IMEP	Международна програма за оценка на измерванията
IRMM, IRMM-JRC-EC	Институт по сравнителни материали и измервания
JECFA	Съвместен експертен комитет на ФАО и СЗО по хранителни добавки
$K_2Cr_2O_7$	Калиев бихромат
LOD	Граница на откриване
LOQ	Граница на количествено определяне
MeHg, CH_3Hg^+	Метилживак
NAA	Неутронно активационен анализ
PE	Полиетилен
PP	Полипропилен
PS	Полистирен
PT	Тест за компетентност
PVC	Поливинилхлорид
RfD	Референтна доза
RSD_r	Коефициент на вариация в условия на повторяемост
RSD_R	Коефициент на вариация в условия на възпроизводимост
TWI	Допустим седмичен прием
UNEP	Програмата на ООН за околна среда
WHO, СЗО	Световна здравна организация

СЪДЪРЖАНИЕ

№	НАИМЕНОВАНИЕ НА РАЗДЕЛА	Стр.
I.	ВЪВЕДЕНИЕ	6
II.	ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР	8
II.1.	Физико-химични свойства на живака	8
II.2.	Професионална и непрофесионална експозиция на живак	10
II.3.	Токсично действие - елементен живак, неорганичен живак и органичен живак	21
II.4.	Съдържание на живак в различни среди: води, храни, козметични продукти, почви и утайки, полимерни материали	24
II.5.	Нормативни ограничения за съдържание на живак в различни среди	30
II.6.	Аналитични методи за определяне на живак в различни среди	35
II.7.	Заключение	39
III.	ЦЕЛ И ЗАДАЧИ	41
IV.	МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ	42
IV.1.	Среди, проучени за съдържание на живак	42
IV.1.1.	Козметични продукти	42
IV.1.2.	Храни, хранителни добавки и добавки в храни	42
IV.1.3.	Води	42
IV.1.4.	Почви	43
IV.1.5.	Утайки	43
IV.1.6.	Полимерни материали	43
IV.2.	Сертифицирани референтни материали (СРМ)	43
IV.3.	Тестове за компетентност за определяне на живак (РТ) на JRC IRMM	44
IV.4.	Статистическа обработка и анализ на резултатите	44
IV.5.	Апаратура, реактиви, лабораторни принадлежности	44
IV.6.	EPA 7473 “Метод за директно определяне на живак в твърди и течни проби” чрез DMA-80, Milestone	47
V.	РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ	48
V.1.	Оптимизиране и валидиране на аналитични методи за определяне на живак в различни среди чрез DMA-80 на принципа на атомноабсорбционната	48

спектрометрия
V.1.1. Оптимизиране и валидиране на метод за определяне на живак в козметични продукти 51
V.1.2. Оптимизиране и валидиране на метод за определяне на живак в храни 53
V.1.3. Оптимизиране и валидиране на метод за определяне на живак във води 56
V.1.4. Оптимизиране и валидиране на метод за определяне на живак в почви и утайки 60
V.1.5. Оптимизиране и валидиране на метод за определяне на живак в полимерни материали 61
V.1.6. Обобщено обсъждане на влиянието на матрицата при оптимизиране на аналитичните условия за определяне на живак чрез DMA-80 63
V.2. Проучване съдържанието на живак в различни среди от значение за здравето на човека и за околната среда 65
V.2.1. Проучване съдържанието на живак в козметични продукти 65
V.2.2. Проучване съдържанието на живак в храни, хранителни добавки и добавки в храни 71
V.2.3. Проучване съдържанието на живак във води 86
V.2.4. Проучване съдържанието на живак в почви 91
V.2.5. Проучване съдържанието на живак в утайки 93
V.2.6. Проучване съдържанието на живак в изделия от полимерни материали 96
VI. ИЗВОДИ 99
VII. ПРИНОСИ 102
VIII. ЛИТЕРАТУРА 103
IX. ПУБЛИКАЦИИ по темата на дисертацията 120
X. ДОКЛАДИ НА НАУЧНИ ФОРУМИ по темата на дисертацията 121

I. ВЪВЕДЕНИЕ

Живакът (Hg) е изключително цитотоксичен, невротоксичен, имунотоксичен, ендокринен, възпалителен и репродуктивен токсин, причиняващ хронични неврологични, имунни и автоимунни, сърдечно-съдови, хормонални, орални и репродуктивни заболявания (Bose O'Reilly et al 2010, Rice et al 2014, Carocci et al 2014, Osinka and Pasternak 2014, Genchi et al 2017, Mercury and health 2017, Jackson 2018, Bjørklund at al 2017, 2019, Sánchez-Alarcón et al 2021, Ilieva et al 2021, Георгиев и др. 2011). Съгласно някои автори живакът е рисков фактор, отключващ редица заболявания: Алцхаймер (Walach et al 2015, Azar et al 2021, Paduraru et al 2022), аутизъм (Kern et al 2016), неврологични заболявания и епилепсия (Zellner et al 2016), тиреоидни разстройства (Carter et al 2017), множествена склероза (Osinka and Pasternak 2014) и др.

От 2003 г., когато живакът е обявен за глобален замърсител от Управителния съвет на Програмата на ООН за околна среда (UNEP), поради неблагоприятните последици, които оказва върху човешкото здраве и екосистемите, започва процес за постигане на международно сътрудничество за намаляване на вредното му въздействие. Основният проблем за хората е свързан с трансграничния характер на замърсяването с Hg, което налага предприемане на задължителни действия на местно, регионално, национално и международно ниво.

Живакът е неесенциален за човешкия организъм елемент, определен от UNEP и Световната здравна организация (WHO) за едно от десетте най-токсични химични вещества, особено опасни за човешкото здраве, за което не съществуват безопасни нива на експозиция. Вследствие на своята широка употреба, мобилност и висока токсичност, живакът причинява сериозно замърсяване на околната среда. При попадане в околната среда се включва в редица процеси на биотрансформация, миграция и биокумулация и затова Европейското законодателство го класифицира като приоритетен замърсител и налага изисквания за наблюдение и контрол на концентрациите на този елемент в различни среди.

За справяне с проблема с живака през октомври 2013 г. е приета Конвенцията Минамата, която влиза в сила през 2017 г. след като е ратифицирана от 50 страни, вкл. България, с цел да се осигури опазване на човешкото здраве и околната среда от емисии с антропогенен произход и изпускания на живак и живачни съединения във въздуха, водата и почвата. Конвенцията регулира целия жизнен цикъл на живака, като

въвежда ограничения и изисквания за първичния добив, производството и търговията с живак и продукти с добавен живак и екологосъобразното управление на отпадъците от живак. За контрол на риска от употребата на живак и неговите съединения в световен мащаб се въвеждат хармонизирани мерки за предотвратяване и ограничаване излагането на хората и околната среда на въздействието на този елемент и координирани действия за решаване на проблемите, свързани с употребата и търговията с живак на глобално ниво.

За да се гарантира висока степен на защита на здравето на човека и околната среда от антропогенни емисии и изхвърляне на живак и живачни съединения, през 2017 г. е приет Регламент (ЕС) 2017/852 на Европейския парламент и на Съвета относно живака, който привежда в съответствие законодателството на ЕС с международните правила, заложени в Конвенцията от Минамата.

Количественото определяне на живак в различни среди (козметични продукти, храни и хранителни добавки, води, почви, утайки, полимерни материали и изделия и др.) и данните за тяхната употреба са в основата на оценката на здравния риск, произтичащ от постъплението на този токсичен елемент.

“Живакът е най-горещият, най-студеният, истински лечител, зъл убиец, скъпоценно лекарство и смъртоносна отрова, приятел, който може да ласкае и лъже“

John Woodall, “The Surgeon's Mate”, Лондон, 1639 г.

II. ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР

II.1. Физико-химични свойства на живак

Живакът (Hg; CAS 7439-97-6) е химичен елемент, които принадлежи към IIB група в периодичната система на елементите, с атомен номер 80, тежък, сребристобял метал, течен при стайна температура. Има атомна маса 200,59, температура на топене -38,9°C, температура на кипене 356,7°C и плътност 13,53 g/cm^3 при 25° C. Притежава добра електропроводимост, но лоша топлопроводимост и диамагнитни свойства. Разтваря редица метали (калай, олово, кадмий, мед, злато, сребро и др.), като образува течни, пастообразни или твърди сплави - амалгами. Разтворимостта на живака във вода е слаба и нараства с повишаване съдържанието на кислород в нея. Водоразтворимите живачни съединения включват хлориди, нитрати, цианиди, флуориди и бромиди. Водонеразтворимите форми на живака са оксиди и сулфиди. Едновалентните соли са по-малко разтворими от бивалентните соли (например, Hg_2Cl_2, 2 mg/L вода, $HgCl_2$, 69 g/L вода). Hg се разтваря в концентрирана солна, сярна и азотна киселина, и в царска вода. Подобно на благородните метали, живакът на въздуха не се променя - не се окислява от кислорода, не реагира с другите компоненти на атмосферата. Взаимодействието му с кислорода протича забележимо при температури, близки до температурата на кипене на живака, като много примеси, напр. цинк, ускоряват окислението. В реда на стандартните потенциали, живакът е след водорода, което не му позволява да реагира със слаби или разредени киселини. Живакът се среща в природата главно под формата на минерала цинобър (HgS). Извлича се от цинобъра

чрез нагряване в присъствието на въздух: $HgS_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow Hg_{(g)} + SO_{2(g)}$. След кондензиране на живачните пари се получава течен живак. Съществуват седем стабилни изотопи на живак, като най-разпространен е ^{202}Hg (Berlin at al 2007, 2015, National Center for Biotechnology Information 2021, Encyclopedia Britannica).

Живакът съществува в три различни химични форми: елементен или метален, неорганичен (най-често замърсител на работна среда) и органичен (напр. метилживак, на който хората могат да бъдат изложени чрез диетата си). Всяка от тях притежава различни свойства, употреба и токсикологичен профил.

Елементният живак, Hg^0 е най-разпространената форма на живак в атмосферата. Поради високото си парно налягане при стайна температура образува едноатомни пари, които са без цвят и мирис, 7 пъти по-тежки от въздуха. С повишаване на температурата неговите изпарения се увеличават и те са силно токсични (UNEP 2002, 2008, WHO 2003, WHO 2017).

Освен в елементарно състояние Hg съществува в неорганични живачни съединения с хлор, сяра и кислород, в които е от I и от II валентност (mercurous/меркуро-, Hg_2^{2+} и mercuric/меркури-, Hg^{2+}). Химичните съединения на Hg (II) се срещат по-често, отколкото на Hg (I). Повечето неорганични живачни съединения са бели прахове или кристали, с изключение на живачния сулфид (цинобър), който е червен и става черен след излагане на светлина. Неорганичните живачни соли обикновено се намират във форми на живачен сулфид (HgS), живачен оксид (HgO), живачен (меркури) хлорид ($HgCl_2$, сублимат), живачен (меркуро) хлорид (Hg_2Cl_2, каломел), живачен йодид (HgJ_2), живачен цианид ($Hg(CN)_2$). От тях най-токсични са меркурихлоридът и меркурицианидът, чиито летални дози са 0,20 – 0,50 g и 0,50 – 1,0 g, съответно (Калоянова 1983).

Живакът се свързва с въглерод, при което се образуват органични живачни съединения (диметилживак $(CH_3)_2Hg$, фенилживак ($C_6H_5Hg^+$, PhHg), етилживак ($C_2H_5Hg^+$, EtHg) и метилживак (CH_3Hg^+, MeHg)). Подобно на неорганичните живачни съединения, метилживакът и фенилживакът съществуват като соли (напр. метилживачен хлорид или фенилживачен ацетат). Най-разпространеното органично живачно съединение в околната среда е метилживакът. Метилживакът се образува от метилирането на неорганичен живак от микроорганизми в околната среда, а не от човешката дейност, има способност да се натрупва и концентрира, най-вече в рибата (UNEP 2002, Динева 2016).

Живак е открит в египетските гробници от 1500 г. пр.н.е. В Китай, Индия и Тибет е използван за удължаване на живота, лечение на фрактури и поддържане на добро здраве. Древните гърци и римляните са използвали живак в козметиката (New World Encyclopedia).

Живакът има широко и разнообразно съвременно приложение в промишлеността и техниката, поради своите химични и физични свойства: в хлоралкалното производство (хлор и сода каустик); при производството на измервателно и контролно оборудване (барометри, термометри, ареометри; рентгенови тръби; флуоресцентни лампи); при добиването и пречистване на злато и сребро; в селското стопанство – фунгициди и бактерициди; в денталната амалгама; като консервант във ваксини, за защита от бактериално замърсяване (тиомерсал); в пигменти и др. (Jaishankar et al 2014, Basu et al 2023). Въпреки сериозните дебати за потенциалната токсичност на етилживак в тиомерсал (консервант, влизащ в състава на ваксините и състоящ се от почти 50 % етилживак), според Глобалния консултативен комитет по безопасност на ваксините (ГККБВ) към СЗО, не съществуват доказателства за токсичност при кърмачета, деца или възрастни, изложени на тиомерсал във ваксини (WHO, 2006).

II.2. Професионална и непрофесионална експозиция

Живакът е естествен елемент, с разпространение в земната кора около 0,05 mg/kg и със значителни локални отклонения. Живакът се отделя в околната среда както от природни, така и от антропогенни източници. Нивата на живак в околната среда съществено са се увеличили от началото на индустриалния период. Ежегодно в околната среда постъпват от 3 000 до 5 000 тона живак в резултат на естественото му изпарение от земната кора и океаните и повторно емитирани емисии; от човешка дейност - по-специално от работещи с въглища електроцентрали, изгарянето на въглища за битови нужди, промишлените процеси, инсталациите за изгаряне на отпадъци; в резултат на добива на живак, злато и други метали - 2 000 тона годишно. За промишлена употреба се произвежда приблизително 2000 тона живак годишно, но в последните години световното производство на живак за търговски цели постепенно намалява (Berlin et al 2007, 2015, Sundseth et al 2017, Официален вестник на Европейския съюз 2007).

В направено проучване на живачни биомаркери, приложени към 335 991 индивида, обхващащо 312 статии от 75 страни, е установено, че всички популации в света са изложени на някакво количество живак и че има голяма вариабилност в експозициите в и между страните и регионите (Basu et al 2018).

Според Програмата за наблюдение и оценка на Арктика девствените райони без местни източници на живачни емисии, като Арктика, също са неблагоприятно засегнати поради трансконтиненталния и глобален транспорт на Hg. Отделеният живак остава в околната среда, където циркулира в различни форми между въздуха, водата, утайките, почвата и биотата (Chemistry, Exposure, Toxicokinetiks, and AMAR 2002).

Хората са изложени на живачно въздействие обикновено в ниска (хронична) доза. Експозиция на живак във високи дози може да възникне при промишлени аварии за много кратки периоди.

Инхалацията на живачни пари е основният път за професионална експозиция, но живак може да се абсорбира и през кожата. Професионални експозиции могат да възникнат там, където живак или живачни съединения се произвеждат, използват в процеси или се влагат в продукти. Към високорисковите професии се отнасят свързаните с: първичен добив и преработка на живак, злато и сребро (Bose-O'Reilly et al 2008, Diaz et al 2018); производство на амалгами, барометри, батерии, флуоресцентни лампи (Al-Batanony et al 2013, Martinez 2020); производство на хлор и сода каустик (Ellingsen et al 2001, Shirkhanloo et al 2014); работа в химически лаборатории и зъболекарски кабинети (Khwaja and Abbasi, 2014); металургия (Finster et al 2015); изгаряне на въглища и битови отпадъци и управление на отпадъци от живак (Dziok et al 2021). Денталните медици могат да бъдат група в риск от повишени нива на живак в кръвта, вследствие професионална експозиция от амалгама; нивата на метала в тази група са увеличени от 1,5 до 6 пъти спрямо другите групи (Nagpal et al 2017, Маркова 2019).

Професионална експозиция с концентрации на живак > 0,1 mg/m3 може да причини меркуриализъм (общо отравяне от хронично вдишване на живачни изпарения) (Berlin 2015).

Експозицията на живак, която не е свързана с работното място, е основно от въздух, храна, почва, питейна вода, дентални амалгами и ваксини, които съдържат живак, като консервант.

Елементният живак, неорганичните и органичните живачни съединения могат да се трансформират в околната среда от една форма в друга в поредица от сложни

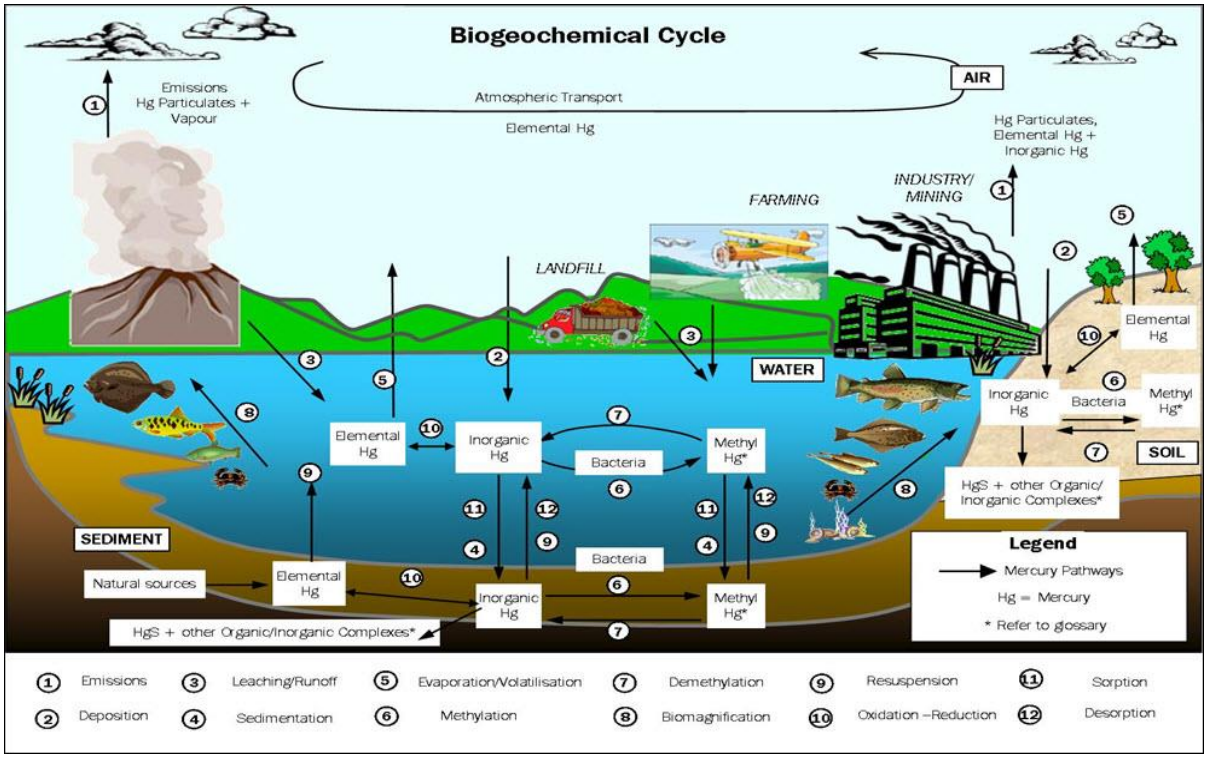
процеси. Елементният живак е преобладаващата форма на живак в атмосферата, докато неорганичните и органичните съединения на живака съществуват най-вече в сухоземни и водни среди. Трансформацията между различните форми е непрекъснат процес и може да бъде причинена от естествени и антропогенни дейности. По време на този биогеохимичен цикъл, хората, растенията и животните са експонирани на живак, което може да доведе до различни въздействия върху здравето (EFSA 2008).

Приема се, че глобалната фонова концентрация на живак във въздуха е в диапазона 1,5 – 1,7 ng/m^3 в северното полукълбо и 1,1 – 1,3 ng/m^3 в южното полукълбо (Lindberg et al 2007, Sprovieri et al 2010, EFSA 2012). Американският съвет на правителствените специалисти по индустриална хигиена (ACGIH) е установил прагова граница за живачни пари 0,05 mg/m^3 въздух при експозиция 40 часа/седмица. Дългосрочното хронично излагане на живачни пари над 0,05 mg/m^3 въздух може да доведе до кумулативно отравяне. През последните 100 години се наблюдава 70 % повишаване на нивата на атмосферния живак над естествения фон, измерен преди индустриализацията поради антропогенни емисии. Това увеличение на нивата на живак представлява глобална заплаха за здравето на хората и за екосистемите.

Според Програмата на ООН за околната среда 30 % от сегашните емисии в атмосферата са антропогенни (около 2000 тона), 10 % идват от природни източници, а останалата част (60 %) от "ре-емисии" на живак, натрупан в почви и океани с течение на времето (UNEP, 2013). Установено е, че нивата на живак в атмосферата са между 3 и 6 пъти по-високи от нивата преди индустриализацията (WHO, 2003).

След попадане в околната среда, Hg остава там, циркулирайки във въздуха, водата, почвата и биоценозата в различни органични и неорганични форми. Отделя се във въздуха под формата на неорганичен Hg или живачни пари от руднични залежи, които съдържат живак, от емисиите на въглищни централи, от изгарянето на общински и медицински отпадъци, от производството на цимент, от неконтролирани изпускания от заводи, използващи живак и др. От атмосферата се отлага върху земната повърхност чрез валежите и оттам се включва в утайките (дънните седименти), където се метилира от микроорганизми (бактерии, гъбички и фитопланктон в океана). Растенията и седиментните материали, съдържащи метилживак, се поемат от малки риби, които служат за храна на по-големи риби, които накрая се консумират от хората. При този процес се наблюдава силно нарастване на концентрацията на живак - биоакумулиране. Това увеличение може да доведе до концентрации на метилживак в тъканите на рибите, които са значително по-високи от нивата на неорганичния живак във водата.

Концентрацията на MeHg в рибите зависи от редица фактори като съдържание на живак във водата и дънните седименти, също и видовете, възрастта и размера на рибата (UNEP, 2008; Polak-Juszczak 2012, Berlin et al 2015, EPA 2017, Yokoyama 2018) (Фигура 1).



Фиг. 1. Биогеохимичен цикъл на живак, Ministry for the environment, New Zeland, 2008

В храните нивата на Hg в повечето случаи са под граница на откриване (LOD), която обикновено е 20 ng/g свежо тегло. Предполага се, че 80 % от общия живак в ядливите рибни тъкани е под формата на метилживак и 20 % - неорганични живачни съединения. В зависимост от фактори като pH, електропроводимост на водата и вид, възраст и размер на рибата, нормалните концентрации в ядливите тъкани на различни видове риби (основни източници на метилживак (70 – 90 %)) варират от 50 до 1400 ng/g свежо тегло. Големи хищни риби, тюлени и китове съдържат най-високите средни концентрации живак (WHO 2000, Zahir et al 2005). Направено проучване в Словения показва, че най-високи нива на Hg са открити в кръв и коса от изследвано население от крайбрежната част, поради средиземноморската диета, която включва по-голямото потребление на риба и други морски дарове. При участниците, консумирали морски дарове поне веднъж седмично, се наблюдават средно 89 % по-високи нива на Hg в кръвта, 30 % увеличение на нивата на Hg в урината и 2,3 пъти по-високи нива на Hg в

косата, отколкото при тези, които ядат морски дарове по-малко от веднъж месечно (Tratnik et al 2019).

Две научни становища на EFSA разглеждат съответно рисковете от живак и метилживак в храните и ползите за здравето от риба и морски дарове. Според първото становище допустимият седмичен прием за метилживак е 1,3 µg/kg b.w., изразено като живак; второто препоръчва седмичен прием на риба между 1-2 и 3-4 порции, за да се реализират ползи за здравето, като например подобряване на неврологичното развитие на децата и намален риск от коронарна болест на сърцето при възрастни (EFSA 2012).

В съответствие с JECFA (Съвместен експертен комитет на ФАО и СЗО по хранителни добавки), Експертната група по замърсителите в хранителната верига на Европейския орган за безопасност на храните (ЕОБХ) въвежда допустим седмичен прием (TWI) за неорганичен живак 4 µg/kg b.w., изразен като живак.

EPA (Агенция за опазване на околната среда на САЩ) определя референтна доза (RfD) за живак 0,1 µg/kg b.w.day, а редица страни издават препоръки при хранене на бременни жени и деца да се избягва консумацията на риба с високо съдържание на живак (Selin 2009, Varkey et al 2014).

Епидемиите от MeHg в Ирак и залива Минамата, Япония, са доказателство за токсичността и неврологичните увреждания, които причинява Hg.

През 70-те години на миналия век в Ирак е регистрирано отравяне с метил- и етилживак след консумация на зърнени семена, третирани с фунгициди, съдържащи тези алкилживачни съединения за предотвратяване на гъбични заболявания по време на поникване. Хората страдат от парестезия (изтръпване на кожата), атаксия (липса на координация на мускулните движения) и загуба на зрението. Повече от 6500 лица са хоспитализирани и 459 са починали от консумацията на замърсения с живак хляб (Takizawa 2002, Diez 2009, Genchi et al 2017).

Значителен пример за експозиция на живак, засягащ общественото здраве, възниква в Минамата, Япония, между 1932 и 1968 г., когато заводи за производство на ацеталдехид, винилхлорид, сярна, фосфорна киселина и карбид изхвърлят отпадъчни води, съдържащи неорганичен живак в залива Минамата, богат на риба и черупчести мекотели и осигуряващ основен поминък за местните жители и рибари от други райони. Метилживакът, страничен продукт при производството на ацеталдехид и изхвърлян с отпадните води на химическите предприятия, се натрупва по хранителната верига в телата на морските обитатели. Под въздействието на някои микроорганизми живакът и неговите съединения се превръщат в метилживак. В продължение на много

години не се разбира, че рибата е замърсена с живак и причинява странна болест в местната общност и в други области. Най-малко 50 000 души са засегнати до известна степен и повече от 2000 случая на болест на Минамата са доказани. Наблюдава се увреждане на мозъка, парализа, ограничаване на зрителното поле, загуба на слух и зрение, непоследователна реч, кома и смърт. При бебета, чиито майки са били натровени, се наблюдава умствена изостаналост, периферна невропатия и церебрална парализа (Diez 2009, Genchi et al 2017, Пантелеева 2018).

Поради установената връзка между консумацията на замърсени с живак храни и проявите на болестта Минамата, през 2013 г е подписана, а от август 2017 г. е в сила Конвенцията Минамата относно живака, международно споразумение за намаляване на замърсяването с живак от специфичните човешки дейности, отговорни за най-значимите изхвърляния на живак в околната среда. Главната цел на Конвенцията е да се осигури опазване на човешкото здраве и околната среда от емисии с антропогенен произход и изпускане на живак и живачни съединения. Разпоредбите на Конвенцията регулират целия жизнен цикъл на живака и са в съответствие със съществуващите споразумения за управление на опасни химикали и отпадъци (Конвенция Минамата, EPA 2017, Пантелеева 2018).

По данни на Световната здравна организация живакът в питейната вода обикновено е в диапазона 5–100 ng/l, приблизителна средна стойност 25 ng/l, главно като Hg^{2+}. WHO определя препоръчителна стойност от 1 µg/l общ живак в питейни води (Michalke 2016).

Друг източник на експозиция на живак е денталната амалгама - зъбен възстановителен материал (50 % течен живак и 50 % метална сплав от сребро, мед и калай), използван в стоматологията от 150 години поради ниската си цена, здравина, издръжливост и бактериостатични ефекти. Популярността на амалгамата като възстановителен материал намалява в наши дни поради опасения от вредните въздействия върху здравето, замърсяването на околната среда и естетиката (Rathore et al 2012). В зависимост от броя на амалгамените пломби, очакваната средна дневна абсорбция на живачни пари от зъбни пълнежи, според някои автори варира между 3 и 17 µg/d (Varkey et al 2014, Toxicological profile for mercury 1999). Според други тези цифри са неверни и техните преизчисления намаляват дневния прием на живак от пломби до около 2 µg (WHO 2000, Jirau-Colon et al 2019).

Живакът в зъбните пломби представлява около 10 % от общото потребление на живак в световен мащаб. По данни от направено проучване най-опасно за човешкото

здраве е полирането на амалгамени обтурации, следвано от премахването на стари пломби, а най-малко живак се отделя при поставянето на нови такива (Маркова 2019). Денталната амалгама е най-големият източник на Hg в канализацията и всички канализационни системи имат високи нива на живак. Тя е вторият по големина източник на живак във водните обекти и рибите, след емисиите, и основен източник на емисии на живак във въздуха (от крематориумите, сметищата и канализационните отпадъци) (Barregard et al 2008, DAMS-dental amalgam mercury solutions 2019).

Експозиция на органичен живак може да възникне и при използването на избелващи кожата кремове и други фармацевтични продукти, съдържащи живак. Той е използван в миналото, а в някои африкански и азиатски държави и до днес, като съставка в избелващи кожата кремове и сапуни. Наличието на живак в този тип козметика е сериозен проблем за човешкото здраве, тъй като се прилага редовно и обикновено за продължителен период от време. При такава хронична употреба, живачните съединения лесно се абсорбират през кожата при локално приложение, кумулират в организма и това води до тежки реакции (WHO 2011, Sahu et al 2014). В повечето развити страни приложението на живак и неговите съединения в медицината и козметиката е значително ограничено, което води до понижаване на живачната експозиция.

Тиомерсалът действа като консервант във ваксините за предотвратяване на бактериален или гъбичен растеж в случай, че ваксината е случайно заразена, което може да се случи при многократно пробиване на многодозови флакони. Тиомерсалът е 49,6 % живак по тегло и при постъпване в тялото се разпада до етилживак и тиосалицилат, които лесно се елиминират.

Добивът и преработката на златосъдържащи руди са основните източници на емисии на Hg в околната среда и отделят 1400 тона годишно във вода, въздух и почва. Приносът на тези източници е 37 % от общите антропогенни емисии през 2010 г. и 24 % през 2011 г. Най-големите източници на емисии живак са в Китай, Индонезия и Колумбия. Златодобивът е дейност, която използва амалгамирането с живак като основно средство за добив на злато, и може да доведе до изпускане в околната среда на 1 до 2 g живак на грам произведено злато. Освен при преработвателните процеси, живак се отделя и при изгарянето на амалгамата, при което концентрациите на живак в атмосферата достигат опасно високи стойности и обикновено надвишават границата за експозиция на човека, определена от Световната здравна организация (1,0 $\mu g/m^3$) (Diaz et al 2018, Esdaile and Chalker 2018, Calao-Ramos et al 2021).

В България добив и преработка на златосъдържащи руди се извършва в: находище „Елаците“, разположено в землищата на гр. Етрополе и с. Челопеч; находище Асарел, участък „Запад“, Панагюрище; находище „Чала“ в Хасковска област; рудник „Ада тепе“ на находище „Хан Крум” до Крумовград; находище „Седефче“ в община Момчилград. България е на четвърто място в Европа по добив на злато (по данни на Българска минно-геоложка камара за 2021 г.).

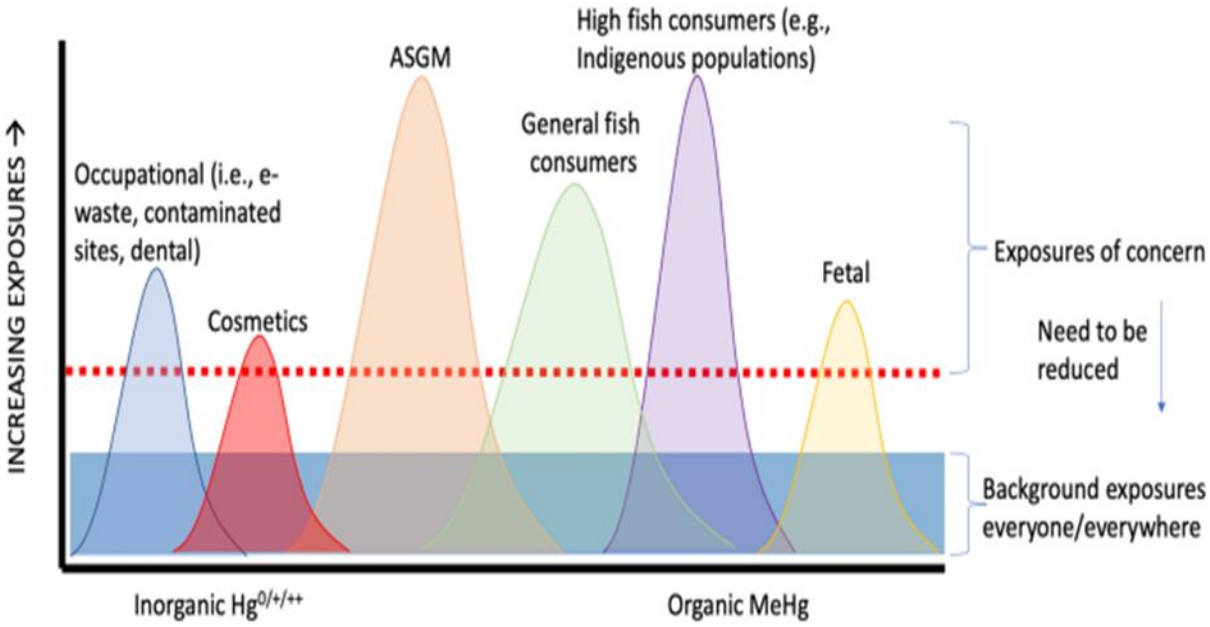
Агенцията за опазване на околната среда на САЩ, Агенцията за контрол на храните и лекарствата на САЩ (FDA), Агенцията за регистър на токсични вещества и болести на САЩ (ATSDR) и Световната здравна организация са създали насоки за максимално допустими дневни експозиции на живак, показани в Таблица 1.

