

**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**

**АВТОРЕФЕРАТ
на ДИСЕРТАЦИОНЕН ТРУД
за присъждане на образователна и научна степен
“ДОКТОР“**

**НАУЧЕН РЪКОВОДИТЕЛ:
Доц. Росица Георгиева, дм**

София, 2024

Дисертационният труд съдържа 121 страници и е онагледен с 39 таблици, 15 фигури и библиография от 214 литературни източника.

СЪДЪРЖАНИЕ

	Стр.
I. ВЪВЕДЕНИЕ	5
II. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ	6
III. МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ	7
IV. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ	9
V. ИЗВОДИ	38
VI. ПРИНОСИ	40
VII. ПУБЛИКАЦИИ ВЪВ ВРЪЗКА С ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД	41
VIII. НАУЧНИ ДОКЛАДИ ВЪВ ВРЪЗКА С ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД	42

СПИСЪК НА ИЗПОЛЗВАНИТЕ СЪКРАЩЕНИЯ

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
СТS	Сертифицирана тестова проба
DMA	Директен анализатор за живак
EPA	Агенция за опазване на околната среда (САЩ)
Hg	Живак
HNO ₃	Азотна