Табл. 1. Максимално допустими дневни експозиции на живак (Hurley 2010)

Организация	Максимално допустима експозиция на живак (μg/kg/day)
EPA	0,1
ATSDR	0,3
FDA	0,4
WHO	0,47

Когато тиомерсалът се използва като консервант във ваксините (най-често противогрипни), той присъства в концентрации до 0,01 % (50 микрограма тиомерсал на 0,5 ml доза или 25 микрограма живак на 0,5 ml доза) (Hurley 2010, EPA 2018).

От Фигура 2, на която са показани групите от населението с относително висока експозиция на живак (Basu et al 2023) се вижда, че най-сериозно експонирани са потребителите на големи количества риба и занимаващите се с ръчен и дребномащабен добив на злато.



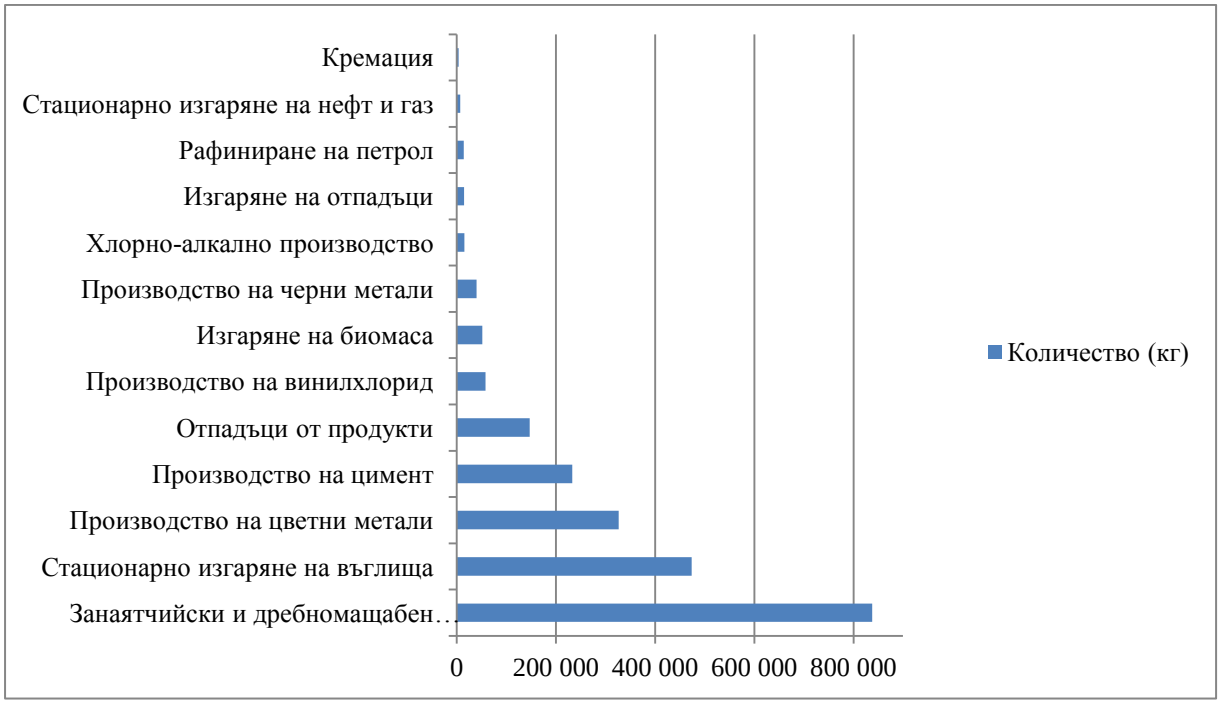
Фиг 2. Групи от населението с относително висока експозиция на живак и неговите съединения (Basu et al 2023)

Доклад на UNEP от 2002 г. класифицира източниците на живак и свързаните с тях рискове от експозиция в четири групи: (1) естествени, дължащи се на естествено срещащия се в земната кора живак (вулканична дейност, изветряне на скали, горски пожари); (2) антропогенни, дължащи се на живачните примеси в суровини (минна индустрия, цветна металургия, химическа промишленост); (3) антропогенни, дължащи се на изпускане на живак от дейности на човека (хлор-алкално производство, в което живакът се използва като катализатор; употреба на пестициди – фунгициди; амалгами в стоматологията; добив и преработка на злато и сребро; производство на огледала и медицинско оборудване, бои и багрила, експлозиви, гуми и пластмаси, батерии); (4) исторически антропогенни източници, дължащи се на предишни отлагания в почви, седименти, води, депа за отпадъци (Diez 2009, Bose-O'Reilly et al 2010, Доклад на UNEP 2002).

В доклад на UNEP от 2018 г. е направена оценка на глобалните емисии на живак от антропогенни източници (приблизително 2220 тона годишно) (Таблица 2 и Фигура 3), според която в световен мащаб занаятчийският и дребномащабен добив на злато (ASGM) е най-големият източник на антропогенни емисии на живак (37,7 %), следван от стационарно изгаряне на въглища (21 %). Други големи източници на емисии са производството на цветни метали (15 %) и производството на цимент (11 %).

Табл. 2. Глобални източници на живак (UNEP, 2018)

Източник	Количество (кг)
Занаятчийски и дребномащабен добив на злато	837 658
Стационарно изгаряне на въглища	473 777
Производство на цветни метали	326 657
Производство на цимент	233 168
Отпадъци от продукти	146 938
Производство на винилхлорид	58 268
Изгаряне на биомаса	51 860
Производство на черни метали	39 903
Хлорно-алкално производство	15 146
Изгаряне на отпадъци	14 944
Рафиниране на петрол	14 377
Стационарно изгаряне на нефт и газ	7 130
Кремация	3 768



Фиг. 3. Оценка на Hg емисии по сектори в kg, 2018 (общо 2 223 594 kg), в световен мащаб (UNEP, 2018)

На Фигура 4 е представена оценка на Hg емисии от антропогенни източници в България, според която най-големият източник на антропогенни емисии на живак е производството на цветни метали, следвано от занаятчийския и дребномащабен добив на злато. Други големи източници на емисии са хлорно-алкалното производство и стационарното изгаряне на въглища.

Фиг 4. Оценка на Hg емисии по сектори в kg, 2018 (общо 9 616 kg), България (UNEP, 2018)

Елиминирането на рисковите фактори чрез извършване на промени в хранителния режим и в жизнената среда може да помогне за намаляване на нивата на живак в организма. За предотвратяване освобождаването на живак в околната среда и експозицията на хора е необходимо: елиминиране на производството и използването на живак в минното дело и промишлеността; използване на чисти енергийни източници, които не изгарят въглища; преминаване към неживачни термометри и сфигмоманометри в здравеопазването и прилагане на правила за безопасна работа, употреба и обезвреждане на продукти и отпадъци, съдържащи живак и др. (Mercury and health 2017). Съгласно Регламент (ЕС) 2017/852 употребата на живак и живачни

съединения в производствените процеси трябва да се прекрати постепенно и за тази цел е необходимо да се търсят алтернативни на живака вещества, по-малко опасни за човешкото здраве и околната среда. Емисиите на Hg и живачни съединения в атмосферния въздух от обекти на територията на САЩ от 2007 г. до 2017 г. са намалели с 68 % (EPA 2017).

II.3. Токсично действие – елементен, неорганичен и органичен живак

Токсичното въздействие на живака зависи от редица фактори като химическа форма на елемента (йонна < метална < органична), абсорбирана доза, вид (остра или хронична) и път (инхалация, поглъщане или дермален контакт) на експозиция, възраст и здравословно състояние на съответния индивид, диетични модели на консумация на риба и морски дарове (Clarkson and Magos 2006, Bernhoft 2012, Gupta et al 2018).

Трите форми на живак се различават по степен на токсичност и въздействие върху нервната, храносмилателната и имунната системи, както и върху белите дробове, бъбреците, кожата и очите.

Живакът може да увреди всеки орган, тъй като всяка една от формите му променя клетъчните функции чрез промяна на структурата на протеините и свързването със сулфхидрилни и селенохидрилни групи.

Елементният живак най-дълго се задържа в мозъка с нива, откриваеми в продължение на години след експозицията. Въпреки, че мозъкът е критичният орган за живак, металът може да увреди и други органи и да доведе до неправилното им функциониране. Наблюдава се кумулиране на елементен живак в щитовидната и надбъбречната жлези, черен дроб, бъбреци, кожа, потни жлези, мускули, миокард. Елементният живак в течна или парова форма е слабо токсичен при поглъщане, тъй като не се абсорбира добре от гастроинтестиналния тракт (по-малко от 0,01 %). Хроничната експозиция на елементен живак атакува централната и периферна нервна система и бъбреците (Chrystall and Rumsby 2009, Bernhoft 2012, Park and Zheng 2012, Gupta et al 2018, Olson 2018, Jirau-Colon et al 2019).

Неорганичният живак се среща предимно под mercuric формата, Hg^{2+}. Острата експозиция на високи дози неорганичен живак може да доведе до увреждане на стомашно-чревния тракт, нервната система и бъбреците. Симптомите на висока експозиция на Hg^{2+} включват: кожни обриви и дерматити, потъмняване на оцветяването на лигавицата на устната кухина, промени в настроението, загуба на

паметта, психични разстройства и мускулна слабост (EPA 2017). Хроничната експозиция на неорганичен живак води до полиурия (количеството диуреза за 24 часа е над 2 l) и протеинурия (наличие на белтък в урината, количество до 200 mg за 24 часа е нормално), която при тежки случаи може да се развие в нефритен синдром с хематурия (наличие на червени кръвни телца в урината) и анурия (бъбреците не отделят урина и пикочният мехур е празен, няма позиви за уриниране) (WHO 2000, Broussard et al 2002, Chrystall and Rumsby 2009, Park and Zheng 2012).

Биологичният полуживот на Hg (елементен и неорганичен) в организма е около два месеца. Основните екскреторни пътища включват урина и фекалии, въпреки че малко количество инхалиран живак може да бъде елиминирано и чрез дишането, потта и слюнката. Hg в урината е свързан главно с експозицията на неорганични съединения. Нивото на Hg в кръвта се измерва скоро след краткотрайно и високо ниво на експозиция, тъй като намалява в рамките на дни от експозицията. Hg в кръвта не дава представа за общото телесно натоварване. Концентрацията на Hg в урината е най-добрият биомаркер за дългосрочно излагане на елементен и неорганичен живак, които се отлагат в тъканите на бъбреците. За оценка на дългосрочна експозиция може да се използва Hg в косата, но поради потенциално външно замърсяване не се препоръчва (Mahaffey 2005, Chan 2011, Bernhoft 2012, Park and Zheng 2012, Gupta et al 2018).

Органичният живак, от всички живачни форми, е най-опасен за живите видове, тъй като се абсорбира лесно в стомашно-чревния тракт и може да мигрира през клетките, които обикновено формират бариера пред токсикантите. Метилживачните съединения могат да се трансформират в съединения, които преминават през кръвно-мозъчната и плацентарна бариери, което позволява живакът да реагира директно с мозъчните и феталните клетки. MeHg засяга развитието на плода, преминава в майчиното мляко и се концентрира в бъбреците и централната нервна система. Чрез кърмата бебетата могат да кумулират тези токсични съединения, особено в черния дроб, мозъка, бъбреците и мускулите. Ефектите на органичния живак са най-големи в централната и периферната нервни системи (Choi and Grandjean 2008, Chrystall and Rumsby 2009, Jaishankar et al 2014, Genchi et al 2017).

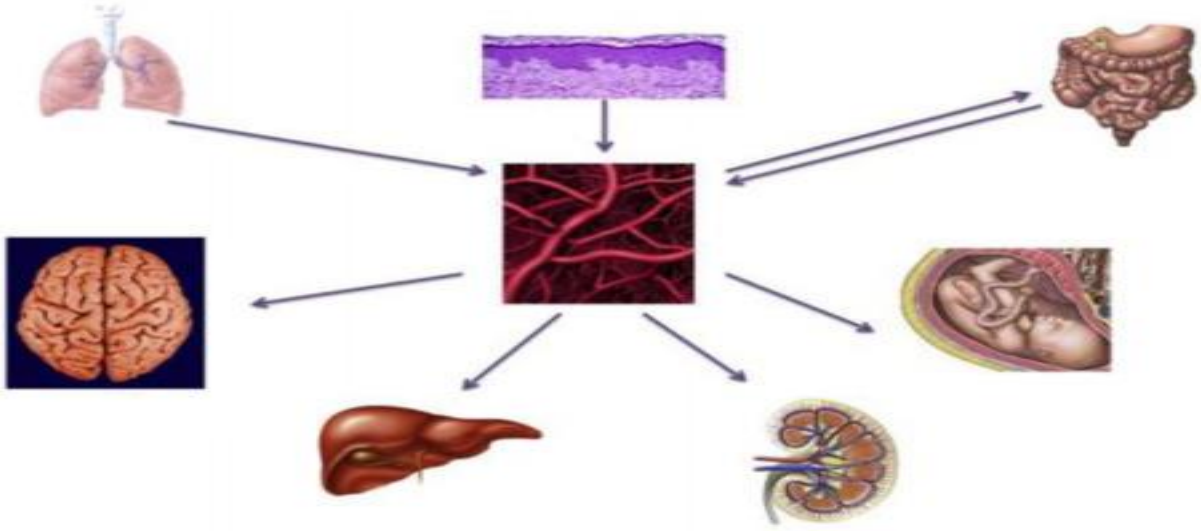
Експозицията на органичен живак, обикновено е в две основни форми: метилживак (CH_3Hg^+) главно от консумацията на риба и етилживак ($C_2H_5Hg^+$) от лекарствени продукти (напр. като ваксини). Органичните живачни съединения, постъпващи в организма на човек, предизвикват необратими промени в мозъка.

Метилживакът е изключително токсичен за човека. Средният период за полуелиминиране от кръвта е 65 дни, от косите – 72 дни, а от целия организъм – 76 дни. Екскрецията му от мозъка е най-продължителна – около година, но има експериментални данни за високо съдържание на живак дори 10 години след прекратяване на въздействието му (Пантелеева 2018).

Основните пътища на екскреция на метилживак са жлъчката и фекалиите (~ 90 %) и в по-малка степен урината. Тъй като екскрецията на метилживак през урината е много слаба, концентрацията на Hg в урината не е добър показател за измерване на натрупването на MeHg в организма или неговата концентрация в основните органи. Освен това органичният живак може да се екскретира чрез кърмата (около 20 %), и периодът на полуживот на метилживака при кърмещите жени е много по-кратък, отколкото при други жени (Bernhoft 2012, Hong et al 2012, Diez 2009, Rice et al 2014).

Възможните симптоми на отравяне с метилживак могат да включват: загуба на периферното зрение; чувства на "игли", обикновено в ръцете, краката и около устата; липса на координация на движенията; увреждане на речта, слуха, ходенето; мускулна слабост. Метилживакът се счита за потенциален канцероген за хората от Международната агенция за изследване на рака (IARC, 1993) и е класифициран в група 2B, а елементен живак и неговите неорганичните съединения са класифицирани в т. нар. приемлива група на канцерогенност (Група 3) (Martin and Griswold 2009, Matta and Gjyli 2016, Богоева и Блажева 2014).

На Фигура 5 са показани жизненоважните органи, върху които MeHg оказва най-силно влияние (Gupta et al 2018).



Фиг. 5. Разпределение на MeHg в човешкото тяло

За избягване на прекомерна експозиция от органичен живак, се препоръчва да се консумира два пъти седмично мазна риба, която обикновено е с ниско съдържание на Hg (Virtanen et al 2005, Mozaffarian and Rimm 2006).

II.4. Съдържание на живак в различни среди: козметични продукти, храни и хранителни добавки, води, почви и утайки, полимерни материали

Козметични продукти

Живакът се използва в козметичните формули. В неорганична форма той се употребява заради свойствата си за изсветляване на кожата, а в органична форма (фенилживачни и етилживачни соли) като консервант в спирали и продукти за почистване на грим за очи. След дермално приложение Hg прониква през космените фоликули и потните жлези на кожата, при което се редуцира до метална форма, която се натрупва в кожната тъкан. Hg инхибира ензима, образуващ меланин, поради което се използва в кремове за изсветляване на кожата (Chan 2011, Tamara Attard and Everaldo Attard 2022).

Проучвания показват значително натрупване на живак при потребители на козметика в косата (22,5 ppm, два пъти повече от неизползващи козметика), кръвта (до 233 nmol/l, повече от четири пъти от неизползващи козметика) и урината (до 2531 nmol/ден, петдесет пъти повече от неизползващи козметика) (Chakera et al 2011, Tang et al 2013, Tamara Attard and Everaldo Attard 2022).

Замърсяването с Hg в козметичните продукти за очи варира значително: до 181 ppm в сенките за очи, до 67,42 ppm в моливите за вежди, до 0,002 ppm в спиралите. Освен основата за грим, където нивата на Hg достигат максимално ниво от 60,77 ppm, други продукти за лице съдържат минимални количества Hg, като кремове за лице (0,09 ± 0,37 ppm), слънцезащитни кремове (0,41 ± 1,21 ppm) и бои за лице (< 0,004 ppm). В някои проучвания се съобщава, че съдържанието на Hg в продуктите за коса е под границата на откриване, докато в други достига максимална стойност от 90,32 ppm. Продуктите за грижа за тялото (лосиони за тяло) съдържат до 47,5 ppm Hg. В някои кремове нивото на Hg достига максимум от 124,8 ppm, а в паста за зъби - 13,14 ppm (Tamara Attard and Everaldo Attard 2022).

При аналитично проучване в Китай за съдържание на живак в козметика от търговската мрежа е установено най-високо средно съдържание на живак в козметика за кожа (0,045 mg/kg), следвано от козметични продукти за коса (0,042 mg/kg).

Концентрациите на живак, открити в пробите, варират от под граница на количествено определяне (LOQ) до 0,592 mg/kg (Wang et al 2015). При анализ на избелващи кремове са получени резултати за съдържание на живак в диапазона от под граница на количествено определяне до 3,373 mg/kg (Elhad et al 2015).

Podgórska и съавт. са изследвали за съдържание на живак 268 произволно избрани козметични продукти от полски и чуждестранни марки: натурални (n=87) и конвенционални (n=181), за лице (n=134) и тяло (n=134). Всички тествани козметични продукти, както конвенционални, така и натурални, съдържат Hg над границата на откриване. Резултатите от анализа на живак в продуктите за тяло варират от 0,038 μg/kg (мляко за тяло) до 2,127 μg/kg (масло за тяло). При продуктите за лице получените данни са в диапазона 0,003 μg/kg (мицеларна течност) ÷ 37,768 μg/kg (серум за лице). Установено е, че пробите за грижа за лицето се характеризират със значително по-високо съдържание на Hg в сравнение с пробите за грижа за тялото. Съдържанието на Hg в натуралната козметика и конвенционалната козметика не се различават статистически (Podgórska et al 2021).

В изследване на български козметични продукти за коса, лице и тяло е установено наличие на живак в интервала от под LOQ до 0,040 mg/kg (Станкова и др. 2017).

Храни и хранителни добавки

Живакът може да бъде открит в повечето храни и напитки, при нива от < 1 до 50 μg/kg (Reilly, 2007). До 90 % от повечето органични живачни съединения се абсорбират от храната. По-високи нива на метилживак се откриват в морските храни. Колкото по-стари и по-големи са рибите, толкова повече метилживак е възможно да съдържат (Martin and Griswold 2009). При изследване, проведено в Австрия 2017 г. е установено, че в анализираните 30 проби морска риба живакът присъства почти напълно под формата на метилживак в граници от 0,110 до 1,0 mg/kg (Mercury-AGES). По литературни данни от други автори установеното съдържание на живак в различни видове морски и сладководни риби варира от 0,009 mg/kg до 0,29 mg/kg (Peycheva et al 2014, Nava et al 2023, Мечкуева и др. 2013).

Резултати от проучвания в страни от ЕС показват, че нивата на замърсяване с живак в растителни продукти и животински продукти от сухоземни животни са много ниски и в повечето случаи не могат да бъдат измерени.

Nava и съавтори са изследвали съдържанието на Hg в 72 различни преработени хранителни продукти (говеждо, свинско, птиче месо, ракообразни и рибни видове) с произход от и извън ЕС, закупени в супермаркети и магазини за етническа храна в Месина (Италия). Получени са ниски нива на живак за продукти от говеждо, свинско и птиче месо, вариращи от < LOQ за повечето проби до 3,727 μg/kg (Nava et al 2023).

При определяне нивата на живак в шестдесет проби от зърнени култури и производни, предлагани на пазара в Мадейра (ориз, царевично брашно, ръжено брашно, пшенично брашно, ръж, пшеница, овес, царевица и кус-кус) и четиридесет проби от зърнени храни и производни, предлагани на пазара в Азорските острови (царевично брашно, пшенично брашно), Rubio и съавт. установяват, че по отношение на общия живак, стойностите се движат от 0,0001 до 0,0013 mg/kg (ориз, следван от пшеницата (0,001 mg/kg)) (Rubio et al 2023). В Китай средното съдържание на живак, изследвано в 507 проби кафяв и полиран ориз е 4,2 и 3,3 μg/kg съответно (Zhao et al 2020).

Докладвани в литературата са много ниски нива, средно 0,001 mg/kg, най-висок резултат 0,010 mg/kg при изследване на 483 проби мляко и млечни продукти от търговската мрежа и директно от производителите в Полша за наличие на живак (Starska et al 2011).

В публикувани данни за съдържание на живак в 455 проби от зеленчуци с произход от 31 страни, концентрацията на живак е под LOQ (Lazovic et al 2023). В 559 проби плодове и плодови продукти от страни в и извън ЕС докладваните средни съдържания на живак в изпитваните проби са ниски: пресни горски и други малки плодове (0,0004 - 0,0021 mg/kg), други пресни плодове (0,0003 - 0,0017 mg/kg). Подобни резултати са получени и за замразени плодове, плодови заготовки и консервирани продукти. Малко по-високо ниво на Hg е открито в сухите плодове – средната стойност е в диапазона: 0,0009 - 0,003 mg/kg. Най-високата стойност на живак е установена във вносни сушени ябълки - 0,016 mg/kg (Mania et al 2021).

Gajek и колектив са проучили съдържанието на живак в 180 проби вино (червено, бяло и розе) с произход от различни страни (n=22), сред които и България (2 червени и 3 бели вина). Hg не е открит в нито една от изследваните проби вино (всички резултати са под границата на количествено определяне) (Gajek et al 2021).

Хранителните добавки представляват голяма група хранителни продукти. Те се използват с профилактична цел, за подпомагане на терапията или за допълване на диетата с липсващи хранителни вещества, а понякога се третират и като лекарства.

При изследване на съдържанието на живак в хранителни добавки, налични на полския фармацевтичен пазар, използвани като укрепващи препарати, които подобряват косата, кожата и ноктите, регулират нивата на глюкозата или подпомагат отслабването, най-ниско съдържание на живак е открито в препарат от хвощ (0,07 µg/kg), а най-високо – в препарати с бамбук (4,21 mg/kg) и с водорасли (1,81 mg/kg) (Brodziak-Dopierała et al 2018, Puścion-Jakubik et al 2021). Резултати от проучване на съдържанието на живак в 39 проби от хранителни добавки, взети в град Ханой, показват замърсяване с живак в 13 хранителни добавки на пазара в диапазона 5,41 - 450 µg/kg (Van Anh et al 2022).

Води

Питейната вода е жизнена необходимост за всички познати форми на живот. Човек може да бъде изложен на живачна експозиция и от питейна вода. В нея най-често се срещат неорганични живачни съединения, а най-рядко – органични живачни съединения. Живак в питейната вода може да попадне по различни пътища: дъждовете и снеговете пренасят Hg от въздуха в повърхностните води (езера, реки и др.), Hg прониква в подземните води от промишлени зони, депа за опасни отпадъци, приложения на пестициди на живачна основа върху земеделски земи и др. В Националния доклад за състоянието и опазването на околната среда в РБългария не са съобщени данни от провеждания контролен мониторинг на питейната вода през 2020 г. за стойности на живак, превишаващи максималната стойност (1,0 µg/l), обявена в Наредба № 9 за качеството на водата, предназначена за питейно-битови цели.

Публикувани са данни от изследване на 35 проби от водопроводната мрежа на Ибагуе, Колумбия за идентифициране на живак. В системата за водоснабдяване са установени нива на живак от 0,001 до 0,004 mg/l в концентрации, по-високи от разрешените от местната нормативна уредба (0,001 mg/l), главно във водоснабдителни системи с ниска степен на сложност и силно антропогенно въздействие (Barragan et al 2020).

Varde и съавт. са анализирали 244 бутилирани води (минерална, изворна и питейна) от 164 марки вода, налични на италианския пазар, от 136 извора, разположени в 18 италиански региона. За сравнение са анализирани 11 бутилирани води от 5 марки от други европейски страни (Дания, Франция, Словения и Испания). Hg е открит в концентрация над LOQ в 209 от 244 италиански бутилирани води (86 % от всички). Концентрациите варират от < 0,09 до 5,39 ng/l , със средна стойност от 0,33 ± 0,41 ng/l.

За 11 бутилирани води от други страни от ЕС живакът е в диапазона на концентрация от 0,12 ng/l до 0,36 ng/l , със средна стойност от 0,22 ± 0,07 ng/l (Varde et al 2019).

Почви

Установено е, че градските почви натрупват по-високи концентрации на Hg, отколкото тези в селски и планински райони, което подчертава значението на почвите в градските системи за улавяне на Hg и предотвратяване на движението му към крайречни и водни екосистеми, където може да биоакумулира. Също така близостта до промишлени и селскостопански източници оказва значително влияние върху натрупването на Hg в почвата.

При изследване на почви от промишлено замърсени райони най-ниските средни резултати за съдържание на Hg са определени за почви в Чанчун, Китай - 0,018 mg/kg, с диапазон от 0,012 до 0,036 mg/kg и в Осло, Норвегия (0,06 mg/kg, с диапазон от 0,01–2,3 mg/kg), докато най-високите концентрации са в Палермо, Италия (средна стойност от 1,85 mg/kg, с диапазон от 0,004–2,61 mg/kg) и Глазгоу, Шотландия (1,2 mg/kg, с диапазон от 0,312–5,2 mg/kg) (Gworek et al 2020). В Испания, която е основният производител на живак в световен мащаб, като мините са разпръснати по цялата територия, съдържанието на живак в почви показва значителна вариабилност - фоновото ниво е 0,02 mg/kg, докато в минните райони се наблюдават екстремни стойности от порядъка на 40 000 mg/kg Hg (Higueras et al 2015). При проведени изследвания на съдържание на живак в горните слоеве на почва, взета от райони с антропогенна дейност във Варшава, концентациите на живак в анализираните почвени проби варират от 0,0334 mg/kg до 1,3098 mg/kg (Małuszyński et al 2019).

От почвения мониторинг в България е установено, че за периода 2005 – 2020 г. почвите са в добро екологично състояние по отношение на замърсяване с тежки метали, в това число и живак. За 2020 г. в нито един от пунктове за пробонабране (113 пункта) от Националната мрежа за почвен мониторинг няма отчетени по-високи стойности на живак от максимално допустимите концентрации, съгласно Наредба № 3 за нормите за допустимо съдържание на вредни вещества в почвите (МОСВ, ИАОС 2022).

Най-големият риск за човека е от попадане на частици замърсена почва върху растения или от използване на замърсени растения във влажни помещения, където живакът може да се изпарява във въздуха (Martin and Griswold 2009).

Утайки

Канализационните утайки, получени при биологичното пречистване на отпадъчни води, съдържат ценни за земеделието компоненти, но и токсични елементи, идващи от промишлените отпадъчни води и оттичането на дъждовната вода, които влизат в комбинираната дренажна система (Wang et al 2005, Pöykiö et al 2019, Tytła 2019).

Производството на утайки от отпадъчни води се увеличава всяка година, което е резултат от нарастването на жителите в по-големите населени места и ускореното развитие на промишлеността. Безопасното изхвърляне на утайките от отпадъчни води е един от основните екологични проблеми в целия свят. В миналото утайки от отпадъчни води са изхвърляни в морета и океани или безконтролно складирани в депа. По-късно се приема те да бъдат оползотворявани в земеделието, заради хранителните вещества в тях, но след подходящо третиране, контрол и правила при използването им, поради опасност от образуване на неприятни миризми, промени в качеството на водата и нови рискове за хората и околната среда (Zhang et al 2017). При изследване на концентрациите на Hg в проби от утайки от отпадъчни води, събрани от 59 ПСОВ в 16 провинции и общини в Китай, Hg е открит във всички проби - средна стойност от 1,38 ± 1,46 mg/kg, като концентрациите му варират от 0,3 до 7,7 mg/kg. Средната стойност е 66 пъти по-висока от средната концентрация на Hg в градските почви на Китай (0,021 mg/kg) (Liu et al 2022). От здравно-екологично проучване на съдържанието на токсични елементи в 400 проби утайки от 43 ПСОВ в България е установено, че средното съдържание на живак в анализираните проби е 1,58 mg/kg, в интервала от 0,97 mg/kg до 1,93 mg/kg (Sidjimov et al 2012).

Полимерни материали

Полимерите са високомолекулни съединения, чиито макромолекули се състоят от голям брой многократно повтарящи се и с еднакъв или различен строеж елементарни структурни звена, свързани помежду си с ковалентни химични връзки. Те са основна суровина в световен мащаб поради широкият им спектър на употреба: опаковане, строителство, транспорт, възобновяема енергия, селско стопанство, медицински изделия и др. Тези материали са изключително разнообразни по отношение на химичен състав, свойства и възможни приложения и са разпространени в различни области поради ниско тегло (плътност), диелектрични и топлоизолационни

свойства и химическа устойчивост (ECHA 2007, Lithner 2011, www.blastic.eu/knowledge-bank).

По-важни полимери са: полиетилен (PE), полипропилен (PP), полистирен (PS), поливинилхлорид (PVC), и др. Една от основните им употреби е свързана с производството на опаковки. В Европа 40 % от произведените полимерни материали за 2016 г. са оползотворени като опаковки (Plastics Europe 2017, Groh et al 2019).

Проучване за съдържание на живак в четири групи полимерни материали (PS, PP, PE, PVC) установява много ниски концентрации на елемента - в интервала от < 0,008 mg/kg до 0,18 mg/kg (Станкова и др. 2018).

II.5. Нормативни документи за ограничаване съдържанието на живак в различни среди:

Козметични продукти

Живакът и неговите съединения се отнасят към забранените от Регламент (ЕО) 1223/2009 вещества в козметичните продукти, с изключение на специалните случаи, включени в Приложение 5 на Регламента – консервантите тиомерзал и фенилживачни соли, разрешени за употреба в козметични продукти за очи. Максимално допустимата им концентрация в готовия за употреба продукт е 0,007 % (като живак). Тези живачни съединения осигуряват микробиалната защита на продуктите за грижа около очите, за да се избегнат сериозни очни инфекции и то само в случаи, че не съществуват други консерванти с еквивалентно действие. Живачните консерванти, за които се прави изключението, са особено ефективни срещу Pseudomonas aeruginosa бактерии, които могат да доведат до сериозни проблеми и увреждания на очите, включително и слепота.

В редица научни изследвания се посочва, че живакът, който е естествен елемент, разпространен навсякъде в природата - въздух, вода и почва, може да бъде открит като замърсител при производството на пигменти и в други суровини, използвани в козметичната индустрия, и дори без да е добавен умишлено към козметичните продукти, следи от него могат да присъстват в готовите козметични продукти (Bose-O'Reilly et al 2010, Bocca et al 2014, Hepp et al 2014, Iwegbue et al 2016). Друг възможен начин на замърсяване е от неправилно съхранение на крайния козметичен продукт, а също и от миграция на елемента от опаковката (ICCR, 2011). Съгласно чл. 17 от Регламент (ЕО) 1223/2009 се допускат следи от забранени вещества, дължащи се на

примеси от естествени или изкуствени съставки на производствения процес, на съхранението или на преминаване от опаковката при условие, че тяхното отстраняване е технически невъзможно при спазване на добра производствена практика и в съответствие с чл. 3 на Регламента, според който козметичен продукт, представен на пазара, е безопасен за човешкото здраве, когато се използва при нормални или разумно предвидими условия на употреба (Регламент (ЕО) № 1223/2009, БДС EN ISO 22716:2008, БДС Компас 2012).

Съгласно Ръководството „Показателите и допустимите нива за микробиологична и химична чистота на козметичните продукти и методите за проверка на съответствието с тези показатели“ са определени две групи козметични продукти: пасти за зъби и други козметични продукти за устната кухина и всички останали козметични продукти. Допустимото ниво за съдържание на живак като техническо замърсяване в готовите козметични продукти за коса, лице и тяло е не повече от 1,0 mg/kg, а за пасти за зъби и други козметични продукти за устната кухина – не повече от 0,2 mg/kg (Узунова и др. 2004, Тачев и др. 2014, Станкова и др. 2017).

Храни и хранителни добавки

С Регламент (ЕС) 2023/915 на Комисията от 25 април 2023 относно максималните нива на някои замърсители в храните и за отмяна на Регламент (ЕО) 1881/2006 са установени критериите за безопасност на храните и максимални нива на някои замърсители в храни, включително Hg. Съгласно този документ продукти, съдържащи замърсители над максималните стойности, не следва да бъдат на пазара, нито да се смесват с други храни или използвани като съставки на други храни.

В Регламент (ЕС) 2023/915, максималното ниво за живак в рибни продукти и мускулно месо от риба е дадено като общ живак и варира от 0,30 до 1,0 mg/kg мокро тегло. За хранителни добавки и сол максималното ниво живак, определено в Приложение I на Регламента, е 0,10 mg/kg.

Съгласно законодателството за добавки в храните (Регламент (ЕО) № 1333/2008), подсладителите са регулирани вещества, които подлежат на оценка за безопасност преди издаването на разрешение за пускане на пазара. В Европейския съюз, Европейската комисия и държавите-членки определят разрешените добавки и техните нива. В Регламент (ЕС) № 231/2012 са определени спецификациите относно произхода, критериите за чистота и всякаква друга необходима информация за

подсладителите в храни, включени в списък в приложение II към Регламент (ЕО) № 1333/2008.

Регламент (ЕО) № 1333/2008 е въведен в българското законодателство с Наредба № 4/2015 г. на МЗ, която определя изискванията към използването на добавки в храните в съответствие с разпоредбите на Регламент (ЕО) № 1333/2008. Съгласно Европейското законодателство, съдържанието на живак в подсладители не трябва да надвишава 1 mg/kg.

Питейна вода

Безопасната и чиста питейна вода е от съществено значение за здравето на населението. Европейското законодателство по отношение на качеството на водите за питейни нужди е предствено от Директива (ЕС) 2020/2184 на Европейския парламент и на Съвета от 16 декември 2020 година относно качеството на водата, предназначена за консумация от човека. Съгласно Приложение I на Директивата, минималното изискване за стойността на живак, което се използва за оценка на качеството на водата, предназначена за консумация от човека, е 1,0 µg/l.

В България качеството на питейната вода се определя и контролира с Наредба 9 за качеството на водата предназначена за питейно-битови цели (посл. изм. и доп. ДВ бр.43 от 16.05.2023 г.). Нормите за качеството на питейната вода, които са разписани в Наредбата произтичат директно от европейското законодателство и са базирани на насоките на СЗО. Определените максимални стойности (МС) за показателите са строги и предвидени с широки граници на безопасност. МС за живак в питейни води е 1,0 µg/l.

Постоянно нарастващата употреба на бутилирана вода налага контрол и върху нейното качество. В България за бутилираната вода се прилага „Наредба за изискванията към бутилираните натурални минерални, изворни и трапезни води, предназначени за питейни нужди“. Максималната стойност за живак, като естествено присъстваща съставка в натуралните минерални води, която ако се надвиши, би представлявала риск за общественото здраве, е 0,0010 mg/l. МС за живак за изворни и трапезни води съответства на посочената в Наредба № 9 от 2001 г. за качеството на водата, предназначена за питейно-битови цели (1,0 µg/l).

Повърхностни води

Директива 2013/39/ЕС на Европейския парламент и на Съвета за изменение на директиви 2000/60/ЕО и 2008/105/ЕО по отношение на приоритетните вещества в областта на политиката за водите установява стандарти за качество на околната среда (СКОС) за приоритетни опасни вещества за повърхностните води, тъй като химическото замърсяване на повърхностните води може да причини токсично отравяне на водните организми и е заплаха за водната среда и чрез нея за човешкото здраве. За някои вещества, които се натрупват в живата част на екосистемата, се определя и СКОС за биотата, такъв е случаят с Hg (20 μg/kg), определен като приоритетно опасно вещество още в Приложение X на Директива 2000/60/ЕО. Директива 2000/60/ЕО и Директива 2008/105/ЕО са транспонирани в българското законодателство с Наредба за стандарти за качество на околната среда за приоритетни вещества и някои други замърсители.

Почви

В Наредба № 3/2008 нормите за допустимо съдържание на вредни вещества в почвите са определени въз основа на оценка на риска за околната среда и човешкото здраве в три нива: предохранителни концентрации, максимално допустими концентрации и интервенционни концентрации. Нормите за тези нива са определени като са отчетени типа земеползване и механичен състав на почвите. Фоновата концентрация за съдържание на живак в почви в България е 0,03 mg Hg/kg суха почва. В зависимост от типа почва, предохранителните концентрации за Hg са: 0,05 mg/kg суха почва за глинесто-песъчливи и песъчливи почви; 0,07 mg/kg суха почва за песъчливо-глинести и 0,08 mg/kg суха почва за глинести почви. Максимално допустимата концентрация за живак в почвите на обработваеми земи и постоянни тревни площи е 1,5 mg/kg суха почва; на населени места, паркове, спортни площадки – 8 mg/kg суха почва и на индустриални/производствени терени 10 mg/kg суха почва. Интервенционната концентрация (съдържание на вредно вещество в почвата в mg/kg, превишаването на която води до нарушаване на почвените функции и до опасност за околната среда и човешкото здраве) на живак в почвите на обработваеми земи и постоянни тревни площи е – 10 mg/kg суха почва, на населени места, паркове, спортни площадки – 10 mg/kg суха почва и на индустриални/производствени терени 40 mg/kg суха почва.

Утайки

Прилагането на утайки от пречиствателни станции за отпадни води (ПСОВ) в селското стопанство, спазвайки европейските и национални изисквания, е предпочитан метод, тъй като по този начин се намалява количеството на утайките, които се депонират, ограничава се използването на изкуствени минерални торове като се увеличава делът на успешно използваните утайки върху обработваема земя (Tytla 2020).

Директива 86/278/ЕИО на Съвета за опазване на околната среда, и по-специално на почвата, при използване на утайки от отпадъчни води в земеделието определя правилата относно начина, по който могат да се използват утайки от отпадъчни води като тор, без увреждане на околната среда и човешкото здраве, като се гарантира, че са взети предвид хранителните нужди на растенията и че качеството на почвата и на повърхността, както и на подземните води, не е нарушено. За тази цел се определят гранични стойности на разрешените концентрации в почвата на арсен и 7 тежки метала, вкл. живак, които могат да бъдат токсични за растенията и за хората. Граничната стойност за концентрация на Hg в утайките при използване за земеделски цели е от 16 до 25 mg/kg сухо вещество.

Основният документ, регулиращ използването на утайки в България, е Наредбата за реда и начина за оползотворяване на утайки от пречистване на отпадъчни води, чрез употребата им в земеделието, приета с Постановление № 201 от 04.08.2016, ДВ. бр. 63 от 2016 г., която транспонира разпоредбите на „Директива 86/278/ЕИО за опазване на околната среда и по-специално почвата, при използване на утайки от отпадъчни води в земеделието". С Наредбата се определят и изискванията, на които трябва да отговарят утайките, за да се гарантира недопускане на вредно въздействие върху човешкото здраве и околната среда. Максимално допустимата концентрация на живак в утайките, предназначени за употреба в земеделието е 16 mg/kg сухо вещество.

Полимерни материали

Изделията от полимерни материали, използвани като опаковки в Европейския съюз, трябва да се прилагат в съответствие със законодателството за опаковките и отпадъците от опаковки. Директива 94/62/ЕО на Европейския парламент и на Съвета е приета с цел да се предотврати или намали въздействието на опаковките и отпадъците от опаковки върху околната среда, тъй като полимерите като синтетичен материал не се разграждат лесно и имат склонност да се натрупват. Съгласно Директивата,

опаковки са всички продукти, изработени от всякакъв материал, с какъвто и да е произход, използвани от което и да е лице - от производителите до крайните потребители - за съхраняване, опазване, боравене, доставяне и представяне на каквито и да е стоки от суровини до готови изделия. Тази директива задължава страните членки на ЕС да осигурят пускане на Европейския пазар единствено на опаковки, съответстващи на всички изисквания, постулирани в нея. Едно от тези изисквания е общата концентрация на олово, кадмий, живак и шествалентен хром да бъде под определени допустими граници.

Директива 94/62/ЕС е транспонирана в българското законодателство с Наредбата за опаковките и отпадъците от опаковки от 2012 г, която определя изискванията за пусканите на пазара опаковки и опаковъчни материали. Съгласно чл. 6 на Наредбата се забранява използването и пускането на пазара на опаковки и опаковъчни материали, съдържащи олово, кадмий, живак и хром (VI) с обща концентрация по-висока от 100 ppm.

II.6. Аналитични методи за определяне на живак в различни среди

За определяне концентрацията на живак в проби от различни среди – вода, храна, почва, биологичен материал и др. са разработени различни аналитични методи. С по-голяма част от тях се определя общ живак, но съществуват и методи за разделно количествено определяне на неорганични и органични живачни форми. Тъй като живакът е относително летлив, нужно е внимание за избягване на загуби на аналита по време на подготовка и анализ на пробата. За целта лабораторията трябва да се поддържа чиста и да се осигури подходяща вентилация. Лабораторните средства (стъклени съдове, инструменти и контейнери) да бъдат адекватно почистени (киселинно обработени) преди анализа на живак, за да се изключи възможността от замърсяване с естествено наличен живак от околната среда. Живакът образува лесно амалгами с други метали (сребро, цинк, калай), които могат да допринесат за загуба на живак по време на анализа.

При оценка на неблагоприятните последици за здравето от въздействието на живак и изясняваване на неговата динамика и пътища на постъпване при хора и в околната среда, освен количествен анализ на общ живак е препоръчително (по възможност) да се извърши и количествено определяне на метилживак и неорганичен

живак. За осигуряване качеството на аналитичните резултати се анализират и подходящи сертифицирани референтни материали за живак (CRM) (Mercury Analysis Manual 2004).

Анализът на живак е сложен, труден и изисква значителни умения и опит, тъй като концентрациите, открити в проби от околната среда и в биологичен материал, най-често са много ниски (1–200 µg/kg). Аналитичните техники за измерване на живак включват: атомноабсорбционна спектрометрия (AAS), атомна флуоресцентна спектрометрия (AFS), оптична емисионна спектрометрия с индуктивно свързана плазма (ICP-OES), масспектрометрия с индуктивно свързана плазма (ICP-MS), неутронно активационен анализ (NAA), директен анализ чрез термично разлагане и др.

Атомноабсорбционна спектрометрия

Атомноабсорбционната спектрометрия е аналитичен метод, характеризиращ се с висока чувствителност и селективност.

Един от най-добрите и най-широко използвани аналитични методи за определяне на живак *е методът на студените пари (CVAAS)*, с граница на откриване (LOD) 10^{-10} g – 10^{-6} g. Основава се на способността на живака да образува атомни пари, стабилни и при стайна температура. Пробата се обработва със силни окислители (напр. $KMnO_4$-H_2SO_4, $K_2Cr_2O_7$-H_2SO_4), за да се превърнат различните живачни съединения в Hg(II). Прибавя се редуктор, при което Hg(II) се редуцира до Hg^0. Живачните пари се изнасят от разтвора с въздух или инертен газ и постъпват в кварцова кювета, през която минава лъчът на спектрометъра (Хавезов и Цалев 1980). Основни предимства на метода са отделянето на аналита от матрицата и висока ефективност на въвеждане на пробата, което води до повишена чувствителност, селективност и ниски граници на откриване (Santos et al 2008, Bulska et al 2016). Тези характеристики са от решаващо значение, когато концентрацията на живак в пробата е ниска и матрицата е сложна. Този метод обаче изисква голям обем на пробата, времеемка подготовка, както и значителни количества силни киселини, необходими за пълното разграждане на пробите. Генерирането на студени пари също може да се комбинира с атомна флуоресцентна спектрометрия (CVAFS) и така съчетано замества CVAAS в много лаборатории поради по-опростената апаратура и ултраниските граници на откриване (Li and Wang 2007, Silva et al 2010) или индуктивно свързаната плазма с мас-спектрометрична детекция (ICP-MS) (Kenduzler et al 2012).

При атомноабсорбционната спектрометрия *с пламъков атомизатор* (FAAS) чувствителността на определянето на живак е недостатъчна. При резонансна линия на живака 184,9 nm чувствителността е 50 пъти по-висока отколкото при 253,7 nm, но е необходим специален вакуумен монохроматор. При определянето на Hg с FAAS върху абсорбцията силно влияят редуктори. Чувствителността нараства в реда Hg(II) < Hg(I) < Hg^0. Значително спектрално пречене оказва Co 253,6 nm (Хавезов и Цалев 1980).

Атомноабсорбционната спектрометрия *с графитен атомизатор* (GFAAS) има ограничено приложение поради изключителната летливост на Hg и неговите съединения. Наблюдават се загуби дори при ниски температури на сушене и опепеляване (< 400 °C, в зависимост от модификатора и матрицата). Поради това температурите на опепеляване са ограничени до 200 °C, което създава проблеми с корекцията на неселективната абсорбция. Използва се Зееманов коректор, но са докладвани проблеми, свързани с влошаване на чувствителността с 35-40 % и силно изкривяване на калибрационната крива (при 0,3 A). При линията 253,7 nm е възможно спектрално пречене от Co и Fe. Методът добре се съчетава с предварително отделяне на живака от матрицата чрез екстракция, сорбция, електролиза и др. и се прилага към води, въздух, биологични проби, храни и др. (Хавезов и Цалев 1980, 1991).

Масспектрометрия с индуктивно свързана плазма (ICP-MS)

В последните години ICP-MS се превърна в една от най-модерните аналитични техники за определяне на следи от елементи поради високата си чувствителност и прецизност, ниски граници на откриване (под 0,01 μg/l), широк линеен динамичен обхват и възможност за многоелементен анализ. Характеризира се със същата аналитична производителност като CVAAS или CVAFS. Постига се значително намаляване на обема на пробите, на реагентите, на времето за анализ. От друга страна при определяне на Hg с ICP-MS се наблюдава изразен ефект на памет в системата за въвеждане на пробите, което се отразява на точността и надеждността на аналитичната процедура (Fong et al 2007, Bulska et al 2016).

Оптична емисионна спектрометрия с индуктивно свързана плазма (ICP-OES)

ICP-OES, предлага предимствата като прецизност, точност и възможност за многоелементен анализ, но при определянето на живак като недостатъци на техниката

могат да се посочат: по-високи граници на откриване, нестабилност на пробата, ефект на памет на системата (Parikh et al 2015).

Неутронно активационен анализ (NAA)

Неутронно активационният анализ е ядрен метод за елементен анализ – топлинните неутрони в ядрен реактор се облъчват и гама радиацията от генерирания ^{197}Hg се измерва за сравнително количествено определяне със стандартната проба. Този недеструктивен анализ, при който пробата се анализира директно, без предварителна подготовка, е много прецизен и чувствителен (от порядъка на 10^{-9} g/g и по-ниско). Въпреки това не се използва често поради някои недостатъци като висока цена, необходимост от ядрен реактор, скъпа апаратура за регистриране на йонизиращите лъчения, изисквания за безопасност при работа с радиоактивни материали (Mercury analysis manual 2004).

Директен анализатор на живак

С директния анализатор на живак може да се анализира всяка матрица (твърда, течна или газообразна) без никаква предварителна обработка или химически добавки само за около 6 минути. Тази техника предлага предимства като простота, бързина, ниска граница на откриване (0,001 ppb), точност и прецизност. Освен това, калибрирането на инструмента може да се постигне чрез използване на твърд или течен референтен материал и това се дължи на факта, *че инструментът е независим от матрицата, т.е. няма нужда от матрично съвпадение на пробата и стандарта* (Elhag et al 2015, Milestone srl 2022). Поради липсата на мокра химическа подготовка на пробата преди анализа, при този метод не се обработват и изхвърлят опасни химикали, замърсяващи околната среда, както и работещите не се излагат на живачни изпарения по време на пробоподготовката, което е друго предимство на тази техника. Използването на директен анализатор на живак намалява потенциалните грешки от разреждане и концентриране, необходими при конвенционалните методи, както и всяка грешка, която може да възникне по време на термичното разлагане на пробата, тъй като цялата подготовка се извършва в рамките на затворена автоматизирана система (Haynes et al 2006). Като недостатък на апаратурата може да се изтъкне необходимостта от висока хомогенност на пробите, тъй като се анализират много малки количества.

II.7. Заключение

Живакът е признат за токсичен, устойчив и подвижен замърсител. Замърсяването на атмосферата с живак продължава да бъде един от най-важните екологични проблеми в съвременния свят. Той не се разгражда в околната среда и поради летливостта си е много мобилен. Има способността да се транспортира във въздушните маси на много дълги разстояния. Живакът се отделя в окръжаващата среда чрез човешки дейности и чрез природни източници и процеси, като вулкани и изветряне на скали. В околната среда живакът се включва в процеси на биотрансформация, миграция и биоакумулация, при което преминава в различни неорганични и органични химични форми. След освобождаването си се транспортира между основните ú компоненти - въздух, почва и вода, и накрая се отлага в крайбрежни и дълбоки океански седименти, езерни седименти и подповърхностни почви.

Живакът навлиза в човешкото тяло чрез дихателната система, храносмилателния тракт и кожата. Абсорбцията му зависи преди всичко от формата, в която се намира.

Живакът е класифициран като приоритетно опасно вещество в Европейския съюз и извън него и затова е включен в почти всички законодателни документи, отнасящи се към средите от значение за човешкото здраве и за околната среда. Няма теоретично безопасно ниво за този силно токсичен елемент – всяка концентрация над границата на количествено определяне не е безопасна. Многобройните екологични и здравни проблеми, свързани с Hg, са разгледани от международната конвенция Минамата, приета 2013 г., чиято цел е намаляване на глобалните антропогенни емисии на Hg. Конвенцията влиза в сила през 2017 г. и до момента е подписана от 128 държави и ратифицирана от 118 държави, вкл. България. Сред ключовите цели на конвенцията са идентифициране, количествено определяне, контрол и намаляване на емисиите на Hg в земята и водата и постигане на по-добра информираност относно процесите на трансформация и разпространение на Hg в околната среда (Suess et al 2020).

Приложение в областта на изследванията на съдържанието на живак в различни среди намират аналитични методи с висока чувствителност, селективност, оптимални технически и икономически характеристики. Съдържанието на Hg може да се определи с помощта на различни методи, с различна граница на откриване: атомно-абсорбционна спектрометрия (0,1 ng), атомно-емисионна спектрометрия (0,005 ng),

масспектрометрия (0,005 ng), колориметрия (100 ng), анализ на неутронно активиране (0,01 ng), рентгенова флуоресцентна спектрометрия (25 ng) и др. (Podgorska et al 2021).

Високата токсичност на живака налага контрол на съдържанията му в обекти от околната среда и храни на много ниско концентрационно ниво. Особено важна и актуална е информацията относно безопасността на различни среди от значение за човешкото здраве и околната среда по отношение съдържанието на живак. Количественото определяне на Hg в различни среди (козметични продукти, храни и хранителни добавки, води, почви, утайки, полимерни изделия и др.), данните за тяхната употреба и съответствието им с нормативните изисквания са в основата на оценката на здравния риск, произтичащ от постъплението на този токсичен елемент, което определя основните цел и задачи, поставени в настоящата дисертационна работа.

III. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Цел на дисертационния труд е да се оптимизират и валидират методи за определяне на общ живак чрез директен анализатор на твърди и течни проби и да се приложат за оценка на безопасността на различни среди от значение за здравето на човека и за околната среда.

Задачи

1. Оптимизиране и валидиране на методи за определяне на общ живак с директен анализатор на живак DMA-80 в козметични продукти, храни, води, почви и утайки, полимерни материали.

2. Проучване съдържанието на общ живак в различни среди от значение за здравето на човека и околната среда:

2.1. Съдържание на живак в козметични продукти.

2.2. Съдържание на живак в храни, хранителни добавки и добавки в храни.

2.3. Съдържание на живак във води.

2.4. Съдържание на живак в почви.

2.5. Съдържание на живак в утайки от пречистване на отпадъчни води.

2.6. Съдържание на живак в изделия от полимерни материали.

3. Обобщаване, систематизиране и оценка на получените данни относно нивото на замърсяване с общ живак на различните среди и оценка на безопасността им по отношение здравето на човека и околната среда.

IV. МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

IV.1. Среди, проучени за съдържание на живак

Анализирани са общо 2583 проби от *различни среди, разпределени както следва:*

IV.1.1. Козметични продукти - 1051 проби:

- козметични продукти за коса (n=237);
- козметични продукти за лице (n=234);
- козметични продукти за тяло (n=352);
- козметични продукти за хигиена на устната кухина (n=228).

Пробите са търговски продукти и пробовземането е извършено на случаен принцип.

IV.1.2. Храни, хранителни добавки и добавки в храни - 227 проби от различни групи храни:

- Зърнени храни и техни продукти – 16 проби (бяло брашно (n=10), микс за хляб (n=3), пшеница (n=1), трици (n=1), царевица(n=1));
- Риба и рибни продукти - 8 проби риби (речни (n=5) и морски (n=3));
- Мляко и млечни продукти – 8 проби (сирене (n=5) и кашкавал (n=3));
- Зеленчуци и техни продукти - 7 проби зеленчукови консерви;
- Месо, птици и техни продукти - 5 проби месни консерви;
- Други - 89 проби вино (червено (n=58) и бяло (n=31)); 5 проби сливов мус; 36 проби захар (рафинирана (n=22) и сурова (n=14)) и 4 проби подсладители;
- Хранителни добавки – 32 проби (24 проби общо от витамини, минерали, билки, аминокиселини, хормони и комбинации от тях; 8 проби общо от хранителни добавки на база водорасли, естествени алумосиликати и природни продукти);
- Добавки в храни – 17 проби (стабилизатор за брашно (n=3); подобрител за брашно (n=6); лиофилизирани стартерни култури за млечно-кисели продукти (n=8)).

IV.1.3. Води - 998 проби:

- **води от водопроводната мрежа** на 17 области в България (n=863);

- **бутилирани води** от три категории (n=75): натурални минерални (n=50), изворни (n=14) и трапезни (n=11) от 8 марки бутилирани минерални води, 2 марки бутилирани изворни води и 3 марки трапезни води;
- **минерални води от 3 находища** (n=60).

IV.1.4. Почви - 104 проби от район на:

- открит добив и обогатяване на медни и други руди, (n=15);
- производство на цимент (n=4);
- фармацевтично производство (n=29);
- медно находище, медодобивен рудник от открит тип и минно-обогатителен комбинат (n=39);
- производство на цимент и азбестови изделия (n=3);
- металургично производство (n=14).

IV.1.5. Утайки - 109 проби, предоставени от 19 ВиК дружества по Наредбата за реда и начина за оползотворяване на утайки от пречистване на отпадъчни води чрез употребата им в земеделието.

IV.1.6. Полимерни материали - 94 проби:

- полистирен (n=44);
- полипропилен (n=28);
- полиетилен (n=14);
- поливинилхлорид (n=8).

IV.2. Сертифицирани референтни материали (СРМ)

- СРМ за живак, 1000 mg/l (Merck или Fluka)
- СРМ за определяне на живак в храна:
  - „White cabbage“ BCR-679
  - „Total diet“ № ARC/CL (HDP)
- СРМ за определяне на живак в почви
  - „Typical Black Soil Composition” CRM Nos 2507 to 2509-83 (СЧТ-2)
- СРМ за определяне на живак в полимерни изделия
  - „Polyethylene” ERM-EC681

IV.3. Тестове за компетентност за определяне на живак (PT) на JRC IRMM

- участие в PT за определяне на живак в храна:
  - „Tuna fish" (IMEP-20)
- участие в PT за определяне на живак в хранителни добавки
  - „Food suplements" (IMEP-28)
- участие в PT за определяне на живак в утайка от отпадъчни води
  - „Sewage sludge" (IMEP-21)

IV.4. Статистическа обработка и анализ на резултатите

За статистическата обработка и анализ на резултатите е използвано приложението Descriptive Statistics в Microsoft Excel.

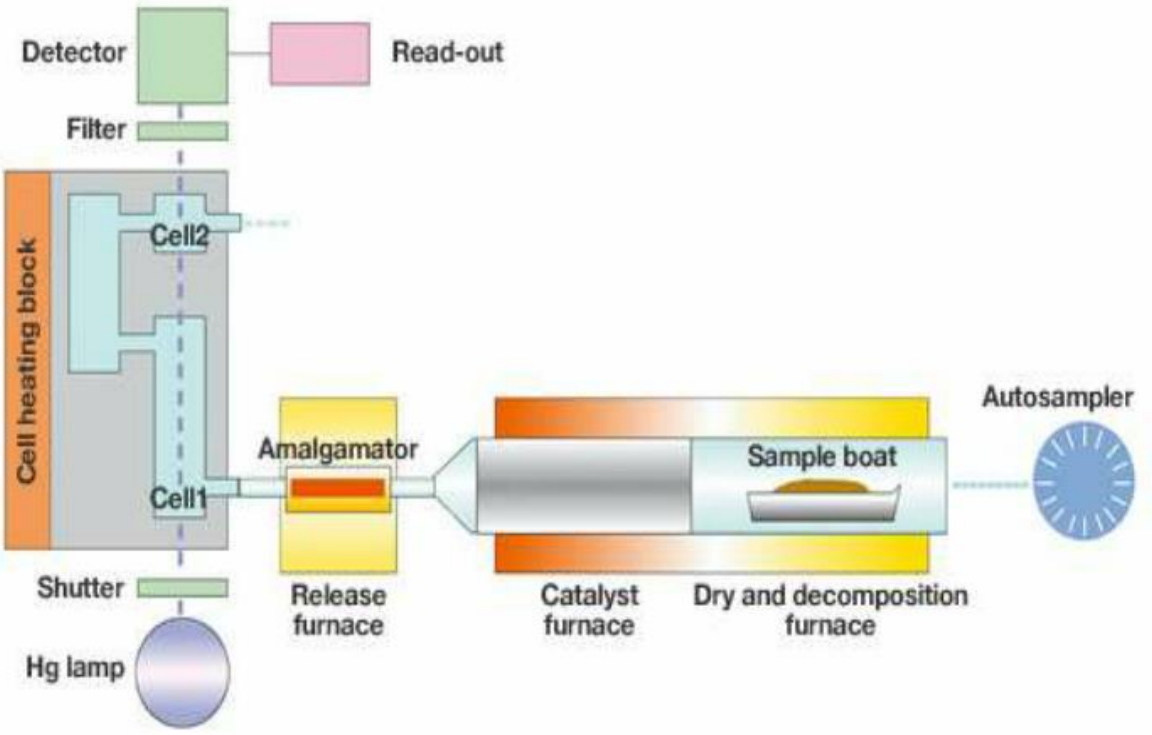
IV.5. Апаратура, реактиви, лабораторни принадлежности

Апаратура

За определяне концентрациите на живак в различни среди е използван директен анализатор на твърди, течни и газови проби DMA 80, Milestone. Директният анализатор за живак DMA-80 на фирмата Milestone е интегрирана система на принципа на атомноабсорбционната спектрометрия. Уредът съдържа две измервателни клетки (за нисък и за висок концентрационен обхват), живачна лампа и детектор. Измерването се извършва при резонансната линия за живак 253,7 nm. Като носещ газ се използва кислород, с входящо налягане 4 bar и дебит 200 ml/min. На Фигура 6 е показана работната схема на DMA-80.

Процесите в DMA-80 протичат в следната последователност: термично разлагане, каталитична конверсия, амалгамация и атомноабсорбционна спектрометрия. Регулирано нагряване се използва най-напред за изсушаване и след това за термично разлагане на пробата, поставена в кварцова тръба. Непрекъснатият поток кислород пренася продуктите от разлагането през горещ катализаторен слой, където се улавят халогени, азотни и серни оксиди. Всички форми на живака се редуцират до Hg(0) и прехвърлят заедно с реакционните газове до златен амалгаматор, където живакът се улавя. След като неживачните пари и продуктите от разлагането се изнесат от системата (от непрекъсната газова струя) амалгаматорът се загрява бързо, освобождавайки Hg в посока към еднолъчев атомноабсорбционен спектрометър с

фиксирана дължина на вълната. Уредът определя абсолютното количество Hg (в ng), след което софтуерът изчислява концентрацията му в пробата в µg/kg.



Фиг. 6. Работна схема на апарата за директен анализ на живак DMA-80, Milestone

Кварцови и метални ладии

Препоръчва се ладиите, в които се поставят претеглените проби за анализ на живак, да бъдат предварително почистени с помощта на DMA 80. За целта се използва специфична програма (Таблица 3):

Табл. 3. Програма за почистване на DMA 80 и ладии за проби

Температура на изсушаване	Време за изсушаване	Температура за разлагане	Време за разлагане	Време за изчакване	Амалгаматорно време	Време за записване
300°C	10 s	850°C	240 s	60 s	12 s	30 s

Процедурата по почистване се повтаря до постигане на стабилна абсорбция с ниска стойност (< 0,003). Аналогично се почиства и DMA 80, особено след проби с относително високо съдържание на живак.

Пробите могат да бъдат измерени в два режима: единичен, при който пробите се измерват индивидуално, като всяко измерване трябва да бъде стартирано ръчно, и автоматичен, използван за преконцентриране, при който посочената серия от проби се анализира автоматично. Тъй като максималният обем/тегло е ограничен от обема на ладийката (до 0,5 g), съществува възможност за анализ на по-голяма проба, разпределена в няколко ладии, чрез преконцентриране. Претеглените и разпределени в ладии проби (подпроби) се разлагат термично в кислородна среда и отделеният от всяка проба живак се натрупва последователно в амалгаматора. Натрупаният живак се десорбира термично едва след приключване на пиролизата и на последната подпроба, и се измерва тоталното съдържание на живак в пробата.

Реактиви

- Азотна киселина 65 %, HNO_3, Merck
- Солна киселина 37 %, HCI, Merck
- Калиев бихромат, $K_2Cr_2O_7$, Merck
- СРМ за живак – 1000 mg Hg/l

Разредените работни стандартни разтвори за калибриране и добавки се приготвят по общоприети процедури.

Лабораторни принадлежности

- Използвани са лабораторни съдове от различни материали:
  - стъклени – мерителни колби, чаши;
  - пластмасови – наконечници за автоматични пипети, пръскалки и др.
- Преди употреба стъклените съдове са подложени на специална процедура за измиване, включваща:
  - обилно изплакване с чешмяна вода;
  - престой в 30 % -на азотна киселина една нощ;
  - неколкократно изплакване с бидестилирана или дейонизирана вода.

IV.6. EPA 7473 “Метод за директно определяне на живак в твърди и течни проби” чрез DMA-80, Milestone

Методът е разработен специално за DMA-80 и се основава на контролирано нагряване в кислородна среда на твърди и течни проби в кварцова тръба. Пробата се изсушава и след това се разлага термично и химически. Продуктите на разлагането се пренасят от поток кислород към каталитичната секция на кварцовата тръба. Халогените, азотните и серните оксиди се улавят от горещ катализаторен слой. Останалите продукти на разлагането се пренасят в амалгаматор, който селективно улавя Hg. След като системата се продуха с кислород, за да се отстранят всички останали газове или продукти на разлагането, амалгаматорът се нагрява бързо, освобождавайки живачни пари. Кислородният поток пренася живачните пари през абсорбционни клетки, разположени в светлинния път на атомноабсорбционен спектрометър с фиксирана дължина на вълната. Абсорбцията (височина на пика или площ на пика) се измерва при 253,7 nm като функция от концентрацията на живак.

Общият обхват на калибриране на DMA-80 е (0,08 - 600) ng Hg или (0,0008 ÷ 6,00) mg/kg общ Hg за маса на пробата 100 mg. Ниският обхват е (0,08 – 40) ng Hg или (0,0008 ÷ 0,40) mg Hg/kg за маса на пробата 100 mg, а високият (40 ÷ 600) ng Hg или (0,40 ÷ 6,0) mg Hg/kg за маса на пробата 100 mg.

За всяка от двете последователно свързани кювети се създава калибровъчна крива. Първата (дълга) кювета е за измерване на ниско съдържание на живак (до около 40 ng), втората (къса) кювета служи за измерване на високи нива на живак (до около 600 ng). Измерването се извършва и в двете кювети. Ако максимумът на първия сигнал е над 0,8 A, за пресмятане на резултата се използва автоматично вторият сигнал. Калибрирането на DMA-80 осигурява дългосрочна надеждност благодарение на стабилността на системата и относително дългия живот на катализаторната тръба и амалгаматора, което елиминира ежедневните калибрирания, често изисквани от конвенционалните инструменти.

С прилагането на EPA 7473 “Метод за директно определяне на живак в твърди и течни проби” чрез DMA-80, Milestone, се получават прецизни и възпроизводими резултати, за кратко време и без предварителна пробоподготовка.

V. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

V.1. Оптимизиране и валидиране на *EPA 7473 метод* за определяне на живак в различни среди с директен анализатор на живак DMA-80

Аналитичните условия на DMA-80 за определяне на живак в различни среди са адаптирани и модифицирани в съответствие с особеностите на изпитваните проби.

Аналитичната процедура за количественото определяне на живак чрез DMA-80 включва етапи на изсушаване, пиролиза, амалгамиране, десорбция и измерване на концентрацията на Hg при дължина на вълната 253,7 nm.

На оптимизиране подлежат следните аналитични условия:

- *Температура на изсушаване* – температурата, при която се провежда етапът на изсушаване за отстраняване съдържанието на течност в пробата, без кипене, и слабо разлагане на летливите органични съединения.
- *Време на изсушаване* - продължителност на изсушаването, зависи от течното съдържание на пробата.
- *Температура на разлагане* - температурата, при която пробата се пиролизира. Независимо от вида на пробата температурата на разлагане е 850 °C, за да се получи пълно опепеляване. Само тогава целият наличен живак се освобождава от матрицата. Ако температурата на разлагане е прекалено ниска, някои връзки в матрицата няма да бъдат разрушени и част от живака ще се задържи в остатъка от пробата.
- *Време на разлагане* - периодът, през който пробата се подлага на действието на висока температура. Различните матрици изискват различно време за разлагане; когато относителното стандартно отклонение от успоредните измервания на една и съща проба е > 5 %, времето на разлагане се увеличава.
- *Време на продухване* - времето на продухване се дефинира като периода, необходим на потока кислород да изнесе вън от системата всички продукти от пиролизата, преди измерването на Hg. При сушенето и разлагането всички газообразни реакционни продукти се пренасят от кислородния поток през катализатора до амалгаматора. Само живакът се улавя в амалгаматора, а останалите се изкарват извън системата. По този начин системата се продухва от всякакви пари преди отделяне на живака от амалгаматора и измерването му в абсорбционната проточна клетка.

- *Време на амалгамно загряване* - времето, необходимо за бързо нагряване на амалгаматора за отделяне на натрупания живак в абсорбционната клетка.
- *Време за записване* - времето от което се нуждае софтуерът за записване на сигнала от живачните пари, преминаващи през абсорбционните проточни клетки.

При оптимизиране на аналитичните условия за определяне на живак в различни среди с DMA-80 са избрани тези условия, при които получените резултати са в най-добро съвпадение със стойностите за живак на съответните CRM, с които е извършена оптимизацията.

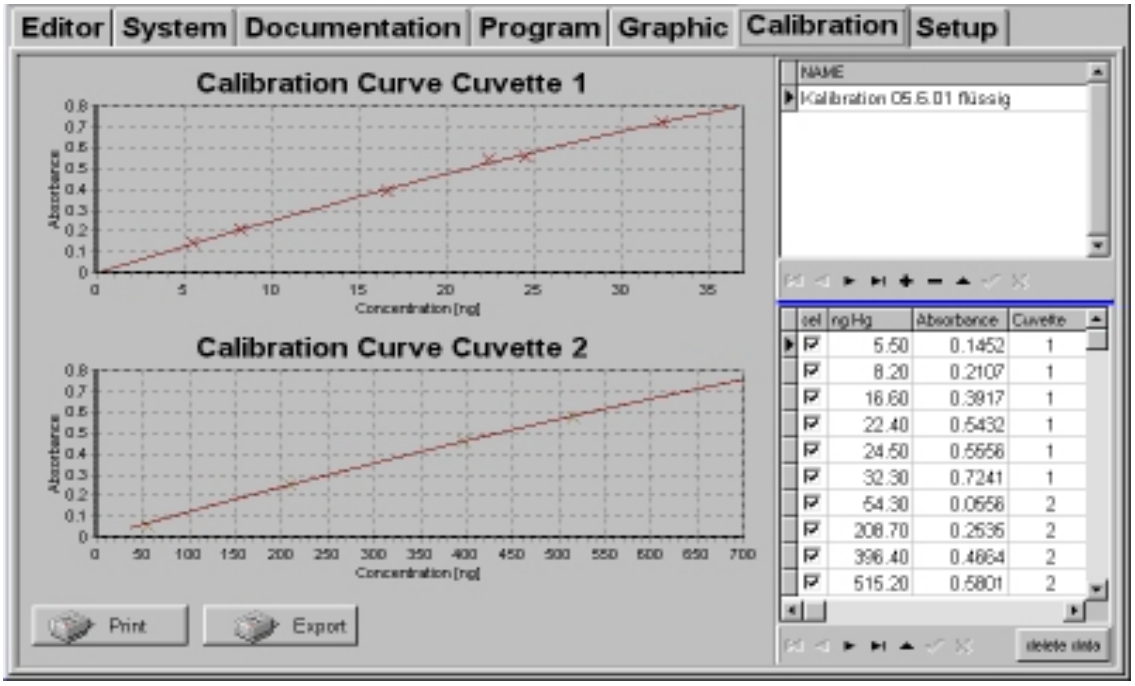
Валидирането на методите за определяне на общ живак в различни среди с директен анализатор на живак DMA-80 е осъществено в съответствие с БДС EN ISO/IEC 17025 по следните параметри:

- *граница на откриване (LOD) и граница на количествено определяне (LOQ)* Измерена е 90 пъти празната проба на метода (10 % азотна киселина, празна ладия, DMA-80) при построена калибрационна крива в обхвата (0,08 – 40) ng Hg. Границите на откриване LOD (3Б) и на определяне LOQ (6Б) са съответно 0,04 ng и 0,08 ng.

  LOD и LOQ за отделните видове проби от различни среди са различни, в зависимост от количеството проба, което се разгражда.
- *интервал на измерване*

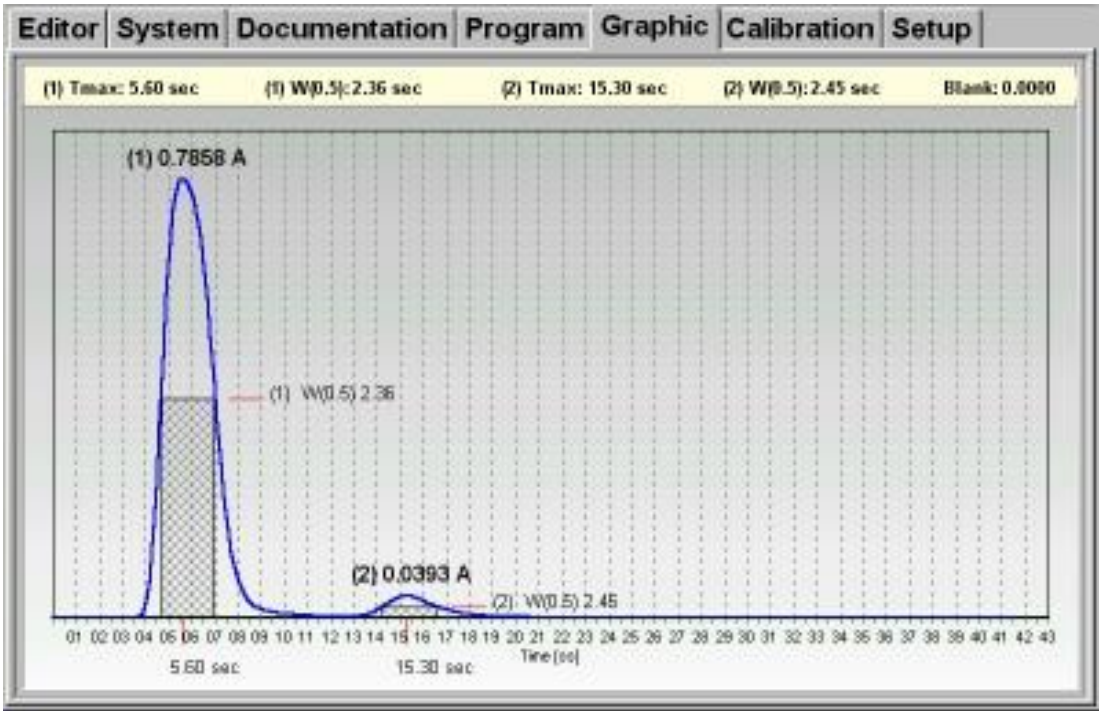
  Работната област на метода е (0,08 - 600) ng Hg и включва два обхвата: нисък (0,08 – 40) ng Hg и висок (40 ÷ 600) ng Hg.
- *линейност*

  Построяват се работни калибрационни криви с подготвени работни стандартни разтвори в един от двата концентрационни интервала: нисък (0,0008 - 0,40) mg Hg/kg и висок (0,40 - 6,0) mg Hg/kg чрез подходящо разреждане от CRM за живак с концентрация 1000 mg Hg/l (Фигура 7). Коефициентът на корелация на получената стандартна права трябва да е $r > 0,995$. Апаратът не се прекалибрира всеки път, но калибровъчната крива трябва да бъде проверявана преди започване на работа. Проверката се извършва чрез измерване на работни стандартни разтвори. Отклонението на концентрациите на контролните стандартни разтвори за проверка на стабилността на калибриране на инструмента трябва да е в рамките на ± 10 %.



Фиг. 7. Калибрационни криви за първата и втората кювета, инсталирани в DMA-80

На Фигура 8 е показан пикът на сигнала на абсорбцията на живак, в реално време, което дава възможност за пряко проследяване на измерването. В DMA-80 двете кювети са разположени последователно. Поради различната им дължина излизат два различни пика за всяка проба.



Фиг. 8. Абсорбционни сигнали за живак в двете последователно свързани кювети

V.1.1. Оптимизиране и валидиране на *EPA 7473 метод* за определяне на живак в козметични продукти.

При оптимизиране на аналитичните условия и валидиране на метода за определяне на живак в козметични продукти е използвана хранителна добавка зелен чай (IMEP – 28: Total Cd, Pb, As and Hg in food supplements). Тъй като не се предлага CRM за козметика, се използва близък по състав (напр. за кръна). Методът за директно определяне на живак в твърди и течни проби чрез DMA-80 не зависи от матрицата и няма нужда от матрично съвпадение на CRM за валидиране на метода (Elhag et al 2015, Milestone srl 2022), но поради изискванията на БДС EN ISO/IEC 17025, ние сме се опитали да намерим възможно най-подходящия матричен CRM от предлаганите на пазара.

За оптимизиране на аналитичните условия са варирани времената на сушене (60 s или 100 s) и на разграждане (150 s или 180 s), температурата на сушене (200 °C или 300°C) както и комбинации между тях. В различните варианти получените резултати за съдържание на живак се отклоняват от референтната стойност (0,0129 ± 0,0026) mg/kg от - 24,6 % до 15,1 %.

Оптимизираните аналитични условия за количественото определяне на живак в изследваните проби козметични продукти чрез DMA-80 са представени в Таблица 4.

Табл. 4. Оптимизирани аналитични условия за определяне на Hg в козметични продукти на DMA-80

Параметър	DMA-80
Количество на пробата	0,010 – 0,100 g
Температура на сушене	200 °C
Време за сушене	100 s
Температура на разграждане	850 °C
Време за разграждане	180 s
Време на задържане	60 s

Аналитичните характеристики на разработения метод за определяне на живак в козметични продукти с DMA-80 са представени в Таблица 5.

Табл. 5. Аналитични характеристики на метода за определяне на живак в козметични продукти с DMA-80

Параметър	Стойност
Граница на откриване (LOD)	0,002 mg/kg*; 0,004 mg/kg **
Граница на количествено определяне (LOQ)	0,004 mg/kg*; 0,008 mg/kg**
Интервал на измерване	(0,08 ÷ 40) ng Hg и (40 ÷ 600) ng Hg
Аналитичен добив	94,24 %
SDr	0,0007 mg/kg
SD_R	0,0010 mg/kg
Коефициент на вариация в условия на повторяемост	6,10 %
Коефициент на вариация в условия на възпроизводимост	8,92 %
Изместване	- 5,43 %
Неопределеност	0,00068 mg/kg (5,83 %)

SDr и SD_R – стандартни отклонения в условия на повторяемост и на възпроизводимост
*LOD и LOQ за козметични продукти за хигиена на устната кухина

**LOD и LOQ за козметични продукти за лице, коса и тяло

Полученият резултат от участие в междулабораторно сравнително изпитване на Института за референтни материали и измервания (IRMM-JRC-EC, Geel, Белгия) „IMEP – 28: Total Cd, Pb, As and Hg in food supplements“ с референтна стойност за живак, е оценен като много добър чрез стойността на z-score (- 0,3) и е представен в Таблица 6.

Табл. 6. Установени и референтни стойности на живак в стандартен референтен материал „Food supplements“

	Референтни стойности		Докладвани стойности		
SRM	Стойност, mg/kg	Разширена неопределеност, mg/kg	Стойност, mg/kg	Разширена неопределеност, mg/kg	Изместване от референтната стойност, %
“Food supplements”	0,0129	0,0026	0,0122	0,0012	- 5,43

Заключение

Адаптираният и валидиран *EPA 7473 метод* за определяне на живак в козметични продукти е с добри аналитични характеристики. Оптимизирани са аналитичните условия. Границите на откриване, LOD (3б) и на определяне LOQ (6б) са съответно 0,002 mg/kg, 0,004 mg/kg и 0,004 mg/kg, 0,008 mg/kg; апаратурната възпроизводимост за деня (коефициент на вариация в условия на повторяемост, RSD_r) е 6,10 %, а между отделните дни (коефициент на вариация в условия на възпроизводимост, RSD_R) – 8,92 %; аналитичният добив е 94,24 %.

V.1.2. Оптимизиране и валидиране на *EPA 7473 метод* за определяне на живак в храни.

За оптимизиране на аналитичните условия за определяне на живак в храни е използван CRM „Total diet“ № ARC/CL (HDP). Варирани са времената на сушене (10 s, 30 s, 60 s или 120 s) и на разграждане (150 s или 180 s), както и комбинации между тях. В различните варианти получените резултати за съдържание на живак се отклоняват от сертифицираната стойност (6,6 ± 3,6) μg/kg от -15,5 % до 14,4 %.

Оптимизираните аналитични условия за количественото определяне на живак в анализираните проби храни, хранителни добавки и добавки в храни с DMA-80 са представени в Таблица 7.

Табл. 7. Оптимизирани аналитични условия за определяне на Hg в храни на DMA-80

Параметър	DMA-80
Количество на пробата	0,010 – 0,100 g
Температура на сушене	300 °C
Време за сушене	120 s
Температура на разграждане	850 °C
Време за разграждане	150 s
Време на задържане	60 s

Валидирането на аналитичните параметри на адаптирания метод е осъществено чрез анализ на сертифицирана тестова проба (CTS) “Tuna fish” в рамките на участие в международна програма за оценка на измерванията (International Measurement

Evaluation Programme) IMEP-20, организирана от Института по сравнителни материали и измервания към Обединения изследователски център на Европейската комисия (IRMM, JRC, EC). Аналитичните характеристики на разработения метод за определяне на живак в храни, хранителни добавки и добавки в храни с DMA-80 са представени в Таблица 8.

Табл. 8. Аналитични характеристики на метода за определяне на живак в храни с DMA-80

Параметър	Стойност
Граници на откриване (LOD)	(0,00005 ÷ 0,002) mg/kg*
Граници на количествено определяне (LOQ)	(0,0001 ÷ 0,004) mg/kg*
Интервал на измерване	(0,08 ÷ 40) ng Hg и (40 ÷ 600) ng Hg
Аналитичен добив	105,5 %
SDr	0,03 mg/kg
SD_R	0,14 mg/kg
Коефициент на вариация в условия на повторяемост	0,7 %
Коефициент на вариация в условия на възпроизводимост	3,5 %
Изместване	3,47 %
Неопределеност	0,14 mg/kg (3,13 %)

SDr и SD_R – стандартни отклонения в условия на повторяемост и на възпроизводимост
*LOD и LOQ са преизчислени за различните групи от проучените среди, съобразно количеството на изследваната проба

Резултатите от анализите на CTS “Tuna fish”, сравнени със сертифицираната стойност за живак, са представени в Таблица 9.

Табл. 9. Установени и сертифицирани стойности на живак в сертифицирана тестова проба „Tuna fish“

	Сертифицирани стойности		Докладвани стойности		
CTS	Референтна стойност, mg/kg	Разширена неопределеност, mg/kg	Стойност, mg/kg	Разширена неопределеност, mg/kg	Изместване от сертифицираната стойност, %
“Tuna fish”	4,32	0,16	4,47	0,14	3,47

За контрол на качеството на определянето на Hg в храни са анализирани сертифицирани референтни материали: „Total diet“ № ARC/CL (HDP) и BCR – 679 White cabbage (Таблица 10).

Табл. 10. Установени и сертифицирани стойности на Hg в сертифицирани референтни материали: „Total diet“ № ARC/CL (HDP) и BCR – 679 White cabbage

	Сертифицирани стойности		Получени стойности		
CRM	Стойност, µg/kg	Разширена неопределеност, µg/kg	Стойност, µg/kg	Разширена неопределеност, µg/kg	Изместване от сертифицираната стойност, %; (Аналитичен добив, %)
„Total diet“ № ARC/CL (HDP)	6,6	3,6	7,0	0,6	6,1; (106)
BCR – 679 White cabbage	6,3	1,4	6,26	0,56	-0,63; (99)

Получените резултати за концентрация на живак и в двата CRM имат много добро съвпадение със сертифицираните стойности. Анализът на сертифицираните референтни материали показва възстановяване (аналитичен добив) 99 % (BCR-679) и 106 % (Total diet).

Заключение

Разработената аналитична процедура за определяне на живак в храни, хранителни добавки и добавки в храни е с добри аналитични характеристики.

Оптимизирани са аналитичните условия. Границите на откриване LOD (3б) и на определяне LOQ (6б) са съответно (0,00005÷0,002) mg/kg и (0,0001÷0,004) mg/kg; апаратурната възпроизводимост за деня (коефициент на вариация в условия на повторяемост, RSD_r) е 0,7 % , а между отделните дни (коефициент на вариация в условия на възпроизводимост, RSD_R) – 3,5 %; аналитичният добив е 105,5 %.

V.1.3. Оптимизиране и валидиране на *EPA 7473 метод* за определяне на живак във води.

Пробоподготовката при анализ на води за съдържание на живак се извършва при пробовземането. Водите се пробовземат и съхраняват в промити с киселина съдове от боросиликатно стъкло или в кварцови контейнери, тъй като живакът преминава през стените на пластмасовите контейнери. Пробите за живак се стабилизират с определено количество разтвор на $K_2Cr_2O_7$ и конц. HNO_3 (на 100 cm^3 вода се прибавя 1 cm^3 стабилизиращ разтвор).

Стабилизиращ разтвор: към 0,5 g калиев бихромат се добавят 50 cm^3 азотна киселина и се долива до 100 cm^3 с бидестилирана вода. Консервирането на пробата вода се извършва по време на пробовземането и консервираната проба е годна за анализ 1 месец. Съхранява се в хладилник.

Тъй като максималният обем/тегло на пробата е ограничен от размера на ладията (до 0,5 ml или 0,5 g), чрез преконцентриране съществува възможност за анализ на по-голяма проба, разпределена в няколко ладии, с което се постигат по-ниски граници на откриване и определяне. При изследване на води за съдържание на живак се използва режим на преконцентриране, при който се анализират три успоредни проби в три ладии и измерването се извършва по зададена процедура от производителя. Всяка ладия се вкарва в пещта и пробата в нея се разлага термично, а отделеният живак се натрупва последователно в амалгаматора. Натрупаният живак от трите успоредни проби се десорбира термично и се измерва тоталното съдържание на живак в пробата.

Инструменталните параметри на DMA-80 за анализ на живак във води са оптимизирани със CRM за Hg (Fluka Analytical TM, 1000 mg/l). Приготвен е разтвор с концентрация 50,0 μg/l (внася се 2,5 ng Hg) и е добавен 0,5 cm^3 стабилизиращ разтвор на $K_2Cr_2O_7$. Варирани са времената на сушене (30 s или 60 s) и на разграждане (150 s или 180 s), както и комбинации между тях. В различните варианти получените

резултати за съдържание на живак се изместват от очакваната стойност (50,0 ± 0,05) mg/l от – 9,5 % до 8,0 %.

Количественото определяне на живак в анализираните проби води е извършено с DMA-80 при оптимизираните аналитични условия (Таблица 11) с аналитични характеристики на метода, показани в Таблица 12.

Табл. 11. Оптимизирани аналитични условия за определяне на Hg във води на DMA-80

Параметър	DMA-80
Количество на пробата	1,5 ml (3x500 µl)
Температура на сушене	300 °C
Време за сушене	60 s
Температура на разграждане	850 °C
Време за разграждане	180 s
Време на задържане	60 s

Табл. 12. Аналитични характеристики на метода за определяне на живак във води с DMA-80

Параметър	Стойност
Граница на откриване (LOD)	0,00003 mg/l
Граница на количествено определяне (LOQ)	0,00005 mg/l
Интервал на измерване	(0,08 ÷ 40) ng Hg и (40 ÷ 600) ng Hg
Аналитичен добив	99,98 %
SDr	1, 37 µg/l
SD_R	1,46 µg/l
Коефициент на вариация в условия на повторяемост	2,75 %
Коефициент на вариация в условия на възпроизводимост	2,93 %
Изместване	0,016 %
Неопределеност	1,12 µg/l (2,24)

SDr и SD_R – стандартни отклонения в условия на повторяемост и на възпроизводимост

Получените резултати от анализа на приготвения от CRM за Hg (Fluka Analytical TM, 1000 mg/l) разтвор с концентрация 50,0 µg/l (внася се 2,5 ng Hg) са представени в Таблица 13.

Табл. 13. Установена концентрация на Hg в сертифициран референтен материал „Fluka Analytical^{TM}"

	Очаквани стойности		Получени стойности		
CRM	Стойност, µg/l	Разширена неопределеност, µg/l	Стойност, µg/l	Разширена неопределеност, µg/l	Изместване от очакваната стойност, %
CRM за живак „Fluka Analytical^{TM}"	50,0	5,0	49,992	1,12	0,016 %

Заключение

Разработената аналитична процедура за определяне на живак във води е с добри аналитични характеристики. Оптимизирани са аналитичните условия. Границите на откриване, LOD (3б) и на определяне LOQ (6б) са съответно 0,00003 mg/l и 0,00005 mg/l; апаратурната възпроизводимост за деня (коефициент на вариация в условия на повторяемост, RSD_r) е 2,75 %, а между отделните дни (коефициент на вариация в условия на възпроизводимост, RSD_R) – 2,93 %; аналитичният добив е 99,98 %.

V.1.4. Оптимизиране и валидиране на *EPA 7473 метод* за определяне на живак в почви и утайки.

За оптимизиране на аналитичните условия и валидиране на метод за определяне на живак в почви и утайки е използван CRM „Typical Black Soil Composition" Nos 2507 to 2509-83 (СЧТ-2). Варирани са времената на сушене (10 s или 60 s) и на разграждане (150 s или 180 s), както и комбинации между тях. В различните варианти получените резултати за съдържание на живак се отклоняват от сертифицираната стойност (210 ± 70) µg/kg от -7,6 % до 8,5 %.

Количественото определяне на живак в изследваните проби почви и утайки се извършва с DMA-80 при показаните в Таблица 14 оптимизирани аналитични условия с аналитични характеристики на метода от Таблица 15.

Табл. 14. Оптимизирани аналитични условия за определяне на Hg в почви и утайки на DMA-80

Параметър	DMA-80
Количество на пробата	0,050 g
Температура на сушене	300 °C
Време за сушене	10 s
Температура на разграждане	850 °C
Време за разграждане	180 s
Време на задържане	60 s

Табл. 15. Аналитични характеристики на метода за определяне на живак в почви и утайки с DMA-80

Параметър	Стойност
Граница на откриване (LOD)	0,0008 mg/kg
Граница на количествено определяне (LOQ)	0,0016 mg/kg
Интервал на измерване	(0,08 ÷ 40) ng Hg и (40 ÷ 600) ng Hg
Аналитичен добив	94,01 %
SDr	7,69 µg/kg
SD_R	11,37 µg/kg
Коефициент на вариация в условия на повторяемост	3,90 %
Коефициент на вариация в условия на възпроизводимост	5,74 %
Изместване	– 5,6 %
Неопределеност	5,35 µg/kg (2,6 %)

SDr и SD_R – стандартни отклонения в условия на повторяемост и на възпроизводимост

Резултатите от анализите на CRM “Typical Black Soil Composition”, с цел валидиране на метод за определяне на живак в почви и утайки, сравнени със сертифицираната стойност за живак, са представени в Таблица 16.

Табл. 16. Установена концентрация на Hg в сертифициран референтен материал "Typical Black Soil Composition" Nos 2507-83 – 2509-83 (СЧТ Set) – СЧТ-2, ASSO

	Сертифицирани стойности		Получени стойности		
CRM	Стойност, µg/kg	Разширена неопределеност, µg/kg	Стойност, µg/kg	Разширена неопределеност, µg/kg	Изместване от сертифицираната стойност, %
"Typical Black Soil Composition"	210	70	198,22	5,35	- 5,6

За контрол на качеството на определянето на Hg в почви и утайки е анализирана сертифицирана тестова проба от участие в РТ за определяне на живак в утайка от отпадъчни води „Sewage sludge" (IMEP-21). Получените резултати са представени в Таблица 17. Резултатът от участието е оценен като много добър чрез представената стойност за z-score (- 1,05).

Табл. 17. Установена концентрация на Hg в сертифицирана тестова проба „Sewage sludge" (IMEP-21)

	Сертифицирани стойности		Получени стойности		
CTS	Стойност, mg/kg	Разширена неопределеност, mg/kg	Стойност, mg/kg	Разширена неопределеност, mg/kg	Изместване от сертифицираната стойност, %
„Sewage sludge"	9,03	0,36	8,08	0,61	- 10,5

Заключение

Разработената аналитична процедура за определяне на живак в почви и утайки от ПСОВ е с добри аналитични характеристики. Оптимизирани са аналитичните условия. Границите на откриване, LOD (3б) и на определяне LOQ (6б) са съответно 0,0008 mg/kg и 0,0016 mg/kg; апаратурната възпроизводимост за деня (коефициент на вариация в условия на повторяемост, RSD_r) 3,9 %, а между отделните дни (коефициент

на вариация в условия на възпроизводимост, RSD_R) – 5,7 %; аналитичният добив е 94,01 %.

V.1.5. Оптимизиране и валидиране на *EPA 7473 метод* за определяне на живак в полимерни материали.

Инструменталните параметри на DMA-80 за анализ на живак в полимерни материали са оптимизирани със CRM Polyethylene ERM – EC681. Варирани са времената на сушене (10 s или 60 s) и на разграждане (150 s или 180 s), както и комбинации между тях. В различните варианти получените резултати за съдържание на живак се отклоняват от сертифицираната стойност (4,50 ± 0,15) mg/kg от - 1,6 % до 10,9 %.

Количественото определяне на живак в изследваните изделия от полимерни материали се извършва с DMA-80 при оптимизирани аналитични условия, показани в Таблица 18.

Табл. 18. Оптимизирани аналитични условия за определяне на Hg в изделия от полимерни материали чрез DMA-80

Параметър	DMA-80
Количество на пробата	0,010 g
Температура на сушене	300 °C
Време за сушене	60 s
Температура на разграждане	850 °C
Време за разграждане	150 s
Време на задържане	60 s

Определените аналитични параметри на валидирания метод за определяне на живак в полимерни материали чрез анализ на сертифициран референтен материал BCR EC 681 Polyethylene със сертифицираната стойност за живак (4,50 ± 0,15) mg/kg са представени в Таблица 19.

Резултатите от анализите на CRM BCR EC 681 Polyethylene, с цел валидиране на метод за определяне на живак в полимерни материали, сравнени със сертифицираната стойност за живак, са представени в Таблица 20.

Табл. 19. Аналитични характеристики на метода за определяне на живак в полимерни материали с DMA-80

Параметър	Стойност
Граница на откриване (LOD)	0,004 mg/kg
Граница на количествено определяне (LOQ)	0,008 mg/kg
Интервал на измерване	(0,08 ÷ 40) ng Hg и (40 ÷ 600) ng Hg
Аналитичен добив	101,58 %
SDr	63,18 µg/kg
SD_R	144,86 µg/kg
Коефициент на вариация в условия на повторяемост	1,38 %
Коефициент на вариация в условия на възпроизводимост	3,19 %
Изместване	1,59 %
Неопределеност	87,47 µg/kg (1,91 %)

SDr и SD_R – стандартни отклонения в условия на повторяемост и на възпроизводимост

Табл. 20. Установена концентрация на Hg в сертифициран референтен материал BCR EC 681 Polyethene

	Сертифицирани стойности		Получени стойности		
CRM	Стойност, µg/kg	Разширена неопределеност, µg/kg	Стойност, µg/kg	Разширена неопределеност, µg/kg	Изместване от сертифицираната стойност, %
BCR EC 681 Polyethene	4500	150	4571	87,47	1,58

Заключение

Разработената аналитична процедура за определяне на живак в полимерни материали е с добри аналитични характеристики. Оптимизирани са аналитичните условия. Границите на откриване, LOD (3б) и на определяне LOQ (6Б) са съответно 0,004 mg/kg и 0,008 mg/kg; апаратурната възпроизводимост за деня (коефициент на вариация в условия на повторяемост, RSD_r) е 1,38 %, а между отделните дни

(коефициент на вариация в условия на възпроизводимост, RSD_R) – 1,59 %; аналитичният добив е 101,58 %.

V.1.6. Обобщено обсъждане на влиянието на матрицата при оптимизиране на аналитичните условия за определяне на живак чрез DMA-80

Матрицата на изследваните проби оказва съществено влияние при оптимизиране на аналитичните условия за определяне на живак чрез DMA-80. Трудните матрици, като проби с високо органично съдържание (козметични продукти, храни, полимерни материали и др.), когато са в по-големи количества, могат да ‚експлодират', да предизвикат проблеми в катализатора или амалгаматора и съответно да намалят чувствителността на системата. Температурите и времената на сушене и разлагане е необходимо да бъдат подбрани така, че да се получи пълно изгаряне на пробата и да се избегне ефектът на памет.

При оптимизацията на аналитичните условия първоначално са избрани параметри на инструмента, препоръчани от производителя на DMA-80 и посочени в EPA метод 7473.

Температура на сушене

Изсушаването на пробата цели отстраняване на съдържащата се течност, без кипене, и частично разлагане на летливите органични съединения. За повечето от пробите е приложена препоръчаната температура на сушене 300°C, при която се постига максимална скорост на изсушаване. При оптимизиране на условията за матрици, съдържащи течни съставки с температура на кипене под 100°C (козметичните продукти) е установено, че при по-ниска температура на сушене (200°C) получените резултати са в по-добро съвпадение със стойността на сертифицирания референтен материал в сравнение с тези, получени при температура на изсушаване 300°C.

Време на сушене

Продължителността на изсушаване варира според обема на пробата или според процентното съдържание на вода в пробата. По-дългото време на сушене позволява предварително частично опепеляване на пробата, с което се премахва по-голямата част от матрицата. Това е особено важно за проби с високо органично съдържание, преди

стадия на разлагане при висока температура, с което се намалява интензитета на екзотермичната реакция.

При направената оптимизация са установени следните времена на сушене: козметични продукти – 100 s, храни, хранителни добавки и добавки в храни – 120 s, полимерни материали - 60 s, вода – 60 s, само за почви и утайки - 10 s.

Температура на разграждане

В настоящата работа температурата, при която различните проби са пиролизирани, е 850 °C. При тази температура се получава пълно опепеляване и наличният живак се освобождава от матрицата. При по-ниски температури на термично разграждане има вероятност някои от връзките в матрицата да не се разкъсат и част от живака да се задържи в остатъка от пробата.

Време на разграждане

При оптимизиране на времето, за което пробата се подлага на действието на висока температура, са приложени два варианта (150 s и 180 s). Пробите с високо съдържание на органична матрица се разграждат сравнително по-бързо. При време на разграждане 150 s най-добри резултати се установяват за храни, хранителни добавки и добавки в храни и полимерни материали; 180 s са оптимални за козметични продукти, води, почви и утайки.

Време на продухване

Времето, необходимо за изнасяне вън от системата на всички продукти от пиролизата, преди да започне измерването на Hg, за всички среди е 60 s, както е стандартната настройка.

Количество проба

При избор на оптимално количество проба е установено, че проби с по-голяма маса (>100 mg) не се опепеляват и разлагат напълно, което води до остатъчно замърсяване и необходимост от удължаване на времето за продухване, с цел намаляване ефекта „памет“. От друга страна, по-малката маса на пробата води до по-ниски възпроизводимост и точност, което вероятно се дължи на недостатъчната представителност и съответно нехомогенност на пробата. Други фактори, които са

взети под внимание, са органичното съдържание на пробата, очакваната концентрация на Hg в пробата и капацитетът на ладията на DMA-80.

За постигане на по-ниски граници на откриване и определяне съществува възможност чрез преконцентриране да се анализира по-голяма проба, разпределена в няколко ладии. Отделеният живак след термично разлагане на пробата от всяка ладия се натрупва последователно в амалгаматора, десорбира се термично и се измерва тоталното съдържание на живак в пробата.

Оптималното количество проба, което се разгражда възможно най-пълно, причинява минимално остатъчно замърсяване и осигурява възможност за определяне концентрацията на живак в рамките на работния диапазон на инструмента с добри чувствителност, точност и възпроизводимост, е в диапазона 10 - 100 mg за твърди проби (козметични продукти - 10-100 mg, храни и хранителни добавки – 10-100 mg, почви и утайки – 50 mg, полимерни материали – 10 mg) и 1,5 ml (разпределено по 500 µl в три ладии) за водни проби.

V.2. ПРОУЧВАНЕ СЪДЪРЖАНИЕТО НА ЖИВАК В РАЗЛИЧНИ СРЕДИ ОТ ЗНАЧЕНИЕ ЗА ЗДРАВЕТО НА ЧОВЕКА И ЗА ОКОЛНАТА СРЕДА

V.2.1. Проучване съдържанието на живак в козметични продукти

Наличието на живак и неговите съединения в козметични продукти е забранено от Регламент (ЕО) 1223/2009, с изключение на специалните случаи, включени в Приложение 5 - тиомерзал и фенилживачни соли, които са консерванти в козметични продукти за очи, разрешени за употреба при концентрации в готовия продукт, равни или по-малки от 0,007 % (като живак), което съответства на 70 mg Hg/kg. Тези живачни съединения осигуряват микробиалната защита на продуктите за грижа около очите, за да се избегнат сериозни очни инфекции и то само в случаи, че не съществуват други консерванти с еквивалентно действие. Живачните консерванти, за които се прави изключението, са особено ефективни срещу Pseudomonas aeruginosa бактерии, които могат да доведат до сериозни проблеми и увреждания на очите, включително и слепота.

1. Козметични продукти за коса, лице и тяло

Изследвани са 823 проби: козметични продукти за коса (n=237), козметични продукти за лице (n=234) и козметични продукти за тяло (n=352). Пробите са български търговски продукти и пробовземането е извършено на случаен принцип.

Данните за съдържанието на живак в изследваните козметични продукти за коса, лице и тяло са представени в Таблица 21 и Таблица 22.

В повечето от анализираните артикули нивата на елемента (C_{Hg}) са под границата на количествено определяне на аналитичната процедура (LOQ 0,008 mg/kg). Наличие на живак в концентрации 0,0083 ÷ 0,040 mg/kg е установено само в 24 бр. от анализираните 823 проби, което е 2,9 % от всички изследвани продукти (Таблица 21).

Концентрациите на живак, установени в 24-те броя козметични продукти, не превишават допустимото ниво като техническо замърсяване (1,0 mg/kg), съгласно Ръководство „Показателите и допустимите нива за микробиологична и химична чистота на козметичните продукти и методите за проверка на съответствието с тези показатели“ (Ръководството - в текста по-долу) и чл. 17 на Регламент (ЕО) 1223/2009, според който малко количество от дадено забранено вещество, което се дължи на примеси от естествени или изкуствени съставки, на производствения процес, на съхранението или на преминаване от опаковката, което е технически неизбежно при спазване на добра производствена практика, е разрешено при условие че това наличие е в съответствие с безопасността на продукта. Прави впечатление, че при голяма част от продуктите (17/24), в които е определено съдържание на живак– къна, маска за коса с кал от Мъртво море, билков и натурален крем за лице, сапуни с масла от гроздови семки, какао и шеа, масажно масло с екстракт от роза, са използвани суровини с естествен произход. Почти всички проби къна (10/11) съдържат Hg, макар и в много ниски нива (0,013 ÷ 0,028) mg/kg.

Съдържанието на живак и в трите изследвани групи български козметични продукти е много ниско и варира в тесни граници. Относително най-голям е делът на артикулите от групата на козметични продукти за коса (4,7 % от изследваните проби), в които се открива съдържание на живак от 0,013 mg/kg до 0,028 mg/kg, следвани от козметични продукти за лице (2,6 %, C_{Hg} от 0,0097 mg/kg до 0,019 mg/kg) и козметични продукти за тяло (само в 2 % от групата се наблюдават концентрации на живак от 0,0083 mg/kg до 0,040 mg/kg) (Таблица 22).

Табл. 21. Установено съдържание на живак над LOQ в отделни козметични продукти

№	Продукт	$C_{Hg} \pm U$, mg/kg
1	Къна, натурална-1	0,0267 ± 0,0016
2	Къна, натурална-2	0,0284 ± 0,0017
3	Къна, натурална-3	0,0210 ± 0,0012
4	Къна, натурална-4	0,0179 ± 0,0010
5	Къна, червена-1	0,0193 ± 0,0011
6	Къна, червена-2	0,0131 ± 0,0008
7	Къна, черна-1	0,0193 ± 0,0011
8	Къна, черна-2	0,0139 ± 0,0008
9	Къна, кестен	0,0144 ± 0,0008
10	Къна, махагон	0,0211 ± 0,0012
11	Маска за коса с кал от Мъртво море	0,0140 ± 0,0008
12	Крем за лице, избелващ	0,0128 ± 0,0007
13	Крем за лице, билков	0,0100 ± 0,0006
14	Крем за лице, натурален	0,0165 ± 0,0010
15	Крем за лице, против бръчки	0,0097 ± 0,0006
16	Крем за лице, подмладяващ с колаген	0,0129 ± 0,0007
17	Околоочен крем	0,0192 ± 0,0011
18	Крем за тяло, козметичен	0,0094 ± 0,0005
19	Душ гел с аромат на малина	0,0398 ± 0,0023
20	Тоалетен сапун с масло от гроздови семки	0,0092 ± 0,0005
21	Тоалетен сапун с масло от какао	0,0110 ± 0,0006
22	Тоалетен сапун с масло от шеа	0,0083 ± 0,0005
23	Масажно олио с екстракт от роза	0,0129 ± 0,0007
24	Масажно олио за суха кожа	0,0135 ± 0,0008
Ръководство „Показателите и допустимите нива за микробиологична и химична чистота на козметичните продукти и методите за проверка на съответствието с тези показатели“		***1,0***

Табл. 22. Относителен дял на артикулите със съдържание на живак над LOQ в изследваните групи козметични продукти за коса, лице и тяло

Групи продукти	**Общ брой проби**	**Проби с C_{Hg} > LOQ, Брой (%)**	**C_{Hg} > LOQ, mg/kg min – max**
Козметични продукти за коса	237	11 (4,7)	0,013 ÷ 0,028
Козметични продукти за лице	234	6 (2,6)	0,0097 ÷ 0,019
Козметични продукти за тяло	352	7 (2,0)	0,0083 ÷ 0,040
Ръководство „Показателите и допустимите нива за микробиологична и химична чистота на козметичните продукти и методите за проверка на съответствието с тези показатели“			***1,0***

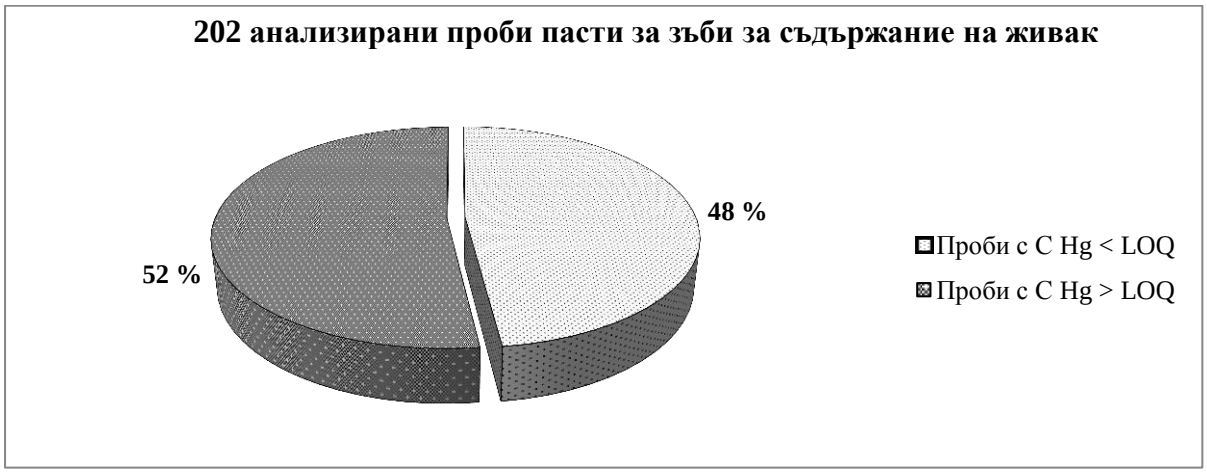
Направеното проучване показва, че изследваните български козметични продукти за коса, за лице и за тяло, по отношение съдържанието на живак, отговарят на изискванията на европейското законодателство и на горецитираното Ръководство. Само в единични случаи (24 от анализираните общо 823 проби) концентрациите на Hg са над границата на количествено определяне на аналитичната процедура (LOQ 0,008 mg/kg). Наличие на живак се наблюдава основно при продукти, съдържащи суровини от естествен произход, но в много ниски нива, които не представляват риск за здравето на потребителите.

2. Козметични продукти за хигиена на устната кухина

Изследвани са 228 козметични продукти за хигиена на устната кухина, от които 202 броя пасти за зъби (карбонатни и силикатни) и 26 броя води за уста. В зависимост от използвания в пастите за зъби абразив те се подразделят на 31 бр. карбонатни, с абразив калциев карбонат и 171 бр. силикатни с абразив утаен силициев диоксид.

В 105 броя от изследваните пасти за зъби, което е 52 % от всички анализирани проби, е установено съдържание на живак над границата на количествено определяне на аналитичната процедура (LOQ 0,004 mg/kg) (Фигура 9). В 48 % (82 броя) от силикатните пасти за зъби е определена концентрация от 0,0044 mg/kg до 0,133 mg/kg

живак. При 74,2 % от карбонатните пасти за зъби се наблюдават нива от 0,0050 mg/kg до 0,079 mg/kg живак.



Фиг. 9. Резултати от анализ за съдържание на живак в пасти за зъби

При водите за уста съдържание на живак над границата на количествено определяне на аналитичната процедура (LOQ 0,004 mg/kg) се установява в 3 проби (11,5 % от изследваните проби) (Фигура 10). Получените стойности варират от 0,0042 mg/kg до 0,070 mg/kg.

Фиг. 10. Резултати от анализ за съдържание на живак във води за уста

Данните за съдържанието на живак над LOQ в анализираните пасти за зъби и води за уста са представени в Таблица 23.

Табл. 23. Относителен дял на артикулите със съдържание на живак над LOQ в изследваните групи козметични продукти за хигиена на устната кухина

Групи продукти	**Общ брой проби**	**Проби с C_{Hg} > LOQ Брой (%)**	**C_{Hg} > LOQ, mg/kg min – max**
Пасти за зъби	202	105 (52,0)	0,0044 ÷ 0,133
▪ силикатни	171	82 (48,0)	0,0044 ÷ 0,133
▪ карбонатни	31	23 (74,2)	0,0050 ÷ 0,079
Води за уста	26	3 (11,5)	0,0042 ÷ 0,070
Ръководство „Показателите и допустимите нива за микробиологична и химична чистота на козметичните продукти и методите за проверка на съответствието с тези показатели“			***0,2***

Въз основа на резултатите от направеното проучване може да се заключи, че наличие на живак се открива в почти половината от анализираните продукти (47,4 %), но в концентрации под допустимото ниво на техническо замърсяване (0,2 mg/kg за козметични продукти за хигиена на устната кухина), съгласно Ръководството и чл. 17 на Регламент (ЕО) 1223/2009, което не предполага повишен здравен риск за потребителите.

От изследваните 823 проби козметични продукта: 24 продукта за коса, лице и тяло и 108 продукта за хигиена на устната кухина, съдържат Hg над границата на количествено определяне на аналитичната процедура. Установените средни стойности за живак в козметичните продукти за коса, лице и тяло са многократно под допустимите нива, а в козметичните продукти за устна хигиена около четири пъти по-ниски от допустимите нива, спрямо изискванията на Ръководството. Поради честотата на употреба, нанасянето на няколко слоя, както и голямата телесна повърхност, която се третира, съдържанието на Hg в тези продукти трябва да се следи, тъй като от една страна се смята, че стойности близки до LOQ означават, че козметиката е безопасна, но от друга страна, Hg е токсичен елемент, който кумулира, така че излагането дори на малки количества е опасно за човешкото здраве. Няма теоретично безопасно ниво за този силно токсичен елемент – всяка концентрация над LOQ е опасна.

Установените нива на живак в козметични продукти за коса, лице, тяло и устна кухина в настоящата работа са сравними със стойностите от някои проучвания в

литературата и в по-голямата си част дори по-ниски. По литературни данни от други автори, Hg е в диапазона от:

- < LOQ до 126 000 ppm (крем за изсветляване на кожата от Саудитска Арабия, 2002 г) за козметични продукти за лице (Abbas et al 2020, Hepp et al 2014, Attard et al 2021, Wang et al 2014, Elhad et al 2015),
- < LOQ до 47,5 ppm (лосион за тяло) за козметични продукти за тяло (Attard et al 2021, Wang et al 2014),
- < LOQ до 90,32 ppm (бои и кремове за коса) за козметични продукти за коса (Attard et al 2021),
- < LOQ до 13,14 ppm (пасти за зъби) за козметични продукти за хигиена на устната кухина (Attard et al 2021).

V.2.2. Проучване на съдържанието на живак в храни, хранителни добавки и добавки в храни

Замърсяването на храните с живак е проблем от световно значение, който води до отравяне и заболявания при хората и животните. Живакът все по-интензивно замърсява околната среда и се включва в хранителната верига. Той кумулира в различни тъкани и органи на човешкия организъм и се биотрансформира в още по-токсични съединения, причинявайки сериозни здравословни проблеми, включително остри и хронични отравяния. В редица научни изследвания се посочва, че токсичният ефект на живака зависи от абсорбираната доза, вида на експозиция (остра или хронична), път на постъпление, химическа форма на елемента, разтворимост във вода и мазнини, възраст и здравословно състояние на съответния индивид (Ludajić et al 2015, Стоянов 1999, Бекяров 2009, Динева 2016). Според мнението на експерти от ФАО, съдържанието на живак в хранителните продукти не трябва да превишава 0,03 mg/kg (Стоянов 1999). В Европейското законодателство с Регламент (ЕС) 2023/915 на Комисията от 25 април 2023 относно максималните нива на определени замърсители в храните и за отмяна на Регламент (ЕО) 1881/2006 са установени максимални нива за живак в риба и морски продукти от 0,3 mg/kg до 1,0 mg/kg, за хранителни добавки и за сол – 0,10 mg/kg.

Предвид широкия спектър на въздействие върху здравето и факта, че Hg се натрупва в организма, от съществено значение е да се контролират нивата му в храните, за да се защити човешкото здраве. Резултатите за съдържание на Hg в храни и

данните за тяхната консумация са в основата на оценката на здравния риск, произтичащ от постъплението на токсичните елементи чрез храната (Georgieva et al 2012).

Живакът представлява сериозна опасност за човешкото здраве и това налага сериозен контрол на неговото съдържание в хранителните продукти. Проучено е съдържанието на живак в различни групи храни:

- Риба и рибни продукти – 8 проби риби (речни (n=5) и морски (n=3));
- Зърнени храни и техни продукти – 16 проби (бяло брашно (n=10), микс за хляб (n=3), пшеница (n=1), трици (n=1), царевица (n=1));
- Мляко и млечни продукти – 8 проби (сирене (n=5) и кашкавал (n=3));
- Зеленчуци и техни продукти - 7 проби зеленчукови консерви;
- Плодове и техни продукти - 5 проби сливов мус;
- Месо, птици и техни продукти - 5 проби месни консерви;
- Други - 89 проби вино (червено (n=58) и бяло (n=31)); 36 проби захар (рафинирана (n=22) и сурова (n=14)) и 4 проби подсладители (натурални-стевия);
- Хранителни добавки - 24 проби (витамини, минерали, билки, аминокиселини, хормони и комбинации от тях);
- Хранителни добавки на база водорасли - 8 проби (естествени алумосиликати и природни продукти);
- Добавки в храни 17 проби (стабилизатор за брашно (n=3); подобрител за брашно (n=6); лиофилизирани стартерни култури за млечно-кисели продукти (n=8)).

Риба и рибни продукти

В хранителната диета рибата е основен източник за постъпление на живак в човека. Живакът се натрупва в рибите и зоопланктона вследствие на процесите на биоакумулация.

Изследвано е съдържанието на живак в пет вида риби от водоем в Северозападна България (бобой (костур), платика, сом, таранка (каракуда), скобар) и три вида морски риби (лаврак, калкан, ципура). Пробовземането е извършено на случаен принцип. Лабораторният контрол на качеството на получените резултати е осъществен с поддържане на контролна карта на работен стандарт от 50 µg/l (2,5 ng) Hg. Получените резултати са представени в Таблица 24 и Таблица 25.

Табл. 24. Съдържание на живак в риби от водоем в Северозападна България.

Вид риба	**C_{Hg} ± U, mg/kg**
Сом (Silurus glanis)	0,115 ± 0,003
Таранка (каракуда) (Carassius auratus gibelio)	0,110 ± 0,003
Бобой (костур) (Perca fluviatilis)	0,187 ± 0,005
Платика (Abramis brama)	0,140 ± 0,004
Скобар (Chondrostoma nasus)	0,030 ± 0,001
Регламент (ЕС) 2023/915	***0,50***

Установеното съдържание на Hg в изследваните сладководни видове риба е относително ниско, варира в границите от 0,030 mg/kg до 0,187 mg/kg и е в съответствие с изискванията на Регламент (ЕС) 2023/915 относно максималните нива на някои замърсители в храните и за отмяна на Регламент (ЕО) № 1881/2006, в който максималното ниво на Hg в рибни продукти и мускулно месо от риба е от 0,30 mg/kg до 1,0 mg/kg. Най-ниско е съдържанието на Hg в пробата Скобар (0,030 ± 0,001 mg/kg), а най – високо в пробата Бобой (0,187 ± 0,005 mg/kg). Съдържанието на живак в различните видове риби е от три (Бобой) до седемнадесет пъти (Скобар) по-ниско от максималното ниво, дефинирано от Регламента.

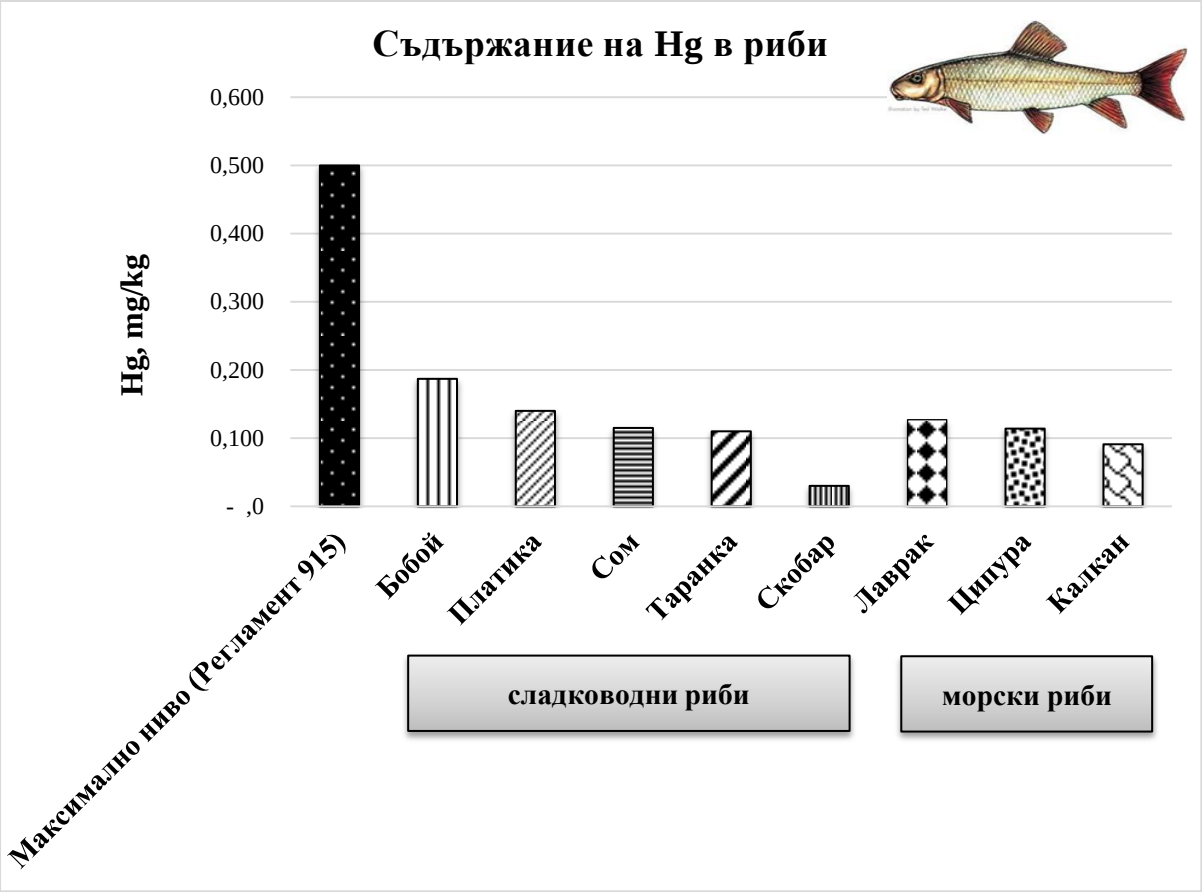
Табл. 25. Съдържание на живак в морски риби

Вид риба	**C_{Hg} ± U, mg/kg**
Лаврак	0,127 ± 0,004
Калкан	0,091 ± 0,003
Ципура	0,114 ± 0,003
Регламент (ЕС) 2023/915	***0,50***

Получените концентрации на Hg в изследваните видове морски риби са относително ниски, с близки стойности в границите от 0,091 mg/kg до 0,127 mg/kg. Те са под определеното максимално ниво в Регламент (ЕС) 2023/915 (0,50 mg/kg).

На Фигура 11, нагледно са представени установените стойности за сладководни и морски риби, максималното ниво от Регламент (ЕС) 2023/915.

Не са установени значими различия в съдържанието на Hg в сладководни и морски риби. Въпреки, че определеното съдържание на живак е под максималното ниво, ежедневната консумация на риба може да доведе до биоакумулиране на този метал в тъканите и органите, следователно продължителният прием може да доведе до здравословни нарушения. Децата, особено, биха могли да бъдат засегнати, тъй като техните органи са в етап на развитие.



Фиг. 11. Сравнение на установените концентрации на Hg в риби с максималното ниво от Регламент (ЕС) 2023/915

Европейският орган за безопасност на храните (EFSA), 2012 г. приема становище относно живака и метилживака в храните, в което е установен допустим седмичен прием за неорганичен живак от 4 μg/kg телесно тегло и за метилживак от 1,3 μg/kg телесно тегло (и двете изразени като живак). Според становището, експозицията на метилживак над допустимия седмичен прием е притеснителна, но трябва да се

вземат предвид и благоприятните ефекти от консумацията на риба при намаляване на експозицията на метилживак. Това налага разглеждане на ролята на рибата и морските дарове в европейските диети и оценка на благоприятните ефекти от консумацията им по отношение на здравните резултати, включително ефектите от консумацията на риба по време на бременност върху неврологичното развитие на децата и ефектите от консумацията на морски дарове върху риска от сърдечно-съдови заболявания при възрастни. Съгласно заключението на EFSA, консумацията на около 1-2 порции риба и морски дарове седмично и до 3-4 порции седмично по време на бременност е свързана с по-добри функционални резултати в неврологичното развитие на децата в сравнение с липсата на консумация на морски дарове. Такива количества се свързват и с по-ниска смъртност от коронарна болест на сърцето при възрастни.

Резултатите от проучването са в диапазона на нивата, съобщени от други автори, според които концентрацията на живак в риби варира от < LOQ до 1,0 mg/kg (Peycheva et al 2014, Mercury-AGES 2017, Nava et al 2023).

Живакът е от веществата, които са способни да се пренасят на далечни разстояния и присъстват до голяма степен навсякъде в околната среда. Такива вещества могат да бъдат откривани в продължение на десетилетия във водната среда на нива, представляващи съществен риск (Директива 2013/39/ЕС).

Рибите са подходящ *биоиндикатор за замърсяването на околната среда с живак*, тъй като те го кумулират в тъканите си (най-високи концентрации в мускулите) директно от водата, но също и чрез дietата си, като по този начин може да се оцени преноса на живак през хранителната верига. Живакът може да се транспортира през последователните нива на хранителната верига и концентрацията му нараства във всяко следващо трофично ниво (Lucyna Polak-Juszczak, 2012).

Директива 2000/60/ЕО на Европейския парламент и на Съвета от 23 октомври 2000 г. за установяване на рамка за действията на Общността в областта на политиката за водите определя стратегия срещу замърсяването на водите, включваща определяне на приоритетни вещества, които са рискови за водната среда. Директива 2013/39/ЕС на Европейския парламент и на Съвета за изменение на директиви 2000/60/ЕО и 2008/105/ЕО по отношение на приоритетните вещества в областта на политиката за водите въвежда стандарти за качество на околната среда (СКОС) за приоритетни опасни вещества, сред тях и живак, на които повърхностните води трябва да отговарят за да са в добро химично състояние, осигуряващо адекватно ниво на защита на

околната среда и човешкото здраве. Някои вещества се натрупват в живата част на екосистемата и поради това за тях освен СКОС за повърхностните води, се определя и СКОС за биотата, такъв е случая с Hg (20 μg/kg).

Ако се направи сравнение на установените средни концентрации на Hg в изследваните видове сладководни и морски риби със СКОС за Hg за биота (20 μg/kg), то те са по-високи от 1,5 (Скобар) до 25 (Бобой) пъти (Таблица 24, Таблица 25 и Фигура 11). Тези стойности, макар и само 8 на брой, са индикация за възможно влошаване на химичното състояние на съответните водни екосистеми и за наличие на потенциален риск от излагане на вредни въздействия за водната околна среда или посредством нея. За адекватна оценка на химичното състояние на повърхностни водни обекти, съгласно Директива 2013/39/ЕС, компетентните органи на държавите-членки планират и извършват мониторинг на приоритетните вещества, които са склонни към натрупване в седимент и/или биота (вкл. живак), и предприемат мерки за намаляване или елиминиране на веществата, които са токсични, устойчиви и биоакумулативни.

Зърнени храни и техни продукти

Зърнените култури са растения, които представляват значителна част от храната на населението. Основният дял от производството на зърно в световен мащаб се покрива от пшеницата, царевицата и ориза. Зърнените храни осигуряват на организма основни хранителни вещества (протеини, въглехидрати, растителни влакнини, витамини, минерали и др.) и това определя присъствието им в различни диети (Doe et al 2013, Ludajić et al 2015).

Живакът в зърнени храни може да постъпва от различни източници: естествени – въздух, води, почви и антропогенни – индустрия, транспорт, селско стопанство, минно дело и др. Замърсяването на почвите с този елемент варира в зависимост от антропогенните дейности – използване на торове, инсектициди, фунгициди и хербициди; характеристиките на почвата и др. Земеделските земи, разположени в индустриализирани райони, се замърсяват от изпускането на вредни химикали. Отлагането на токсични елементи, които са водоразтворими в почвите, води до лесно преминаване и биокумулиране на тези елементи в растенията. Установено е, че натрупването им в зърнено-житните култури се определя от вида и генетиката на растенията, типа на почвата, климатичните условия, околната среда, степента на зрялост и др. (Arbestain et al 2009, Gworek et al 2020, Wang et al 2020).

Доказано е, че в резултат на замърсяването на атмосферния въздух, подземните и повърхностни води, прекомерната употреба на торове и пестициди, утайки от отпадъчни води и др., зърнените храни също се замърсяват и могат да се превърнат в значителен източник на токсични елементи (Pillay et al 2018).

Изследвани са нивата на живак в 16 броя зърнени храни и техни продукти. Данните за концентрациите на живак в анализираните проби са представени в Таблица 26.

Съдържанието на Hg в изпитваните проби зърнени храни е под границата на количествено определяне на аналитичната процедура (LOQ 0,0008 mg/kg).

Наличие на Hg в проучените брашна се наблюдава, но в много ниски концентрации в интервала между < 0,0008 mg/kg и 0,0065 mg/kg.

Табл. 26. Установено съдържание на Hg в изследваните зърнени храни и техни продукти

№	**Продукт**	**Брой проби**	**C_{Hg} ± U, mg/kg min - max**
1	Пшеница	1	< 0,0008
2	Трици	1	< 0,0008
3	Царевица	1	< 0,0008
4	Бяло брашно	10	< 0,0008 ÷ 0,0065
5	Микс за хляб	3	0,0021 ± 0,0001 0,0014 ÷ 0,0027

В Европейското и национално законодателство липсват МДК за живак в зърнени храни. За оценка съдържанието на Hg в изследваните проби е направено сравнение с публикувана гранична стойност в Национален стандарт за безопасност на храните на Китай, в който има и норма за живак в зърно и зърнени продукти 0,02 mg/kg (USDA Foreign Agricultural Service, Gain Report, 2014). Всички проби, изследвани за Hg в проучването, са под тази граница.

Установеното съдържание на живак в зърнени храни и техни продукти е в съответствие с концентрациите, цитирани в други публикации, напр. нива на Hg в зърнени храни в граници от 0,0001 до 0,0042 mg/kg (Zhao et al 2020, Rubio et al 2023).

Много по-високи резултати са съобщени от проведено проучване в Китай, при което са анализирани зърнени култури (семена от ориз и царевица) за съдържание на живак, отглеждани в близост до електроцентрали, работещи с въглища. Установено е, че 67 % от пробите надвишават максимално допустимите нива на живак, определени от стандартите за безопасност на храните в Китай (20 μg/kg за зърнени храни), а най-високите Hg концентрации са 6,3 пъти по-високи от разрешените нива (Li et al 2017).

Мляко и млечни продукти

Анализирани са 5 проби сирене (бяло саламурено от овче мляко, бяло саламурено от биволско мляко, бяло саламурено от краве мляко, бяло саламурено от козе мляко) и 3 проби кашкавал (от овче, биволско и краве мляко) за съдържание на живак. Във всички проби концентрацията на живак е под границата на количествено определяне на аналитичната процедура (LOQ 0,0005 mg/kg). Получените резултати са по-ниски в сравнение с публикувани данни от други автори, при които установеното средно съдържание на живак в мляко и млечни продукти е 0,001 mg/kg и 0,002 mg/kg, съответно (Starska et al 2011).

Зеленчуци и техни продукти

Изследвани са 7 проби зеленчукови консерви за наличие на живак. Установените съдържания са малко над границата на количествено определяне на аналитичната процедура (LOQ 0,0002 mg/kg) и варират в много тесен интервал: от 0,0004 mg/kg до 0,0011 mg/kg. Данните за концентрацията на живак в анализираните проби са представени в Таблица 27.

Табл. 27. Установено съдържание на Hg в изследваните зеленчукови консерви

№	Продукт	$C_{Hg} \pm U$, mg/kg
1	Лютеница	0,0006 ± 0,00002
2	Пържен патладжан с доматен сос	0,0007 ± 0,00002
3	Мариновани чорбаджийски чушки	0,0008 ± 0,00003
4	Салата патладжан	0,0004 ± 0,00001
5	Айвар домашен	0,0011 ± 0,00003
6	Пържен патладжан със зеленчуци	0,0004 ± 0,00001
7	Сърми постни лозов лист	0,0004 ± 0,00001

Определените нива на живак в зеленчуци и техни продукти са близки до докладваните от други литературатурни източници (< LOD) (Lazovic et al 2023).

Плодове и техни продукти

Анализирани за наличие на живак са 5 проби сливов мус. Във всички проби концентрацията на живак е под границата на количествено определяне на аналитичната процедура (LOQ 0,004 mg/kg). Получените резултати са в съгласие с нивата, публикувани от други автори, според които концентрацията в плодове и техни продукти варира от 0,0003 до 0,016 mg/kg (Mania et al 2021).

Месо, птици и техни продукти

Определено е съдържанието на живак в 5 проби месни консерви. В три от пробите концентрацията на Hg е под границата на количествено определяне на аналитичната процедура (LOQ 0,0008 mg/kg). В другите две проби установената концентрация е 0,0014 mg/kg, малко над LOQ. Данните за концентрацията на живак в анализираните проби са представени в Таблица 28.

Табл. 28. Установено съдържание на Hg в изследваните месни консерви

№	Продукт	$C_{Hg} \pm U$, mg/kg
1	месна консерва (говеждо)	< 0,0008
2	месна консерва (говеждо)	0,0014 ± 0,00004
3	месна консерва (говеждо и сърце)	0,0014 ± 0,00004
4	месна консерва (говеждо и сърце)	< 0,0008
5	месна консерва (говеждо и сърце)	< 0,0008

Подобни са данните за съдържание на Hg в продукти от говеждо, свинско и птиче месо, получени при други проучвания, вариращи от < LOQ (3,000 μg/kg) за повечето проби до 3,727 μg/kg (Nava et al 2023).

Съгласно получените резултати за съдържание на живак консумацията на храни от групите на „Мляко и млечни продукти“, „Зеленчуци и техни продукти“, „Плодове и техни продукти“ и „Месо, птици и техни продукти“ не води води до повишено постъпление на Hg и неблагоприятно въздействие върху човешкото здраве.

Други:

Вино

Живакът е елемент, разпространен навсякъде в природата (вода, въздух, почва), което предполага лесното му преминаване в растенията. Селскостопанските култури се

замърсяват и по този начин храните и напитките могат да се превърнат в значителен източник на токсични елементи (Blackhurst and Marais 2009, Бекяров 2009). Установено е, че качественият и количественият състав на замърсителите в гроздето и виното зависи до голяма степен от водата за напояване, състава на почвата, използването на торове, климатичните условия, местоположението на лозята и прилаганите технологични практики в лозарството и винопроизводството (Stafilov and Karadjova 2009, Ronkainen 2016, Бекяров 2009).

Изследвани са 89 проби: 58 броя червени и 31 броя бели вина. Данните за съдържание на Hg в изследваните проби са представени в Таблица 29.

Табл. 29. Съдържание на Hg в изследваните български вина

Продукт	**Брой проби**	**C_{Hg}, mg/l**
Бели вина	31	< 0,0008
Червени вина	58	< 0,0008

Определените концентрации на Hg в изследваните вина са под границата на количествено определяне на аналитичната процедура (LOQ 0,0008 mg/l).

В Европейското и българското законодателство липсват МДК за Hg във вино. Спрямо препоръчителната граница за Hg във вино на Южна Африка (0,05 mg/l), водещ производител на вина в световен мащаб (Kharara 2017), установеното съдържание в български вина е много по-ниско.

В съответствие с получените резултати относно замърсяването с Hg, консумацията на българско бяло и червено вино не допринася за повишено постъпление на Hg и не представлява риск за здравето на потребителите. Живак не се открива (резултати под граница на количествено определяне) в проби от вино (червено, бяло и розе) и по литературни данни от други автори (Gajek et al 2021).

Захар и подсладители

Най-разпространената форма на трапезна захар е захарозата, кристално вещество със сладък вкус, използвано в много храни, напитки и лекарства за подобряване на вкуса им. Захарозата е дизахарид, образуван от молекулите на глюкозата и фруктозата, който се натрупва в големи количества в клетките на някои

растения: захарно цвекло (до 28 %), захарна тръстика (до 18 %), захарна метла, и др. Тя е източник на енергия, чист въглехидрат, който не съдържа витамини и минерални соли (Pohl et al 2011, Salles et al 2015). СЗО препоръчва дневния прием на захар да не надвишава 25 г или 6 чаени лъжици, тъй като прекомерната консумация причинява затлъстяване, диабет и сърдечни заболявания (WHO 2015, Clifford et al 2016). За да се ограничат тези заболявания много здравни специалисти и новите диетични насоки изискват индустрията да търси алтернативни подсладители.

Подсладителите са заместител на захарта, вещества, които придават желания сладък вкус на храните и напитките без допълнително (за разлика от трапезната захар) да повишават тяхното енергийно съдържание. Те са от 30 до 13 000 пъти по-сладки от захарта, не съдържат или съдържат малко калории, т.е. могат да се използват за контрол на теглото, не влияят на обмяната (не повишават нивото на кръвната глюкоза и секрецията на инсулин), не предизвикват кариес на зъбите. Тези заместители на захарта могат да бъдат естествени (получени от стевия, кленов сироп, кокосова захар, мед и др.) или синтетични (захарин, ацесулфам-К, сукралоза, аспартам, неотам, адвантам и др.) (Hajar et al 2014, Clifford et al 2016, Edwards et al 2016, Mooradian et al 2017).

Съгласно законодателството за добавки в храните (Регламент (ЕО) № 1333/2008 относно добавките в храните), подсладителите са регулирани вещества, които подлежат на оценка за безопасност преди издаването на разрешение за пускане на пазара. В Европейския съюз, Европейската комисия и държавите-членки определят разрешените добавки и техните нива, като всички подсладители трябва да бъдат отразени на етикетите на продуктите (напр. Е 954 за "Захарин", Е 420 за „Сорбитол“, Е 421 за „Манитол“ и др.).

В Регламент (ЕС) № 231/2012 за определяне на спецификации на добавките в храните, включени в списъците в приложения II и III към Регламент (ЕО) № 1333/2008 са определени спецификациите относно произхода, критериите за чистота и всякаква друга необходима информация за подсладителите в храни, включени в списък в приложение II към Регламент (ЕО) № 1333/2008. Изискванията на Регламент (ЕО) № 1333/2008 са въведени в българското законодателство с Наредба № 4/2015 г. на МЗ (Георгиева и др. 2016).

Анализирани са 36 проби захар и 4 проби подсладители, от които 1 синтетичен (цикламат) и 3 натурални (стевия). Концентрациите на живак в пробите захар и подсладители са показани в Таблица 30.

Табл. 30. Установени концентрации на Hg в изследваните проби захар и подсладители

Продукт	**Брой проби**	**C_{Hg}, mg/kg, min - max**
Рафинирана захар	22	< 0,0013 ÷ 0,0045
Сурова захар	14	< 0,0013 ÷ 0,0034
Синтетични подсладители	1	< 0,004
Натурални подсладители	3	< 0,0016

Съдържанието на живак в рафинираната и суровата захар се движи в приблизително еднакви граници. В европейското законодателство липсват регламентирани максимални нива за Hg в захар. При оценка на съдържанието на този елемент в изследваните проби е направено сравнение с установени норми в Бразилия и Виетнам. Сравнени с максимално допустимите граници, определени от бразилското законодателство (0,01 mg/kg) и Националния технически регламент на Виетнам (0,05 mg/kg), получените резултати за наличие на живак в изследваните проби захар са с порядъци по-ниски.

Концентрациите на Hg за синтетични и натурални подсладители са под LOQ на аналитичните процедури (LOQ 0,004 mg/kg и LOQ 0,0016 mg/kg съответно). Относно замърсяването с Hg, за по-голямата част от подсладителите липсва критерий за чистота. За сравнение при оценка на съдържанието му в анализираните подсладители е използван критерия за чистота на Ацесулфам К в Регламент (ЕС) № 231/2012 (1 mg/kg), спрямо който те са в съответствие с европейското законодателство.

Резултатите от направеното проучване показват, че употребата на захар и подсладители не представлява опасност за здравето на консуматорите по отношение замърсяването с живак.

Хранителни добавки и добавки в храни

Хранителните добавки са храни, предназначени да допълнят основния хранителен режим. Те представляват концентрирани източници на хранителни вещества (витамини и минерали) или други вещества с хранителен или физиологичен ефект. Приемат се в малки количества и се продават под различна форма, като капсули,

дражета, таблетки, пакетчета с прах и др. През последните години се наблюдава значително увеличение на употребата на хранителни добавки.

Добавките в храните са голяма група вещества от синтетичен или натурален произход, които се влагат целенасочено в храната по технологични съображения (подобряване на безопасността, увеличаване на времето, през което храната може да се съхранява, модифициране на сензорните свойства на храната - вкус, мирис, текстура, външен вид и др.).

За повишаване безопасността на потребителите, европейското законодателство въвежда изисквания по отношение на някои токсични елементи, в това число и живак, в хранителни добавки и добавки в храни.

Проучени са нивата на живак в хранителни добавки на растителна основа (сухи билкови таблетки, билкови екстракти, суха биомаса от водорасли), витамини и минерали и др., както и в някои добавки в храни. Изследвани са 24 проби хранителни добавки (витамини, минерали, билки, аминокиселини, хормони и комбинации от тях); 8 проби хранителни добавки на база водорасли, естествени алумосиликати и природни продукти); 17 проби добавки в храни (лиофилизирани стартерни култури за млечно-кисели продукти (n=8); стабилизатор за брашно (n=3); подобрител за брашно (n=6)).

Концентрациите на живак в анализираните проби хранителни добавки са показани в Таблица 31, Таблица 32 и Фигура 12.

От данните, отразени в Таблица 31 и Таблица 32 се вижда, че получените резултати за живак са под определените максимални нива (0,10 mg/kg) в Регламент (ЕС) 2023/915.

На Фигура 12 нагледно е показано съотношението на установените концентрации на живак в различните хранителни добавки спрямо максималното ниво в Регламент (ЕС) 2023/915. Съдържанието на живак в хранителните добавки на база естествени алумосиликати е около два пъти по-ниско от максималното ниво, при витамините и минералите – двадесет пъти.

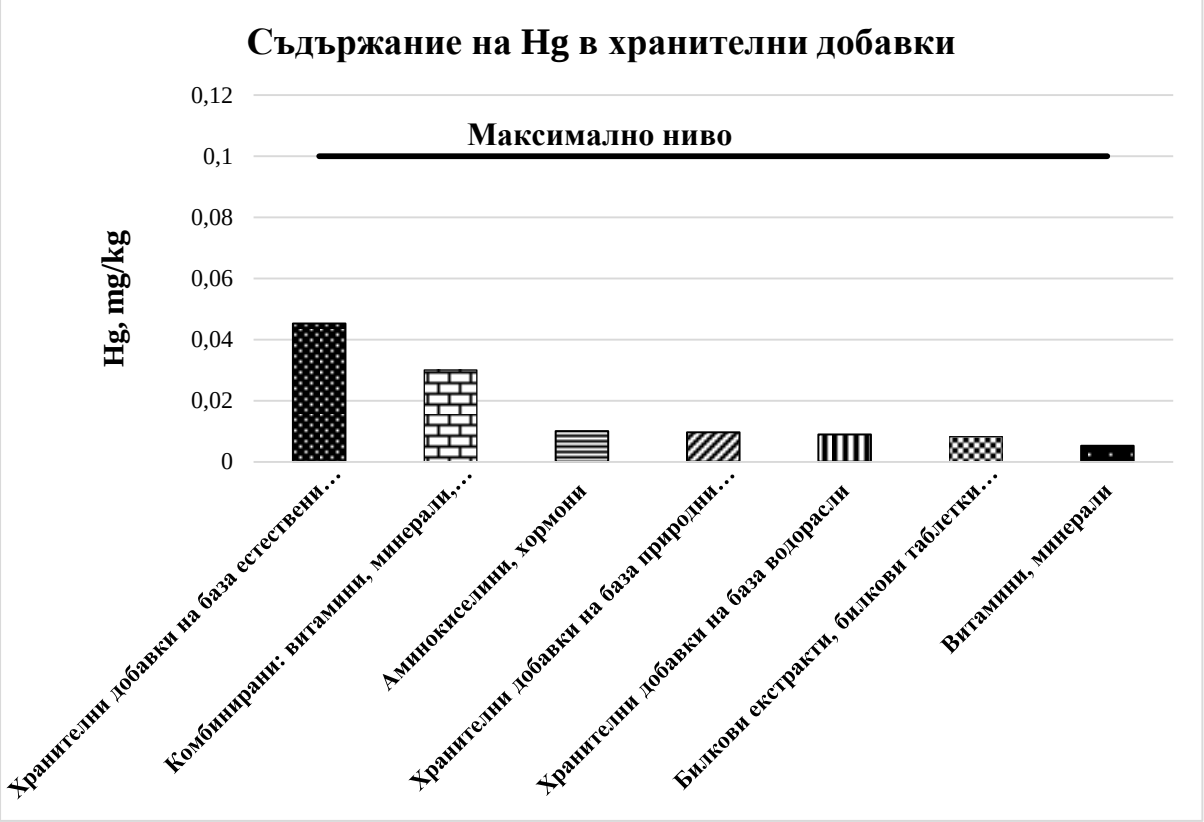
Установените стойности за живак в хранителни добавки са в диапазона на цитирани нива от други автори (от 0,07 µg/kg до 4,21 mg/kg) (Brodziak-Dopierała et al 2018, Puścion-Jakubik et al 2021, Van Anh et al 2022).

Табл. 31. Концентрации на Hg, определени в хранителни добавки (витамини, минерали, билки, аминокиселини, хормони и комбинации от тях)

№	Продукт	$C_{Hg} \pm U$, mg/kg
Витамини, минерали		
1	Витамин С – Long, таблетки	0,0082 ± 0,0003
2	Витамин С – Long + Zn, таблетки	0,0043 ± 0,0001
3	Витамин С + Mg, флакони	0,0032 ± 0,0001
4	Поливитаминен сироп с плодов и портокалов вкус, течен	< 0,003
5	Селен, таблетки	< 0,0016
6	Цинк, таблетки	< 0,0016
Комбинирани хранителни добавки: витамини, минерали, билки		
7	Витамин С + Zn + ацерола, ехинацея, ружа и прополис, таблетки	0,004 ± 0,0001
8	Витамин С + флавоноиди, капсули	0,080 ± 0,003
9	Витамин С + прополис и ехинацея, таблетки	0,006 ± 0,0002
10	Витамин Е, Витамин В6 + Mg + екстракт аврамово дърво, масло едроцветна пупалка, капсули	< 0,0016
Билкови екстракти, билкови таблетки и капсули		
11	Златен корен/ Rhodiola rosea: ▪ водно-спиртен екстракт от корените ▪ таблетки	 0,0015 ± 0,00005 0,004 ± 0,0001
12	Билков екстракт на водна основа „Елрон“	< 0,0016
13	Комбиниран билков комплекс: лист и цвят Глог, плод Шипка, стрък Жълт кантарион, корени Валериана, цвят Липа, лист Мента, таблетки	0,0021 ± 0,0001
14	Шлемник байкалски, таблетки	0,005 ± 0,0002
15	Валериана, таблетки	0,005 ± 0,0002
16	Комбиниран билков комплекс: Глог, Мента, Валериана, таблетки	0,0095 ± 0,0003
17	Бабини зъби/Tribulus terrestris, таблетки	0,0057 ± 0,0002
18	Hoodia gordonii – кактусоподобно растение, капсули	0,018 ± 0,0006
19	Комбиниран билков комплекс: лист Сена, кори Зърнастец, таблетки	0,0092 ± 0,0003
20	Комбиниран билков комплекс: Китайска Ангелика, Индиански хляб, Жен-шен, капсули	0,0224 ± 0,0007
Аминокиселини, хормони		
21	Комплекс от аминокиселини: Лакталбумин, Пшеничен и суроватъчен хидролизат + Глутамин + Левцин + калий , ампули	0,003 ± 0,0001
22	Протеин от говеждо месо, съдържащ широк спектър от аминокиселини, ампули	< 0,003
23	Животински протеини – глицин, хидроксипролин, пролин и аланин + куркума и канела, прахообразна	0,0040 ± 0,0002
24	Мелатонин, таблетки	0,023 ± 0,0007
Регламент (ЕС) 2023/915		***0,10***

Табл. 32. Концентрации на Hg, определени в хранителни добавки на база водорасли, естествени алумосиликати и природни продукти

№	Продукт	$C_{Hg} \pm U$, mg/kg
Хранителни добавки на база водорасли		
1	Морски водорасли Spirulina/Atthrospira maxima: капсули таблетки	0,0016 ± 0,00005 0,009 ± 0,0003
2	Водорасли АФА/Aphanizomenon flos-aquae, капсули	0,0161 ± 0,0005
Хранителни добавки на база естествени алумосиликати		
3	Хума, прах	0,086 ± 0,003
4	Природен зеолит с високо съдържание на минерала Клиноптилолит, таблетки	0,0043 ± 0,0001
Хранителни добавки на база природни продукти		
5	Кафява сол, обогатена с билки	< 0,0008
6	Прополисови таблетки за гърло	0,0032 ± 0,0001
7	Клеева тинктура	0,0043 ± 0,0001
8	Розово масло, капсули	0,0212 ± 0,0007
Регламент (ЕС) 2023/915		***0,10***



Фиг. 12. Сравнение на установените концентрации на Hg в различните видове хранителни добавки с максималното ниво в Регламент 2023/915

В изследваните добавки в храни установените концентрации на Hg са много близки и многократно под специфичните критерии за чистота в Регламент (ЕС) 231/2012 за определяне на спецификации за хранителните добавки, изброени в приложения II и III към Регламент (ЕО) № 1333/2008 на Европейския парламент и на Съвета (Таблица 33).

Табл. 33. Концентрации на Hg, определени в добавки в храни

№	**Продукт**	**Брой**	**$C_{Hg} \pm U$, mg/kg** **min – max**
1	Лиофилизирани стартерни култури за млечно-кисели продукти	8	0,0010 ± 0,00003 0,0005 – 0,0015
2	Подобрители за брашно	6	0,0017 ± 0,00005 0,001 – 0,0024
3	Стабилизатори, коректори за брашно	3	0,0015 ± 0,00005 0,001 – 0,002
Регламент (ЕС) 231/2012			***1***

В заключение по отношение съдържанието на живак, изследваните проби хранителни добавки и добавки в храни отговарят на изискванията на европейското законодателство и са безопасни за потребителите.

V.2.3. Проучване на съдържанието на живак във води

Осигуряването на безопасна и съответстваща на нормативните изисквания питейна вода е от основно значение за общественото здраве и качеството на живот на населението. Питейната вода е прясна вода (сладка вода) с висока степен на чистота, която не съдържа болестотворни бактерии и токсични вещества, а съдържанието на минерални вещества не надвишава допустимите норми (Ungureanu et al 2022).

Системите за водоснабдяване получават вода от различни източници като подземни води (сондажи, кладенци), повърхностни води (реки, езера), изворни води, дъждовни води, морето чрез обезсоляване и др. Повърхностни води се използват при недостатъчен и труден за експлоатация запас от подземни води, тъй като при повърхностните води съществува по-голяма опасност от замърсяване от антропогенна

дейност или естествени причини и това налага тяхното анализиране и пречистване (Sridhar and Adejumo 2020).

Качеството на питейната вода в България се определя и контролира с Наредба 9/2001 за качеството на водата предназначена за питейно-битови цели. Отговорност за качеството на питейната вода носят водоснабдителните фирми, които са задължени да продават вода на населението съответстваща на изискванията за безопасно качество.

С измененията в Наредба № 9/2001 г. за качеството на водата, предназначена за питейно-битови цели (ДВ бр.43 от 16.05.2023 г.) се въвеждат изискаванията на новата Директива (ЕС) 2020/2184 на Европейския парламент и на Съвета от 16 декември 2020 година относно качеството на водата, предназначена за консумация от човека. В чл. 2 от нея се дава определение какво означава „вода, предназначена за консумация от човека“:

а) всички води в естествено или пречистено състояние, предназначени за пиене, за готвене, за приготвяне на хранителни продукти или за всякакви други домакински цели както в обществени, така и в частни обекти, независимо от техния произход и независимо от това дали са доставени чрез водоснабдителна мрежа, с автоцистерна или с кораб цистерна, бутилирани или в контейнери, включително изворни води.

б) всички води, използвани в предприятията за производство на храни за производството, преработката, консервирането или продажбата на продукти или на вещества, предназначени за консумация от човека.

Като алтернатива на водата от централната водопроводна мрежа, бутилираната вода често е предпочитана от потребителите поради вкус, качество и удобство. Консумацията на бутилирана вода се увеличава непрекъснато. За 2010 г. потреблението на бутилирана вода в България е било средно 63 литра на човек, докато за 2019 година достига средно 96 литра, т.е. 52 % повишение за почти 10 годишен период. Българското законодателство с Наредбата за изискванията към бутилираните натурални минерални, изворни и трапезни води, предназначени за питейни цели от 2004 г. определя бутилираната вода като натурална минерална, изворна или трапезна вода, предназначена за питейна употреба, поставена в бутилка или друга потребителска опаковка. Качеството и безопасността на бутилираните води са важни за човешкото здраве и това налага изисквания за наблюдение и контрол върху съдържанието на различни замърсители, към които се отнася и Hg.

Замърсяването с живак е глобално и засяга много води, които нямат очевиден източник на живак, тъй като излъченият във въздуха живак може да измине големи

разстояния в атмосферата, преди да се отложи обратно на земната повърхност под формата на валежи.

За оценка безопасността на питейни води и съответствието им с националното законодателство по отношение на живака са анализирани за съдържание на елемента 998 проби води:

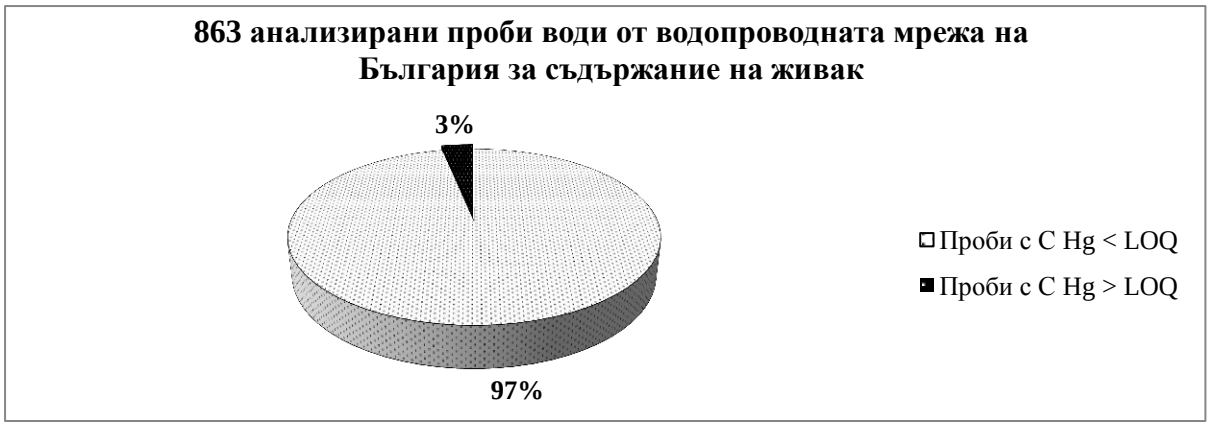
- 863 проби от водопроводната мрежа на 17 области в България;
- 75 проби от три категории бутилирани води: натурални минерални (n=50), изворни (n=14) и трапезни (n=11) от 8 марки бутилирани минерални води, 2 марки бутилирани изворни води и 3 марки трапезни води;
- 60 проби минерални води от 3 находища.

Данните за съдържание на живак в проби води от водопроводната мрежа; бутилирани минерални, изворни и трапезни води и минерални води от находища са представени в Таблица 34, Таблица 35 и Таблица 36, съответно.

Нивата на живак в 836 от изследваните 863 проби води от водопроводната мрежа на 17 области в България са под границата на количествено определяне на аналитичната процедура (LOQ 0,05 µg/l). В пет от областите има наличие на живак в общо 27 проби (3 %) в стойности близки до LOQ (Фигура 13) и многократно по-ниски от максималната стойност (МС) за живак в Наредба № 9 за качеството на водата, предназначена за питейно-битови цели (1,0 µg/l). Литературни данни за съдържание на живак във води от водопроводната мрежа отчитат с порядък по-високи стойности (от 1 µg/l до 4 µg/l) (Barragan et al 2020) от наблюдаваните в настоящото изследване.

Табл. 34. Установени концентрации на Hg в изследваните води от водопроводната мрежа на 17 области в България

Област	**Общ брой проби**	**Брой проби с C_{Hg} > LOQ**	**C_{Hg}, µg/l min – max**
Област 1	422	17	< 0,05 – 0,9
Област 2	115	3	< 0,05 – 0,3
Област 3	84	1	< 0,05 – 0,1
Област 4	55	-	< 0,05
Област 5	47	1	< 0,05 – 0,1
Област 6	36	-	< 0,05
Област 7	22	5	< 0,05 – 0,8
Област 8	22	-	< 0,05
Област 9	15	-	< 0,05
Област 10	12	-	< 0,05
Област 11	10	-	< 0,05
Област 12	8	-	< 0,05
Област 13	6	-	< 0,05
Област 14	5	-	< 0,05
Област 15	4	-	< 0,05
Област 16	3	-	< 0,05
Област 17	2	-	< 0,05
МС за Hg, Наредба № 9 за качеството на водата, предназначена за питейно-битови цели			***1,0***



Фиг. 13. Резултати от анализ за съдържание на Hg във води от водопроводната мрежа на България

Табл. 35. Установени концентрации на Hg в изследваните три категории бутилирани води

Продукт	**Брой**	**C_{Hg}, mg/l**
Натурална минерална вода	50	< 0,00005
Изворна вода	14	< 0,00005
Трапезна вода	11	< 0,00005
МС за Hg, Наредба за изискванията към бутилираните натурални минерални, изворни и трапезни води, предназначени за питейни цели		***0,0010***
МС за Hg, Наредба № 9 за качеството на водата, предназначена за питейно-битови цели		***1,0 µg/l (0,0010 mg/l)***

Резултатите от проучването показват, че във всички 75 проби бутилирани води (натурална минерална, изворна и трапезна) концентрацията на живак е под границата на количествено определяне на аналитичната процедура (LOQ 0,00005 mg/l).

Табл. 36. Установени концентрации на Hg в изследваните минерални води от три находища

Находище	**Брой**	**C_{Hg}, µg/l**
Находище 1	30	< 0,05
Находище 2	25	< 0,05
Находище 3	5	< 0,05
Стандарт за качество на подземните води за Hg, Наредба № 1 от 2007 г. за проучване, ползване и опазване на подземните води		***1,0***
МС за Hg, Наредба № 9 за качеството на водата, предназначена за питейно-битови цели		***1,0***

Установените концентрации за живак в анализираните 60 проби минерални води от три находища са под границата на количествено определяне на аналитичната процедура (LOQ 0,05 μg/l).

Направеното проучване показва, че изследваните проби води от водопроводната мрежа, бутилирани води (минерални, изворни и трапезни) и минерални води от находища са чисти и безопасни и в съответствие с националното и европейско законодателство по отношение на съдържанието на живак и не представляват риск за общественото здраве.

V.2.4. Проучване на съдържанието на живак в почви

Почвата е сложна и динамична среда, създадена от пореста матрица, в която се смесват въздух, вода и биота. Замърсяването на почвите е процес на натрупване на вредни вещества в почвите от естествен и/или антропогенен източник, чиито свойства и концентрации причиняват нарушаване на почвените функции и са опасни за околната среда и човешкото здраве. В замърсените почви концентрацията на замърсителите е по-висока от фоновата или установената с максимално допустима концентрация и това нарушава нейната мултифункционалност и може да доведе до негативни последици в цялата хранителна верига и всички видове екосистеми. Фонова концентрация на даден химичен елемент, в случая живак, в почвата, се определя от местните природни фактори на почвообразуване (климат, релеф, микроорганизми, човешка дейност и др.) (Яблански и Петков 2011).

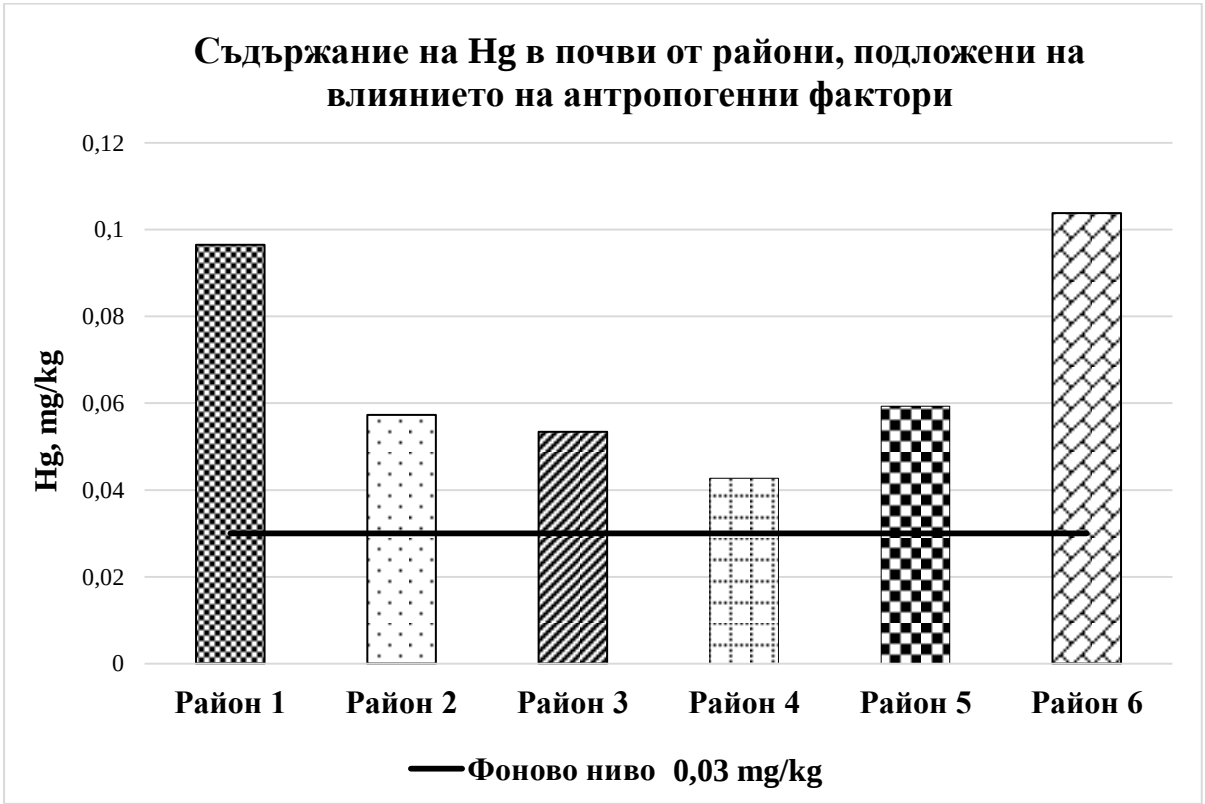
Изследвани за съдържание на живак са 104 проби почви, пробонабирани от райони, подложени на влиянието на антропогенни фактори:

- Район 1 - открит добив и обогатяване на медни и други руди, (n=15);
- Район 2 - производство на цимент, (n=4);
- Район 3 - фармацевтично производство (n=29);
- Район 4 - медно находище, медодобивен рудник от открит тип и минно-обогатителен комбинат (n=39);
- Район 5 - производство на цимент и азбестови изделия (n=3);
- Район 6 - металургично производство (n=14).

Данните от направеното проучване са показани в Таблица 37 и Фигура 14.

Табл. 37. Установени концентрации на Hg в изследваните почви от шест района, подложени на влиянието на антропогенни фактори

Райони	**Брой проби**	**C_{Hg}, mg/kg суха почва min – max**	**$C_{Hg} \pm U$, mg/kg суха почва**
Район 1	15	0,0205 ÷ 0,4570	0,0965 ± 0,0193
Район 2	4	0,0329 ÷ 0,0954	0,0573 ± 0,0115
Район 3	29	0,0170 ÷ 0,1737	0,0534 ± 0,0107
Район 4	39	0,0118 ÷ 0,1465	0,0427 ± 0,0085
Район 5	3	0,0467 ÷ 0,0782	0,0593 ± 0,0119
Район 6	14	0,0282 ÷ 0,2491	0,1038 ± 0,0208
Наредба № 3/2008 за нормите за допустимо съдържание на вредни вещества			
в почвите на индустриални/производствени терени			***10***
на обработваеми земи и постоянни тревни площи			***1,5***
Средни фонови концентрации за страната съгл. Наредба 3			***0,03***



Фиг. 14. Нива на живак в почви от шест производствени района в България

Живакът присъства като естествен примес в почвата в зависимост от изходния скален субстрат или може да е привнесен изкуствено от антропогенни дейности. Антропогенните емисии на Hg имат огромно въздействие върху околната среда и следователно са причина за повишен риск за хората.

Най-високо средно съдържание на живак в изследваните почви се наблюдава в Район 6 (металургично производство), следван от Район 1 (открит добив и обогатяване на медни и други руди). Средните нива на живак в почвите на Район 2 (производство на цимент), Район 3 (фармацевтично производство) и Район 5 (производство на цимент и азбестови изделия) са близки. С най-ниски концентрации на живак се отличава Район 4 (медно находище, медодобивен рудник от открит тип и минно-обогатителен комбинат) (Фигура 14).

Средните съдържания на живак в почвени проби от райони, подложени на влияние на антропогенна дейност, са над нормативната фонова концентрация за България (0,03 mg/kg). Установените превишения на фоновата концентрация най-вероятно се дължат на кумулативното въздействие на антропогенното натоварване. В четири от коментираните шест района концентрацията на живак в почвените проби надвишава съответната им фонова концентрация около два пъти, а в другите два района – над три пъти (Фигура 14).

Резултатите на анализираните почви от шестте производствени района показват, че съдържанието на живак в почвата е под максимално допустимата концентрация за обработваеми земи и постоянни тревни площи (1,5 mg/kg) и МДК за живак в почви за индустриални/производствени терени (10 mg/kg). Данните са в съответствие с изискванията на националното законодателство и относително по-ниски от съобщените в научната литература от други автори, които са в диапазона от 0,004 до 5,2 mg/kg, а някои дори достигат 40 000 mg/kg в минните райони (Higueras et al 2015, Małuszyński et al 2019).

V.2.5. Проучване на съдържанието на живак в утайки

Утайките от пречиствателни станции за отпадъчни води (ПСОВ) са биомаса и при подходящо управление не представляват опасност за околната среда и човешкото здраве. Те могат да се използат в земеделската практика при спазване на определени условия, посочени в законодателството.

Съдържанието на тежки метали, сред които и живак, в утайките е един от основните фактори, определящ нивото на здравен риск и приложимостта в селското стопанство. В зависимост от концентрацията и времето на експозиция, живакът може да се натрупа в почвата до токсични нива, което да доведе до екологични и здравни рискове, свързани със способността му да биокумулира в хранителната верига. Общинските ПСОВ са събирателни пунктове за битови, търговски и промишлени отпадъчни води, а отстраняването на Hg по време на пречистването им е от съществено значение за защитата на приемащите води. Концентрацията му зависи от неговото съдържание в отпадъчните води и процесите за пречистването им. Необходим е и последващ контрол на отстранения Hg, за да се избегнат въздействията върху околната среда (Zhang et al 2017, Tytła 2019 and 2020).

Употребата на утайките от ПСОВ за земеделски цели, съгласно нормативните документи, е разрешена само при стриктно спазване на определени норми. Директива 86/278/ЕИО от 12 юни 1986 г. за опазване на околната среда и по-специално на почвата, при използване на утайки от отпадъчни води в земеделието осигурява правното основание за употребата на утайките от ПСОВ в почвите на територията на ЕС. Прилагането на изискванията на Директива 86/278/ЕЕС в българското законодателство е регламентирано с Наредбата за реда и начина за оползотворяване на утайки от пречистване на отпадъчни води, чрез употребата им в земеделието, приета с Постановление № 201 от 04.08.2016, ДВ. бр. 63 от 2016 г., изм. ДВ. бр.55 от 7 Юли 2017 г. С Наредбата се определят и изискванията, на които трябва да отговарят утайките, за да се гарантира недопускане на вредно въздействие върху човешкото здраве и околната среда.

Съгласно Наредбата, основно изискване към утайката преди нейното оползотворяване в земеделието е гарантиране опазването на човешкото здраве. МДК, разрешена за съдържание на живак е 16 mg/kg сухо вещество.

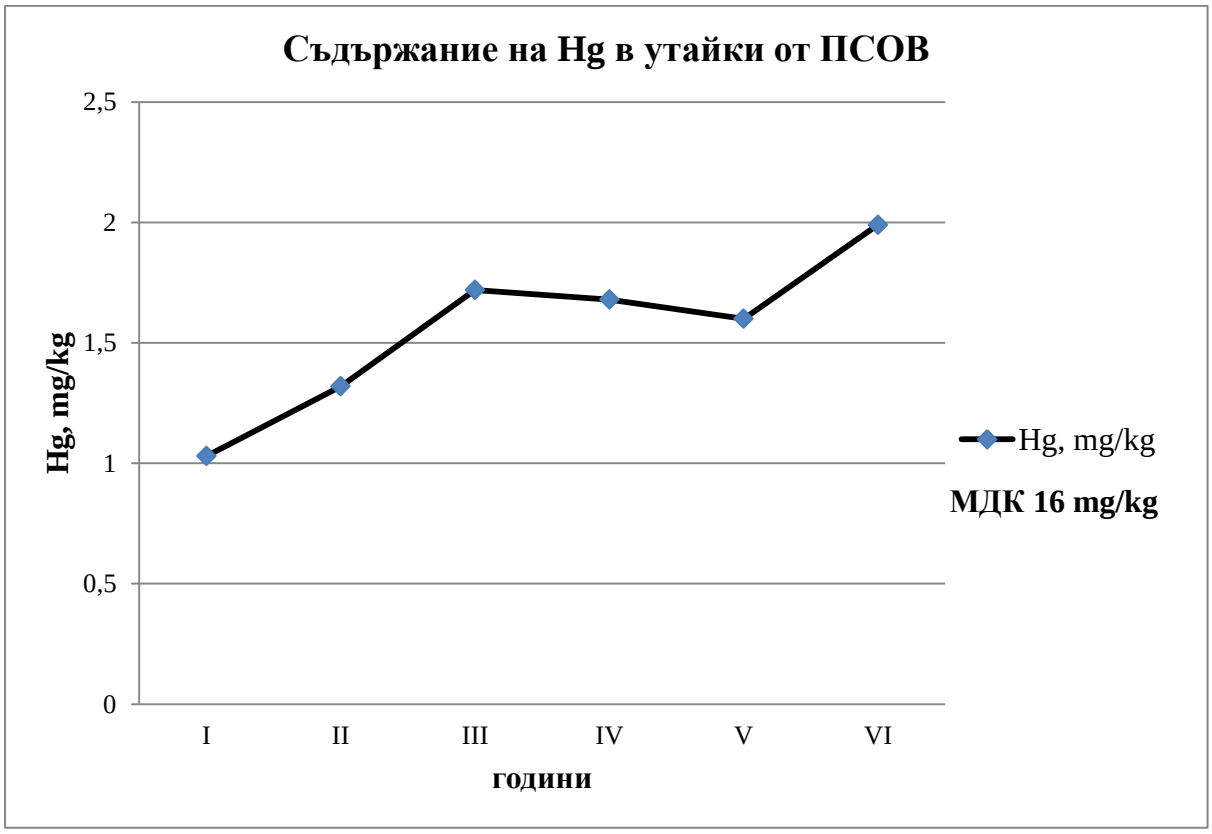
Изследвани са 109 утайки от 19 градски ПСОВ за съдържание на живак за период от 6 години. В Таблица 38 и на Фигура 15 са дадени резултатите за съдържание на живак в изследваните утайки от ПСОВ по години.

Табл. 38. Съдържание на живак в изследваните проби утайки от ПСОВ

Година	Брой проби	C_{Hg}, mg/kg min-max	$C_{Hg} \pm U$ mg/kg	МДК, mg/kg*
I	13	0,42 ÷ 2,70	1,03 ± 0,21	**16**
II	10	0,21 ÷ 2,98	1,32 ± 0,26	
III	9	0,02 ÷ 7,02	1,72 ± 0,34	
IV	30	0,44 ÷ 6,39	1,68 ± 0,34	
V	33	0,27 ÷ 3,50	1,60 ± 0,32	
VI	14	0,38 ÷ 4,99	1,99 ± 0,40	

** Наредба за реда и начина за оползотворяване на утайки от пречистването на отпадъчни води чрез употребата им в земеделието (обн. ДВ. бр.63 от 12.08.2016)*

Заб.: Директива 86/278/ЕИО на Съвета за опазване на околната среда, и по-специално на почвата, при използване на утайки от отпадъчни води в земеделието в Приложение ІБ определя гранични стойности за концентрацията на живак в утайки за използване в селското стопанство от 16 до 25 mg/kg сухо вещество.



Фиг. 15. Средно съдържание на живак в изследваните утайки от ПСОВ по години

Съдържание на живак се открива при всички изследвани проби. На Фигура 15 нагледно е представено покачването на съдържанието на живак в утайката от първата към третата година (с по 28-30 %), последвано от двугодишно слабо понижение и в последната година отново има нарастване на средната концентрация. Като цяло установените средни стойности за живак в утайките от ПСОВ са много ниски, варират в тесен интервал в динамика, многократно под максимално допустимата концентрация от 16 mg/kg, съгласно Наредбата за реда и начина за оползотворяване на утайки от пречистването на отпадъчни води чрез употребата им в земеделието.

Установените стойности са съпоставими с данните, цитирани от други литературни източници, в които концентрациите са в границите от < 0,2 до 7,7 mg/kg (Sidjimov et al 2012, Spanos et al 2014, Liu et al 2022). От получените резултати може да се заключи, че изследваните утайки от ПСОВ, по отношение на съдържанието на живак, могат да се използват в земеделието, без да пораждат здравен и екологичен риск.

V.2.6. Проучване на съдържанието на живак в изделия от полимерни материали

Световното производство на изделия от полимери се увеличава непрекъснато - от около 5 милиона тона през 50-те години до над 300 милиона тона днес. Смята се, че до 2050 г. производството на полимери може да достигне почти 2 000 000 000 тона, ако тенденциите в производството и употребата не намалеят. Предимствата, които правят полимерите толкова популярна суровина, са всъщност недостатъци по отношение на околната среда: като лек материал, те могат да бъдат отнесени далеч от източника; дълготрайността им гарантира, че ще останат продължително време в околната сред; ниската цена прави по-голяма вероятността да бъдат изхвърлени (Thompson 2017).

Изделията от полимерни материали, използвани като опаковки в Европейския съюз, трябва да се прилагат в съответствие със законодателството за опаковките и отпадъците от опаковки. Директива 94/62/ЕО относно опаковките и отпадъците от опаковки и нейното изменение с Директива (ЕС) 2018/852 на Европейския парламент и на Съвета са приети с цел да се предотврати или намали въздействието на опаковките и отпадъците от опаковки върху околната среда, тъй като полимерите като синтетичен материал не се разграждат лесно и имат склонност да се натрупват. Директивата задължава страните членки на ЕС да осигурят пускане на Европейския пазар

единствено на опаковки, съответстващи на всички изисквания, постулирани в нея. Едно от тези изисквания е общата концентрация на олово, кадмий, живак и шестивалентен хром да бъде под определени допустими граници. С цел да се предотврати и да се намали въздействието на определени пластмасови продукти върху околната среда и да се гарантира, че пластмасовите продукти за еднократна употреба, за които са налични по-устойчиви алтернативи на достъпни цени, няма да бъдат пускани на пазара, е приета Директива (ЕС) 2019/904 на Европейския парламент и на Съвета относно намаляването на въздействието на определени пластмасови продукти върху околната среда.

За постигане на определени желани свойства за конкретно приложение, в производството на термопластични полимери като полиетилен, полипропилен, полистирен, поливинилхлорид, поликарбонат и др., са използвани различни метали в продължение на много години. Олово, кадмий, хром, живак, бром, калай и антимон се добавят към полимерните материали като пигменти, пълнители, катализатори, UV стабилизатори и забавители на горенето, добавки, подобряващи гъвкавостта или издръжливостта на полимера (Hg се използва като стабилизатор, катализатор или пигмент) (Santos-Echeandia et al 2020). Обикновено те се внасят под формата на съединения, които не се свързват химически с полимерните молекули и постепенно могат да бъдат освободени от полимерната матрицата в околната среда. По този начин, при изгаряне или депониране на пластмасови отпадъци, се замърсява атмосферата и почвата с отделени от полимерния материал токсични метали (Piorek 2004, Conti 2008, Thompson et al 2009, Lithner 2011, Putten 2011, Tchounwou et al 2012, Verma et al 2016).

Директива 94/62/ЕС е транспонирана в българското законодателство с Наредбата за опаковките и отпадъците от опаковки от 2012 г, която определя изискванията за пусканите на пазара опаковки и опаковъчни материали. Съгласно чл.6 на Наредбата се забранява използването и пускането на пазара на опаковки и опаковъчни материали, съдържащи олово, кадмий, живак и хром (VI) с обща концентрация по-висока от 100 ppm. Тези елементи са определени като приоритетни замърсители, които се регулират от законодателството поради тяхната токсичност и устойчивост в организмите и хранителната верига. При дълготрайна и хронична експозиция нивото им в организма нараства с течение на времето и това увеличава токсичния им ефект, водещ до увреждания на редица органи и системи в организма (Verma et al 2016, Динева 2016).

Съдържанието на живак е определено в 94 проби от четири групи полимерни материали: полистирен (n=44), полипропилен (n=28), полиетилен (n=14) и поливинилхлорид (n=8). Определените концентрации на Hg в анализираните проби са много ниски и варират в тесни граници за полистирен, полипропилен, поливинилхлорид и под границата на количествено определяне на аналитичната процедура (LOQ 0,008 mg/kg) за полиетилен (Таблица 39).

Табл. 39. Установени концентрации на Hg в изследваните изделия от четири групи полимерни материали

Изделия	**Брой**	**C_{Hg}, mg/kg min-max**
Полистирен	44	< 0,008 ÷ 0,18
Полипропилен	28	< 0,008 ÷ 0,025
Полиетилен	14	< 0,008
Поливинилхлорид	8	< 0,008 ÷ 0,012

Получените резултати от анализа на живак в полимерни материали са в съответствие с европейските и национални изисквания и показват присъствие на живак в безопасно ниски концентрации.

Получените резултати от проведеното проучване за съдържание на живак в различни среди от значение за здравето на човека и за околната среда чрез оптимизиране и валидиране на методи за определяне на концентрацията на елемента в козметични продукти, храни, води, почви и утайки и полимерни материали, направената оценка на безопасността им спрямо европейските и национални изисквания ни дават основание за следните

VI. ИЗВОДИ

1. Оптимизирани и валидирани са методи за определяне на живак в козметични продукти, храни, води, почви и утайки и полимерни материали, на базата на EPA 7473 „Метод за директно определяне на живак в твърди и течни проби“, с много добри аналитични характеристики:
   - граница на откриване LOD 0,04 ng Hg и граница на определяне LOQ 0,08 ng Hg на метода, вариращи от 0,00003 mg/kg до 0,004 mg/kg и от 0,00005 mg/kg до 0,008 mg/kg съответно, преизчислени за различните групи от отделните среди, съобразно количеството на изследваната проба;
   - коефициенти на вариация в условия на повторяемост RSDr от 0,7 % до 6,1 % и възпроизводимост RSD_R от 2,9 % до 8,9 %;
   - изместване от -5,6 % до 3,5 %;
   - неопределеност от 1,9 % до 5,8 %,

което ги прави подходящи за прилагане при изследване съдържанието на живак в компоненти на жизнената среда.

2. Проведено е проучване на съдържанието на живак в различни среди от значение за здравето на човека и за околната среда и е направена оценка на безопасността им. В повечето от анализираните проби концентациите на Hg са под LOQ на аналитичните процедури. Наличие на живак над LOQ е установено в 493 бр. от анализираните 2583 проби (19 % от всички изследвани продукти).
3. Козметични продукти
   - съдържание на живак се открива в 12,6 % от анализираните общо 1051 козметични продукта, в интервали (0,008 ÷ 0,040) mg/kg за козметични продукти за коса, лице и тяло и (0,004 ÷ 0,133) mg/kg за козметични продукти за хигиена на устната кухина; тези концентрации са под допустимото ниво на техническо замърсяване (1,0 mg/kg и 0,2 mg/kg, съответно);
   - наличие на Hg се определя основно при продукти, съдържащи суровини от естествен произход, но в много ниски концентрации, които не представляват риск за здравето на потребителите.
4. Храни, хранителни добавки и добавки в храни
   - в изследваните групи храни: Зърнени храни и техни продукти, Мляко и млечни продукти, Плодове и техни продукти, Зеленчуци и техни продукти,

Месо, птици и техни продукти, Вино, Захар и подсладители и в Добавки в храни съдържанието на Hg е под или малко над LOQ на съответните аналитични процедури;

- установените концентрации на Hg в изследваните видове сладководни и морски риби са в диапазона (0,030 ÷ 0,187) mg/kg и са под определеното максимално ниво от 0,50 mg/kg в Регламент (ЕС) 2023/915;
- наличие на живак е определено в изследваните хранителни добавки в концентрации (0,0015 ÷ 0,086) mg/kg, които са по-ниски от максималното ниво (0,10 mg/kg) в Регламент (ЕС) 2023/915.
- по отношение съдържанието на живак, изследваните проби храни, хранителни добавки и добавки в храни отговарят на изискванията на европейското и българско законодателство и са безопасни за потребителите.

5. Води
   - определеното съдържание на живак в питейни води (водопроводни, бутилирани и минерални води от находища) е в диапазона (< 0,05 ÷ 0,9) µg/l;
   - наличие на живак се открива в 3,1 % от изследваните общо 863 проби води от водопроводната мрежа, в концентрации близки до и над LOQ (0,05 µg/l), но по-ниски от определената максимална стойност (1,0 µg/l);
   - концентрацията на Hg във всички изследвани проби бутилирани и минерални води от находища е под LOQ;
   - изследваните проби питейни води са чисти и безопасни, в съответствие с националното и европейско законодателство по отношение на съдържанието на живак и не представляват риск за общественото здраве.
6. Почви
   - средното съдържание на живак, определено в почвени проби от шест района, подложени на влияние на антропогенни фактори, е в интервала (0,0427 ÷ 0,1038) mg/kg;
   - установените нива на живак в почви от тези райони са над нормативната фонова концентрация за България (0,03 mg/kg), не надвишават МДК за живак в почви на обработваеми земи и постоянни тревни площи (1,5 mg/kg) и са в съответствие с националното законодателство, т.к. са многократно

по-ниски от МДК за почви на индустриални/производствени терени (10 mg/kg).

7. Утайки от ПСОВ
   - средното съдържание на живак в изследваните утайки от ПСОВ, в шест последователни години, е в границите (1,03 ÷ 1,99) mg/kg;
   - резултатите показват отсъствие на замърсяване на утайките с живак в количества над МДК (16 mg/kg); те могат да се оползотворяват чрез употреба в земеделието, без генериране на здравен и екологичен риск по отношение на този елемент.
8. Изделия от полимерни материали
   - определеното съдържание на живак в анализираните полимерни
   - материали е в диапазона (< 0,008 ÷ 0,18) mg/kg;
   - получените резултати са в съответствие с европейските и национални изисквания и показват присъствие на живак в безопасно ниски концентрации.
9. Резултатите от проучването на съдържанието на общ живак в различни среди от значение за здравето на човека и за околната среда показват, че анализираните среди са безопасни по отношение наличието на живак и при употреба не представляват риск от повишено постъпление на този токсичен елемент.

VII. ПРИНОСИ

- За първи път в България са извършени обстойни проучвания за съдържание на живак в различни среди от значение за здравето на човека и за околната среда: козметични продукти, води, храни, почви, утайки за употреба в земеделието, изделия от полимерни материали, чрез прилагане на оптимизиран и валидиран EPA 7473 „Метод за директно определяне на живак в твърди и течни проби“.

- Получени са голям брой данни за установяване нивата на замърсяване с живак на козметични продукти, води, храни, почви, утайки за употреба в земеделието, изделия от полимерни материали. Оценено е съответствието с изискванията на европейското и национално законодателство относно съдържанието на живак в проучените среди.

- Обобщената и систематизирана информация за наличието на живак в изследваните среди може да бъде използвана при изпълнение на ангажиментите на България по прилагане на Регламент (ЕС) 2017/852 и Конвенция Минамата относно живака (по отношение научноизследователската дейност, в съответствие с член 19, параграф 1, буква б) от Конвенцията).

- Събраните данни за съдържание на живак в среди, важни за човешкото здраве и околната среда, могат да послужат за създаване и натрупване на база данни и предприемане на превантивни действия.

- Получените данни за съдържание на живак предоставят количествена информация относно действителното излагане на живак на населението и могат да се използват за оценка на експозицията и на здравния риск.

VIII. БИБЛИОГРАФИЯ

1. БДС EN ISO 22716:2008 „Козметични продукти. Добра производствена практика (GMP). Указания относно Добрата производствена практика (ISO 22716:2007, коригирана версия от 2008-05-15)”.
2. Бекяров, Г. Тежки метали – въздействието им върху здравето, източници на замърсяване и неклинични методи за определянето им в тялото на човека, експертно становище (2009). (https://www. focalpointbg.com).
3. Богоева, И., П. Блажева. Живак – замърсител в околната среда. Източници и токсичност при хора и животни. БАБХ (2014).
4. Георгиев, Д., И. Велчева, Г. Гечева, С. Петрова, И. Моллов. Замърсяване на водите и въздействие върху екосистемите. Пловдивски университет „Паисий Хилендарски“, Биологически факултет, Катедра „Екология и ООС“, 27-38 (2011).
5. Георгиева, Р., Л. Мечкуева, Г. Паунова, Д. Станкова. Съдържание на олово, кадмий, живак и арсен в хранителни добавки и добавки в храни. Науката за хранене с авторитетно настояще и престижно бъдеще, Българско дружество по хранене и диететика, 35-39 (2016).
6. Динева С. Основни замърсители в хранителни суровини и продукти (2016).
7. Директива (ЕС) 2020/2184 на Европейския парламент и на Съвета от 16 декември 2020 година относно качеството на водата, предназначена за консумация от човека.
8. Директива 2000/60/ЕО на Европейския парламент и на Съвета от 23 октомври 2000 година за установяване на рамка за действията на Общността в областта на политиката за водите.
9. Директива 2008/105/ЕО на Европейския парламент и на Съвета от 16 декември 2008 година за определяне на стандарти за качество на околната среда в областта на политиката за водите, за изменение и последваща отмяна на директиви 82/176/ЕИО, 83/513/ЕИО, 84/156/ЕИО, 84/491/ЕИО 86/280/ЕИО на Съвета и за изменение на Директива 2000/60/ЕО на Европейския парламент и на Съвета.
10. Директива 2013/39/ЕС на Европейския парламент и на Съвета от 12 август 2013 г за изменение на директиви 2000/60/ЕО и 2008/105/ЕО по отношение на приоритетните вещества в областта на политиката за водите.
11. Директива 86/278/ЕИО от 12 юни 1986 г. за опазване на околната среда и по-специално на почвата, при използване на утайки от отпадъчни води в земеделието.

12. Директива 94/62/ЕО на Европейския парламент и на Съвета от 20 декември 1994 година относно опаковките и отпадъците от опаковки.
13. ECHA. Ръководство за мономери и полимери (2007).
14. Калоянова, Ф. Хигиенна токсикология, 22-28 (1983).
15. Козметични продукти, БДС Компас, Издание на Българския институт по стандартизация, 6, 7-8 (2012).
16. Конвенция Минамата относно живака. http://www.moew.government.bg.
17. Маркова, М. Проблеми свързани с приложението на дентална амалгама (2019).
18. Мечкуева, Л., Д. Станкова, И. Караджова, Р. Георгиева, Г. Паунова. Аналитична процедура за определяне на общ живак в риби. Българско списание за обществено здраве, 5 (1), 32-38 (2013).
19. МОСВ, ИАОС. Национален доклад за състоянието и опазването на околната среда в Република България (2022).
20. Наредба № 1 от 2007 г. за проучване, ползване и опазване на подземните води, обн. ДВ. бр.87 от 30 Октомври 2007 г, посл. изм. и доп. ДВ. бр.102 от 23 Декември 2016г.
21. Наредба № 21 от 15 октомври 2002 г. за специфичните критерии и изисквания за чистота на добавките, предназначени за влагане в храни, обн. ДВ бр.104/06.11.2002, посл. изм. ДВ. бр. 29 от 8 Април 2011г.
22. Наредба № 3 от 1 август 2008 г. за нормите за допустимо съдържание на вредни вещества в почвите, обн. ДВ. бр.71 от 12 Август 2008г.
23. Наредба № 4 от 3 февруари 2015 г. за изискванията към използване на добавки в храните, Министерство на здравеопазването, обн. ДВ. бр.12 от 13.02.2015 г., посл. изм. и доп. ДВ. бр.11 от 2 Февруари 2018 г.
24. Наредба № 9 от 16 март 2001 г. за качеството на водата, предназначена за питейно-битови цели, обн. ДВ. бр. 30 от 28 Март 2001 г., посл. изм. и доп. ДВ. бр. 43 от 16 Май 2023 г.
25. Наредба за опаковките и отпадъците от опаковки от 30.10. 2012 г., обн. ДВ. бр. 85 от 6 Ноември 2012 г., посл. изм. и доп. ДВ. бр. 100 от 16 Декември 2022 г.
26. Наредба за реда и начина за оползотворяване на утайки от пречистване на отпадъчни води, чрез употребата им в земеделието, приета с Постановление № 201 от 04.08.2016, обн. ДВ. бр. 63 от 2016 г., посл. изм. ДВ. бр. 55 от 7 Юли 2017 г.
27. Наредба за стандарти за качество на околната среда за приоритетни вещества и някои други замърсители приета с ПМС № 256 от 1.11.2010 г., обн., ДВ, бр. 88 от

9.11.2010 г., в сила от 9.11.2010 г., изм., бр. 88 от 8.10.2013 г., в сила от 8.10.2013 г., изм. и доп., бр. 97 от 11.12.2015 г., в сила от 11.12.2015 г.

28. Наредбата за изискванията към бутилираните натурални минерални, изворни и трапезни води, предназначени за питейни цели, обн. ДВ. бр. 68 от 3 Август 2004 г., посл. изм. ДВ. бр.66 от 25 Юли 2008г.
29. Пантелеева, М., Н. Радева, Х. Романова, И. Маринова, Т. Куюмдциев. Промишлени замърсявания на морски води – случаят Минамата, Варненски медицински форум, т. 7, приложение 1, 34-40 (2018).
30. Регламент (ЕО) № 1223/2009 на Европейския парламент и на Съвета от 30 ноември 2009 година относно козметичните продукти.
31. Регламент (ЕО) № 1333/2008 на Европейския парламент и на Съвета от 16 декември 2008 година относно добавките в храните.
32. Регламент (ЕС) 2017/852 на европейския парламент и на съвета от 17 май 2017 година относно живака и за отмяна на Регламент (ЕО) № 1102/2008.
33. Регламент (ЕС) № 2023/915 на Комисията от 25 април 2023 година относно максималните нива на някои замърсители в храните и за отмяна на Регламент (ЕО) № 1881/2006.
34. Регламент (ЕС) № 231/2012 на Комисията от 9 март 2012 година за определяне на спецификации на добавките в храните, включени в списъците в приложения II и III към Регламент (ЕО) № 1333/2008 на Европейския парламент и на Съвета.
35. Регламент (ЕС) № 231/2012 на Комисията от 9 март 2012 година за определяне на спецификации на добавките в храните, включени в списъците в приложения II и III към Регламент (ЕО) № 1333/2008 на Европейския парламент и на Съвета.
36. Станкова, Д., Г. Паунова, Р. Георгиева. Съдържание на олово, кадмий, живак и хром в изделия от полимерни материали. Сборник доклади от годишна университетска научна конференция , НВУ гр. В. Търново, 410-417 (2018).
37. Станкова, Д., Г. Паунова, Л. Мечкуева, Р. Георгиева. Съдържание на живак в български козметични продукти. Българско списание за обществено здраве, 9(3), 10-15 (2017).
38. Становище на Европейския икономически и социален комитет относно „Предложение за регламент на Европейския парламент и Съвета за забрана на износа и безопасно съхранение на метален живак“. Официален вестник на Европейския съюз (2007).

39. Стоянов, С. Тежки метали в околната среда и хранителните продукти. Токсично увреждане на човека. Клинична картина. Лечение и профилактика (1999).
40. Тачев, А., М. Сиджимов, Л. Мечкуева, Г. Паунова, Д. Станкова, Н. Василева, А. Камбурова. Събиране, аналитично проучване и здравна оценка на база данни за съдържание на химични замърсители (токсични елементи) в козметични продукти за хигиена на устната кухина, Научноинформационен бюлетин, Българска национална асоциация по етерични масла, парфюмерия и козметика, 62, 50-55 (2014).
41. Узунова, С., А. Байнова, Л. Чипилска, Л. Мечкуева, Т. Иванов, А. Тачев. Ръководство „Показателите и допустимите нива за микробиологична и химична чистота на козметичните продукти и методите за проверка на съответствието с тези показатели“, Национален център по хигиена, медицинска екология и хранене, Българска национална асоциация по етерични масла, парфюмерия и козметика, 1-25 (2004).
42. Хавезов, И., Д. Цалев. Атомноабсорбционен анализ (1980).
43. Хавезов, И., Д. Цалев. Безпламъкови методи на атомноабсорбционния анализ. (1991).
44. Хигиена, том II, Трудова медицина, Хигиена на труда, Професионални болести, Второ издание, 2014) стр.213; (WHO, 2017).
45. Яблански, Ц., Г. Петков. Наръчник по приложна екология, Почви, 110-132 (2011).
46. Abbas, X., M. Sakakibara, K. Sera, Nurgahayu and E. Andayanie. Mercury Exposure and Health Problems of the Students Using Skin-Lightening Cosmetic Products in Makassar, South Sulawesi, Indonesia. Cosmetics, 7(3), 58 p. (2020).
47. Al-Batanony, M. A., G. M. Abdel-Rasul, M. A. Abu-Salem, M. M. Al-Dalatony, H. K. Allam. Occupational exposure to mercury among workers in a fluorescent lamp factory, Quisna Industrial Zone, Egypt. Int J Occup Environ Med., 4(3), 149-56 (2013).
48. Arbestain, M.C., L. Rodríguez-Lado, M. Bao, F. Macías. Assessment of Mercury-Polluted Soils Adjacent to an Old Mercury-Fulminate Production Plant. Applied and Environmental Soil Science 2009, 1687-7667 (2009).
49. Attard, T. and E. Attard. Heavy Metals in Cosmetics. Environmental Impact and Remediation of Heavy Metals (2022).
50. Azar, J., M. Yousef, H. El-Fawal, A. Abdelnaser. Mercury and Alzheimer's disease: a look at the links and evidence. Metab Brain Dis., 36(3), 361-374 (2021).

51. Barragan, B., M. Rivillas, M. Villegas, J. Medina. Presence of pesticides, mercury and trihalomethanes in the water supply systems of Ibagué, Colombia: threats to human health. Rev. Ambient. Água, 15 (2) (2020).
52. Barregard, L., F. Trachtenberg, S. McKinlay. Renal Effects of Dental Amalgam in Children: The New England Children's Amalgam Trial. Environ Health Perspect.; 116 (3), 394-399 (2008).
53. Basu, N., A. Bastiansz, J. Dorea, M. Fujimura, M. Horvat, E. Shroff, P. Weihe, I. Zastenskaya. Our evolved understanding of the human health risks of mercury. Global Mercury Impact Synthesis: Processes in the Southern Hemisphere, 52, 877–896 (2023).
54. Basu, N., M. Horvat, D. Evers, I. Zastenkaya, P. Weihe, J. Tempowski. A State-of-the-Science Review of Mercury Biomarkers in Human Populations Worldwide between 2000 and 2018. Environ Health Perspect., 126(10), CID 106001 (2018).
55. Berlin, M., R. Zalups, B. Fowler. Mercury. In: *Handbook on the Toxicology of Metals*. Third edition, Nordberg, G., B. Fowler, M. Nordberg, L. Friberg (Eds.), Charter 33, Academic Press, Inc., 675-729 (2007).
56. Berlin, M., R. Zalups, B. Fowler. Mercury. In: *Handbook on the Toxicology of Metals.* Fourth edition, Nordberg, G., B. Fowler, M. Nordberg, L. Friberg (Eds.), Charter 46, Academic Press, Inc., 1013-1075 (2015).
57. Bernhoft P., Mercury Toxicity and Treatment: A Review of the Literature. Journal of Environmental and Public Health. Article ID 460508, 10 p. (2012).
58. Bjørklund, G., M. Dadar, J. Mutter, J. Aaseth. The toxicology of mercury: Current research and emerging trends. Environmental Research, 159, 545-554 (2017).
59. Bjørklund, G., S. Chirumbolo, M. Dadar, L. Pivina, U. Lindh, M. Butnariu, J. Aaseth. Mercury exposure and its effects on fertility and pregnancy outcome. Basic and Clinical Pharm. and Toxicology, 125(4), 317-327 (2019).
60. Blackhurst, D., Marais D. The impact on health of heavy metals in wine. Lifestyle (2009), (www.wineland.co.za)
61. Bocca, B., A. Pino, A. Alimonti, G. Forte. Toxic metals contained in cosmetics: A status report, Regulatory Toxicology and Pharmacology, 68(3), 447-467 (2014).
62. Bose-O'Reilly, S., B. Lettmeier, R. M. Gothe, C. Beinhoff, U. Siebert, G. Drasch. Mercury as a serious health hazard for children in gold mining areas. Environmental Research, 107(1), 89–97 (2008).

63. Bose-O'Reilly S., K. McCarty, N. Steckling, B. Lettmeier. Mercury Exposure and Children's Health. Current Problems in Pediatric and Adolescent Health Care, 40(8), 186-215 (2010).
64. Brodziak-Dopierała, B., A. Fischer, W. Szczelina, J. Stojko. The Content of Mercury in Herbal Dietary Supplements. Biological Trace Element Research, 185(1), 236–243 (2018).
65. Broussard, L., C. Hammett-Stabler, E. Winecker, J. Ropero-Miller. The Toxicology of Mercury. Laboratory Medicine, 33(8), 614-625 (2002).
66. Bulska, E., A. Krata, M. Kałabun, M. Wojciechowski. On the use of certified reference materials for assuring the quality of results for the determination of mercury in environmental samples. Environmental Science and Pollution Research, 24, 7889–7897 (2017).
67. Bulska, E., A. Ruszczyńska. Analytical Techniques for Trace Element Determination, Published Online: 2017-05-16 | DOI: https://doi.org/10.1515/psr-2017-8002.
68. Calao-Ramos, C., A. Bravo, R. Paternina-Uribe, J. Marrugo-Negrete, S. Diez. Occupational human exposure to mercury in artisanal small-scale gold mining communities of Colombia. Environment International, 146, 106216 (2021).
69. Carocci, A., N. Rovito, M. Sinicropi, G. Genchi. Mercury toxicity and neurodegenerative effects. Rev Environ Contam Toxicol., 229, 1-18 (2014).
70. Carter, M., A. Abdi, F. Naz, F. Thabet, A. Vyas. A Mercury Toxicity Case Complicated by Hyponatremia and Abnormal Endocrinological Test Results, 140(2) (2017).
71. Chakera, A., D. Lasserson, L.H. Beck, Jr, I.S.Roberts, C.G. Winearls. Membranous nephropathy after use of UK-manufactured skin creams containing mercury. QJM: An International Journal of Medicine, 104(10), 893–896 (2011).
72. Chan, T. Inorganic mercury poisoning associated with skin-lightening cosmetic products. Toxicodynamics. Toxicological Effects of Methylmercury. Clinical Toxicology, 49(10), 886-91 (2011).
73. Chemistry, Exposure, Toxicokinetics, And Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). Arctic Pollution 2002, AMAP, Oslo. Heavy metals, 37-58 (2002).
74. Choi, A. L., P. Grandjean. Methylmercury exposure and health effects in humans. Environ. Chem., 5, 112–120 (2008).
75. Chrystall, L., A. Rumsby. Mercury Inventory for New Zealand 2008, (2009).
76. Clarkson, T., L. Magos. The toxicology of mercury and its chemical compounds. Crit Rev Toxicol., 36(8), 609-662 (2006).

77. Clifford, J., Maloney K. Sugar and Sweeteners. Food and Nutrition Series|Health. Colorado State University (2016).
78. Conti, M. Heavy Metals in Food Packaging. University of Rome, Italy (2008).
79. DAMS-dental amalgam mercury solutions (2019).
80. Diaz, S., M. Munoz-Guerrero, M. Palma-Parra, C. Becerra-Arias, J. Fernandez-Nino. Exposure to Mercury in Workers and the Population Surrounding Gold Mining Areas in the Mojana Region, Colombia. Int J Environ Res Public Health., 15(11), 2337 p. (2018).
81. Diez, S. Human health effects of methylmercury exposure. Reviews of environmental contamination and toxicology, 198, 111-132 (2009).
82. Doe, E., A. K. Awua , O. K. Gyamfi, N. O. Bentil. Levels of selected heavy metals in wheat flour on the ghanaian market: a determination by atomic absorption spectrometry. American Journal of Applied Chemistry, 1(2), 17-21 (2013).
83. Dziok, T., M. Bury, K. Bytnar, P. Burmistrz. Possibility of using alternative fuels in Polish power plants in the context of mercury emissions. Waste Management, 126, 578-584 (2021).
84. Edwards, H. C., M. Rossi, P. C. Copre, J. P. Butteworth, R. P. Ellis. The role of sugars and sweeteners in food, diet and health: Alternatives for the future. Elsevier, 56, 158-166 (2016).
85. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). Scientific Opinion on the risk for public health related to the presence of mercury and methylmercury in food. EFSA Journal, 10 (12):2985, 1-241 (2012).
86. EFSA (2008).
87. Elhag, D., H. Osman, A. Dahab. Investigation of Mercury Content in Cosmetic Products by Using Direct Mercury Analyzer. Am. J. PharmTech Res., 5(5) (2015).
88. Ellingsen, D.G., R. Bast-Pettersen, J. Efskind, Y. Thomassen. Neuropsychological effects of low mercury vapor exposure in chloralkali workers. Neurotoxicology, 22, 249–258 (2001).
89. Encyclopedia Britannica, The Editors of Encyclopedia. "Mercury", https://www.britannica.com/science/mercury-chemical-element.
90. EPA. Health Effects of Exposures to Mercury (2017).
91. EPA. Mercury (2017). http://www.epa.gov/hg/report.htm.
92. EPA. Mercury in Your Environment (2017) (www.epa.gov/mercury).
93. EPA Method 7473 Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry.

94. EPA. Thimerosal in vaccines. Mercury (2018).
95. Esdaile, L. J. and J.M. Chalker. The Mercury Problem in Artisanal and Small-Scale Gold Mining. Chemistry, 24(27), 6905–6916, (2018).
96. Finster, M., M. Raymond, M. Scofield, K. Smith. Mercury-impacted scrap metal: Source and nature of the mercury. J Environ Manage, 161, 303-308 (2015).
97. Fong, B., T. Shing Siu, J. Sai Kit Lee, S. Tam. Determination of Mercury in Whole Blood and Urine by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Journal of Analytical Toxicology, 31, 281-287 (2007).
98. Gajek, M., A. Pawlaczyk, M. I. Szynkowska-Jozwik. Multi-Elemental Analysis of Wine Samples in Relation to Their Type, Origin, and Grape Variety. Molecules; 26(1), 214 (2021).
99. Genchi, G., A. Carocci, M. Sinicropi, G. Lauria. Mercury Exposure and Heart Diseases. International Journal of Environmental Research and Public Health, 14(1), 74-86 (2017).
100. Georgieva, R., L. Metchkueva, I. Karadjova, G. Paunova, M. Karadjov (25-26 October 2012 Sofia, Bulgaria). Toxic Element Contaminants (As, Cd, Hg, Pb) in Marine Fish. Int. Conf. Ecology ─ interdisciplinary science and practice.
101. Groh, K., T. Backhaus, B. Carney-Almroth, B. Geueke, P. Inostroza, A. Lennquist, H. Leslie, M. Maffini, D. Slunge, L. Trasande, A. Warhurst, J. Muncke. Overview of known plastic packaging-associated chemicals and their hazards. Sci Total Environ., 651(Pt 2), 3253-3268 (2019).
102. Gupta, R., D. Milatovic, R. Lall, A. Srivastava. Chapter 31 – Mercury. Veterinary Toxicology (Third Edition). Basic and Clinical Principles, 455-462 (2018).
103. Gworek, B., W. Dmuchowski, A. Baczewska-Dabrowska. Mercury in the terrestrial environment: a review. Environmental Sciences Europe, 32, Article number: 128 (2020).
104. Hajar, E., Sulaiman A., Munaim M. Assessment of Heavy Metals Tolerance in Leaves, Stems and Flowers of Stevia Rebaudiana Plant. Procedia Environmental Sciences, 20, 386-393 (2014).
105. Haynes, S., R. D. Schulterbrandt Gragg, L. Robinson. Evaluation of a Reagentless Method for the Determination of Total Mercury in Aquatic Life, Water Air and Soil Pollution (2006).
106. Hepp, N., W. R. Mindak, J. W. Gasper, C. B. Thompson, J. N. Barrows. Survey of cosmetics for arsenic, cadmium, chromium, cobalt, lead, mercury, and nickel content. J. Cosmet. Sci., 65 (3), 125–145 (2014).

107. Higueras, P., R. Ferna´ndez-Martı´nez, J. Marı´a Esbrı´, I. Rucandio, J. Loredo, A. Ordo´n˜ez, R. A´ lvarez. Mercury Soil Pollution in Spain: A Review. Environment, Energy and Climate Change I: Environmental Chemistry of Pollutants and Wastes, 135-158 (2015).

108. Hong, Y., Y. Kim, K. Lee. Methylmercury exposure and health effects. Journal of preventive medicine and public health, 45 (6), 353-363 (2012).

109. Hurley, A., M. Tadrous, and E. Miller. Thimerosal-Containing Vaccines and Autism: A Review of Recent Epidemiologic Studies. J Pediatr Pharmacol Ther., 15(3), 173–181 (2010).

110. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 58. Beryllium, Cadmium, Mercury, and Exposures in the Glass Manufacturing Industry (1993).

111. Ilieva, I., I. Sainova , K. Yosifcheva. Toxic Effects of Heavy Metals (Mercury and Arsenic) on the Male Fertility. Institute of Experimental Morphology, Pathology and Anthropology with Museum Bulgarian Anatomical Society, Acta morphologica et anthropologica, 28 (1-2), (2021).

112. Iwegbue, C.M., O. S. Emakunu, G. E. Nwajei, B. S. Martincigh. Evaluation of human exposure to metals from some commonly used bathing soaps and shower gels in Nigeria, Regulatory Toxicology and Pharmacology, 83, 38-45 (2016).

113. Jackson, A. Chronic Neurological Disease Due to Methylmercury Poisoning. Can J Neurol Sci., 45(6), 620-623 (2018).

114. Jaishankar, M., T. Tseten, N. Anbalagan, B. Mathew. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. Interdiscip Toxicol., 7(2), 60–72 (2014).

115. Jirau-Colon, H., L. González-Parrilla, J. Martinez-Jiménez, W. Adam, B. Jiménez-Velez. Rethinking the Dental Amalgam Dilemma: An Integrated Toxicological Approach. International Journal of Environmental Research and Public Health, 16, 1036 (2019).

116. Kenduzler, E., M. Ates, Z. Arslan, M. McHenry, P. Tchounwou. Determination of mercury in fish otoliths by cold vapor generation inductively coupled plasma mass spectrometry (CVG-ICP-MS). Talanta, 93, 404-410 (2012).

117. Kern, J., D. Geier, L. Sykes, B. Haley, M. Geier. The relationship between mercury and autism: A comprehensive review and discussion. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 37, 8-24 (2016).

118. Kharara, MD, PI Ejidike, VE Pakade, FM Mtunzi, MJ Klink. Determination of Lead Concentrations in Wines of Different Origins in the Western Cape, South Africa, Produced between 1986 and 2013. International Journal of Applied Chemistry, 13, 4, 813-823 (2017).

119. Khwaja, M.A., Abbasi, M.S. Mercury poisoning dentistry: high-level indoor air mercury contamination at selected dental sites. Rev. Environ. Health, 29, 29–31 (2014).

120. Lazović, M., V. Tomović, I. Vasiljević, I. Kecojević, M. Tomović, A. Martinović, T. Petrović, B. Danilović, D. Vujadinović, I. Tomašević, M. Smiljanić, V. Đorđević. Cadmium, lead, mercury and arsenic in fresh vegetables and vegetable products intended for human consumption in the Republic of Serbia, 2015-2017. Food Addit Contam Part B Surveill., 16(2), 102-119 (2023).

121. Li, X., Z. Wang. Determination of mercury by intermittent flow electrochemical cold vapor generation coupled to atomic fluorescence spectrometry. Analytica Chimica Acta, 588(2), 179-183 (2007).

122. Li, R., H. Wu, J. Ding, W. Fu, L. Gan, Y. Li. Mercury pollution in vegetables, grains and soils from areas surrounding coal-fired power plants. Scientific Reports, 7, Article number: 46545 (2017).

123. Lindberg, S., R. Bullock, R. Ebinghaus, D. Engstrom, X. Feng, W. Fitzgerald, N. Pirrone, E. Prestbo, C. Seigneur. Panel on Source Attribution of Atmospheric Mercury. A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. Ambio, 36(1), 19-32 (2007).

124. Lithner, D. Environmental and Health Hazards of Chemicals in Plastic Polymers and Products. Department of Plant and Environmental Sciences University of Gothenburg (2011).

125. Liu, J., L. Lin, K. Wang, R. Ding, Z. Xie, P. Zhang. Concentrations and Species of Mercury in Municipal Sludge of Selected Chinese Cities and Potential Mercury Emissions From Sludge Treatment and Disposal. Sec. Toxicology, Pollution and the Environment, 10 (2022).

126. Ludajić, G. , L. Pezo , N. Filipović, J. Filipović. The content of essential and toxic elements in wheat bran and flour. Hem. Ind., 69 (4) 417–423 (2015).

127. Mahaffey, K. R. Mercury Exposure: Medical and Public Health Issues. Transactions of the American Clinical and Climatological Association, 116, 127-154 (2005).

128. Małuszyński, M., P. Dąbrowski, I. Małuszyńska. Mercury Content in Upper Layers of Soils from the Areas with Various Impacts of Anthropogenic Pressure. J. Ecol. Eng.; 20(11), 13–17 (2019).
129. Mania, M., M. Rebeniak, E. Chabros, O. Orshulyak, J. Postupolski. The content of lead, cadmium, arsenic, mercury and tin in fruit and their products based on monitoring studies – exposure assessment. Rocz Panstw Zakl Hig; 72(4), 353-360 (2021).
130. Martin, S., W.Griswold. Human Health Effects of Heavy Metals. Environmental Science and Technology Briefs for Citizens, 15 (2009).
131. Martinez, C. Guideline of Products with Added Mercury. APEC Ocean and Fisheries Group (2020).
132. Matta, G., L. Gjyli. Mercury, lead and arsenic: impact on environment and human health. Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences, 9(2), 718-725 (2016).
133. Mercury Analysis Manual, Ministry of the Environment, Japan (2004).
134. Mercury and health (2017).
135. Mercury-AGES. https://www.ages.at/en/human/nutrition-food/residues-contaminants-from-a-to-z/mercury.
136. Michalke, B. Metallomics. Analytical techniques and speciation methods. Mercury toxicity and speciation analysis (2016).
137. Milestone. The Cost Benefits of Direct Mercury Analysis (2022).
138. Mooradian, D. A., Smith M., Tokuda M. The role of artificial and natural sweeteners in reducing the consumption of table sugar: A narrative review. Clinical Nutrition ESPEN, 18, 1-8 (2017).
139. Mozaffarian, D., E. Rimm. Fish intake, contaminants, and human health: evaluating the risks and the benefits. Jama, 296(15), 1885-1899 (2006).
140. Nagpal, N., S. Bettiol, L. Crocombe. A Review of Mercury Exposure and Health of Dental Personnel. Saf Health Work, 8(1), 1-10 (2017).
141. National Center for Biotechnology Information (2021). PubChem Element Summary forAtomicNumber80,Mercury (2021). https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Mercury.
142. Nava, V., G. Di Bella, F. Fazio, A. Potorti, V. Lo Turco, P. Licata. Hg Content in EU and Non-EU Processed Meat and Fish Foods. Appl. Sci., 13(2), 793 (2023).
143. New World Encyclopedia.
144. Olson, D., Mercury Toxicity (2018).

145. Osinka. A., K. Pasternak. Mercury in medicine and health service. Journal of Elementology, 19(1), 289 – 297 (2014).

146. Paduraru, E., D. Iacob,V. Rarinca, A. Rusu, R. Jijie, O. Ilie, A. Ciobica, M. Nicoara, B. Doroftei. Comprehensive Review Regarding Mercury Poisoning and Its Complex Involvement in Alzheimer's Disease. Journals IJMS, 23 (4), 1992 (2022).

147. Parikh, Y., H. Lang, S. Mahmoud, J. Lallo. Sample Preparation Method for Mercury Analysis in Reagent Chemicals by ICP-OES. Spectroscopy, 30(11) (2015).

148. Park, J., W. Zheng, Human Exposure and Health Effects of Inorganic and Elemental Mercury. J Prev Med Public Health, 45(6), 344–352 (2012).

149. Peycheva, K., L. Makedonski, M. Stancheva. Daily intake of arsenic and mercury by consumption of bulgarian black sea fishes. Scripta Scientifica Pharmaceutica , 1, 38-43 (2014).

150. Pillay, AE., S. Stephen, G. Xavier. Heavy metal toxins in breakfast cereals–A baseline study using hybrid plasma mass spectrometry. Journal of Analytical & Pharmaceutical Research, 7(4), 478-482 (2018).

151. Plastics – the Facts 2017. An analysis of European plastics production, demand and waste data. Plastics Europe (2017).

152. Podgórska, A., A. Puścion-Jakubik, A. Grodzka, S. K. Naliwajko, R. Markiewicz-Żukowska, and K. Socha. Natural and Conventional Cosmetics—Mercury Exposure Assessment. Molecules; 26(13): 4088 (2021).

153. Pohl, P., Stecka H. Elemental Composition of White Refined Sugar by Instrumental Methods of Analysis. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 41(2), 100-113 (2011).

154. Polak-Juszczak, L. Bioaccumulation of mercury in the trophic chain of flatfish from the Baltic Sea. Chemosphere; 89(5), 585-91 (2012).

155. Pöykiö, R., G. Watkins and O. Dahl. Characterisation of municipal sewage sludge as a soil improver and a fertilizer product. Ecol Chem Eng S., 26(3), 547-557 (2019).

156. Puścion-Jakubik, A., A. Mielech, D. Abramiuk, M. Iwaniuk, M. Grabia, J. Bielecka, R. Markiewicz-Żukowska, and K. Socha. Mercury Content in Dietary Supplements From Poland Containing Ingredients of Plant Origin: A Safety Assessment. Front Pharmacol., 12:738549 (2021).

157. Putten, E. M. Heavy metals in packaging. A literature survey. RIVM Report 09021114 (2011).

158. Rathore, M., A. Singh, V. Pant. The Dental Amalgam Toxicity Fear: A Myth or Actuality. Toxicol Int., 19(2), 81-88 (2012).

159. Reilly, C. Pollutants in Food —Metals and Metalloids, In: Mineral Components in Foods, Szefer P, and Nriagu J.O, (Eds), 363-388 (2007).

160. Report for international cooperation on cosmetic regulation (ICCR), Principles for the handling of traces of impurities and/or contaminants in cosmetic products (2011).

161. Rice, K., E. Walker Jr, C.Gillette, E. Blough. Environmental Mercury and Its Toxic Effects. Journal of Preventive Medicine and Public Health, 47(2), 74-83 (2014).

162. Ronkainen N. Determination of Trace Elements in Wine by Atomic Spectroscopy and Electroanalytical Methods (2016). (https://www.intechopen.com/books/references).

163. Rubio, C., A. Gutierrez, A. Hardisson, V. Martin, C. Revert, P. Fernandes, D. Lopes, S. Paz-Montelongo. Dietary Exposure to Toxic Metals (Cd, Pb and Hg) from Cereals Marketed in Madeira and the Azores. Biological Trace Element Research, 201, 5861–5870 (2023).

164. Sahu, R., P. Sahena, S. Johnson. Heavy Metals in Cosmetics, 45, 3-7 (2014).

165. Salles, P.M.B., T.P.R. Campos, M.A. de B.C. Menezes, R. Jacimovic. Inorganic elements in sugar samples consumed in several countries. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 308(2), 485-493 (2015).

166. Sánchez-Alarcón, J., M. Milić, L. P. Bustamante-Montes, K. Isaac-Olivé, R. Valencia-Quintana and N. Ramírez-Durán. Genotoxicity of Mercury and Its Derivatives Demonstrated In Vitro and In Vivo in Human Populations Studies. Systematic Review. Toxics, 9(12), 326 (2021).

167. Santos, E., A. Herrmann, V. Frescura, R. Sturgeon, A. Curtius. A novel approach to cold vapor generation for the determination of mercury in biological samples. Journal of the Brazilian Chemical Society, 19 (5) (2008).

168. Santos-Echeandía, J., J. Rivera-Hernandez, J. Rodrigues, V. Molto. Interaction of mercury with beached plastics with special attention to zonation, degradation status and polymer type. Marine Chemistry, 222, (2020).

169. Selin, N. Global Biogeochemical Cycling of Mercury: A Review. Annual Review of Environment and Resources, 34, 43-63 (2009).

170. Shirkhanloo, H., F. Golbabaei, H. Hassani, F. Eftekhar, M. J. Kain, Occupational Exposure to Mercury: Air Exposure Assessment and Biological Monitoring based on Dispersive Ionic Liquid-Liquid Microextraction. Iran J Public Health, 43(6), 793–799 (2014).

171. Sidjimov, M., V. Metodiev, L. Metchkueva, L. Chipilska, P. Dimitrov, M. Tsoneva, H. Kopcheva, K. Bojilova, L. Naydenova, L. Shanova. Environmental Health Investigation of Sludge from Urban Wastewater Treatment Plants. Proceedings of Int. Conference "Ecology – Interdisciplinary Science and Practice" 555-559, Sofia- Bulgaria, (2012).

172. Silva, M., A. Paim M. Pimentel, M. Cervera, M. Guardia. Determination of mercury in rice by cold vapor atomic fluorescence spectrometry after microwave-assisted digestion. Anal Chim Acta. 667(1-2), 43-8 (2010).

173. Spanos, T., A. Ene, I. Karadjova. Assessment of Toxic Elements Cu, Cr, Ni, Pb, Cd, Hg, Zn, As and Hexavalent Chromium in Sewage Sludge from Municipal Wastewater Treatment Plants by Combined Spectroscopic Techniques. Romanian Journal of Physics 60(1-2), 237-240 (2015).

174. Sprovieri, F., N. Pirrone, R. Ebinghaus, H. Kock, A. Dommergue. A review of worldwide atmospheric mercury measurements. Atmospheric Chemistry and Physics, European Geosciences Union, 10 (17), 8245-8265 (2010).

175. Sridhar, M., M. Adejumo. Chapter 7 - Water, sanitation and hygiene (WASH) disease prevention and control in low resource countries. Sustainable Water Engineering, 99-120 (2020).

176. Stafilov, T., I. Karadjova. Atomic absorption spectrometry in wine analysis – a review. Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 28(1), 17–31(2009).

177. Starska, K., M. Wojciechowska-Mazurek, M. Mania, E. Brulińska-Ostrowska, U. Biernat, K. Karłowski. Noxious Elements in Milk and Milk Products in Poland. Polish J. of Environ. Stud. 20(4), 1043-1051 (2011).

178. Suess, E., M. Berg, S. Bouchet, L. Cayo, S. Hug, R. Kaegi, A. Voegelin, L. Winkel, E. Tessier, D. Amouroux, A. Buser. Mercury loads and fluxes from wastewater: A nationwide survey in Switzerland. Water Research, 175 (2020).

179. Sundseth, K., J. Pacyna, E. Pacyna, N. Pirrone and R. Thorne. Global Sources and Pathways of Mercury in the Context of Human Health. Int J Environ Res Public Health, 14(1), 105 (2017).

180. Takizawa, Y. Mercury- contaminated grain in Iraq. Environmental toxicology and human health – Vol. I (2002).

181. Tang, H.L., Y.F. Mak, K.H. Chu, W Lee, S.K. Fung, T.Y. Chan. Minimal change disease caused by exposure to mercury-containing skin lightening cream: A report of 4 cases. Clinical Nephrology.,79, 326-9 (2013).

182. Tchounwou, P. B., C. G. Yedjou, A. K. Patlolla, D. J. Sutton. Heavy Metals Toxicity and the Environment. PMC, 101, 133-164 (2012).

183. Thompson, Richard C. Future of the Sea: Plastic Pollution (2017).

184. Thompson, Richard C., Charles J. Moore, Frederick S. vom Saal, and Shanna H. Swan. Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends (2009).

185. Toxicological profile for mercury. U.S. department of health and human services. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1999).

186. Tratnik, S. J., I. Falnoga, D. Mazej, D. Kosman, V. Fajon, M. Jagodic, A. Stajnko, A. Trdin, Z. Slejkovec, Z. Jeran, J. Osredkar, A. Sesek-Briski, M. Krsnik, A. B. Kobal, L. Kononenko, M. Horvat. Results of the first national human biomonitoring in Slovenia: Trace elements in men and lactating women, predictors of exposure and reference values. Int. J. Hyg. Environment Health, 222 (3), 563-582 (2019).

187. Tytła, M. Assessment of Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risk in Sewage Sludge from Municipal Wastewater Treatment Plant Located in the Most Industrialized Region in Poland—Case Study. International Journal of Environmental Research and Public Health, 16, 2430 (2019).

188. Tytła, M. Identification of the Chemical Forms of Heavy Metals in Municipal Sewage Sludge as a Critical Element of Ecological Risk Assessment in Terms of Its Agricultural or Natural Use. International Journal of Environmental Research and Public Health, 17, 4640, (2020).

189. UNEP - The United Nations Environment Programme (2002).

190. UNEP, Global Mercury Assessment (2018).

191. UNEP, Global Mercury Assessment. Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport (2013).

192. UNEP, The Global Atmospheric Mercury Assessment: Sources, Emission and Transport (2008).

193. Ungureanu, E., A. D. Soare, A. L. Mocanu, S. C. Iorga, G. Mustatea, M. E. Popa. Occurrence of Potentially Toxic Elements in Bottled Drinking Water—Carcinogenic and Non-Carcinogenic Risks Assessment in Adults via Ingestion. Foods, 11(10), 1407 (2022).

194. USDA Foreign Agricultural Service, Gain Report, (2014).

195. Van Anh, N., N. Thi Trang, D. V. Chien, T. H. Giang, L. T. Minh Hien, N. Minh Chau. Research and application of direct mercury analyzer (DMA-80) quickly determination of total mercury contents in dietary supplements. Vietnam Journal of Food Control, 5(3), 433-442, (2022).

196. Varde, M., A. Servidio, G. Vespasiano, L. Pasti, A. Cavazzini, M. Di Traglia, A. Rosselli, F. Cofone, C. Apollaro, W. R.L. Cairns, E. Scalabrin, R. De Rosa, A. Procopio. Ultra-trace determination of total mercury in Italian bottled waters. Chemosphere, 219, 896-913 (2019).

197. Varkey, I. M., R. ShettyInt, A. Hegde. Mercury Exposure Levels in Children with Dental Amalgam Fillings. J Clin Pediatr Dent ., 7(3), 180–185 (2014).

198. Verma, R., K. S. Vinoda, M. Papireddy, A.N.S Gowda. Toxic Pollutants from Plastic Waste- A Review. Procedia Environmental Sciences, 35, 701-708 (2016).

199. Virtanen, J. K., S. Voutilainen, T. Rissanen, J. Mursu, T. Tuomainen, M. Korhonen, V. Valkonen, K. Seppänen, J. Laukkanen, J. Salonen. Mercury, fish oils, and risk of acute coronary events and cardiovascular disease, coronary heart disease, and all-cause mortality in men in eastern Finland. Arterioscler Thromb Vasc Biol., 25(1), 228-33 (2005).

200. Walach, H., J. Mutter, R. Deth. Chapter 55. Inorganic Mercury and Alzheimer's Disease—Results of a Review and a Molecular Mechanism. Diet and Nutrition in Dementia and Cognitive Decline, 593-601 (2015).

201. Wang, C., X. Hu, M. Chen, Y. Wu. Total concentrations and fractions of Cd, Cr, Pb, Cu, Ni and Zn in sewage sludge from municipal and industrial wastewater treatment plants. Journal of Hazardous Materials, 119(1-3), 245-249 (2005).

202. Wang, L., D. Hou, Y.Cao, Y. Sik Ok, F. M.G.Tack, J. Rinklebe, D. O'Connor. Remediation of mercury contaminated soil, water, and air: A review of emerging materials and innovative technologies. Environment International, 134, (2020).

203. Wang, L., H. Zhang. Mercury content in marketed cosmetics: analytical survey in Shijiazhuang, China. Cutan Ocul Toxicol., 34(4), 322-6 (2015).

204. WHO, Sugars intake for adults and children (2015).

205. WHO (Chapter 6.9 Mercury 2000).

206. WHO, Public Health and Environment, Mercury in skin lightening products, 1-6 (2011).

207. WHO, Statement on Thiomersal. WHO Global Advisory Committee on Vaccine Safety. Geneva, World Health Organization. http://www.who.int/vaccine_ safety/topics/thiomersal (2006).

208. WHO. Elemental mercury and inorganic mercury compounds: human health aspects (2003); Available online: http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad50.pdf.

209. www.blastic.eu/knowledge-bank

210. Yokoyama, H. Past, Present, and Future of Mercury Pollution Issues. Mercury Pollution in Minamata, 53-67 (2018).

211. Zahir, F., S. Rizwi, S. Haq, R. Khan. Low dose mercury toxicity human health. Environ Toxicol Pharmacol., 20 (2), 351-60 (2005).

212. Zellner, T., N. Zellner, N. Felgenhauer, F. Eyer. Dementia, epilepsy and polyneuropathy in a mercury-exposed patient: Investigation, identification of an obscure source and treatment. BMJ Case Reports (2016).

213. Zhang, X., X. Wang, D. Wang. Immobilization of Heavy Metals in Sewage Sludge during Land Application Process in China: A Review, Sustainability, 9(11) (2017).

214. Zhao, X., L. Ma, P. Qu, B. Yue, X. Zhao, X. Shang, Y. Zhao, Y. Wu. Total mercury and methylmercury in Chinese rice and dietary exposure assessment. Food Addit Contam Part B Surveill., 13(2), 148-153 (2020).

IX. СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ

по темата на дисертацията:

1. Д. Станкова, Г. Паунова, Л. Мечкуева, Р. Георгиева. Съдържание на олово, арсен, живак и кадмий в български вина. Науката за хранене в превенция и лечение на съвременните болести, 70-72 (2019).

2. Д. Станкова, Г. Паунова, Р. Георгиева. Съдържание на олово, кадмий, живак и хром в изделия от полимерни материали. Сборник доклади от годишна университетска научна конференция , НВУ, гр. В. Търново, 410-417 (2018).

3. А. Тачев, М. Сиджимов, Л. Мечкуева, Г. Паунова, Д. Станкова, Н. Василева, А. Камбурова. Събиране, аналитично проучване и здравна оценка на база данни за съдържание на химични замърсители (токсични елементи) в козметични продукти за хигиена на устната кухина. Българска Национална Асоциация, Етерични масла, парфюмерия и козметика, Научноинформационен бюлетин, бр. 62 (2014).

4. Л. Мечкуева, Д. Станкова, И. Караджова, Р. Георгиева, Г. Паунова. Аналитична процедура за определяне на общ живак в риби. Българско списание за обществено здраве, 5 (1), 32-38 (2013).

5. Д. Станкова, Л. Мечкуева, Р. Георгиева. Съдържание на общ живак в храни и вина. “Науката за хранене пред нови възможности и предизвикателства”, ред. Б. Попов, Българско дружество по хранене и диететика, София, 76-78 (2008).

X. НАУЧНИ ДОКЛАДИ

от конгреси, конференции, симпозиуми и други научни форуми,

във връзка с дисертационния труд :

1. Симпозиум по токсикология и годишна среща на българското дружество по токсикология, София, 12.11.2016, Д. Станкова, Г. Паунова, Л. Мечкуева, Р. Георгиева, „Съдържание на живак в български козметични продукти“ (постер).
2. VIII Национална конференция по хранене (01-03.06.2017), Д. Станкова, Г. Паунова, Л. Мечкуева, Р. Георгиева, „Съдържание на олово, арсен, живак и кадмий в български вина“ (доклад).
3. Семинар „Съвременни аспекти на общественото здраве и екология“ (17.10.2017), Д. Станкова, Р. Георгиева, Л. Мечкуева, „Проучване съдържанието на олово, кадмий, арсен и живак в зърнени храни и пшенични брашна“ (постер).
4. Годишна университетска научна конференция, НВУ гр. В. Търново, 14-15.06.2018, Д. Станкова, Г. Паунова, Р. Георгиева, „Съдържание на олово, кадмий, живак и хром в изделия от полимерни материали“ (доклад).
5. IX Национална конференция по хранене (31.05-02.06.2018), Д. Станкова, Г. Паунова, Р. Георгиева, Л. Мечкуева, „Сравнително проучване на съдържанието на олово, кадмий, живак и арсен в захар и подсладители“ (доклад).
6. Втори годишен семинар за докторанти и млади учени "Съвременни аспекти на общественото здраве и екология" (19.10.2018), Д. Станкова, „Токсични елементи (Pb, Cd, Hg, Cr) в изделия от полимерни материали“ (доклад).
7. X Юбилейна национална конференция по хранене (30.05-01.06.2019), Д. Станкова, Р. Георгиева, Л. Мечкуева, „Токсички елементи в зърнени храни и зърнени продукти – аналитично определяне и оценка за безопасност“ (постер).
8. XI Национален конгрес по хранене с международно участие „Науката за храненето с оценка на настоящето и поглед в бъдещето“ (26-29.05.2022), Д. Станкова, Р. Георгиева, Л. Мечкуева, „Токсични елементи в бутилирани води – минерални, изворни и трапезни, произведени в България (постер).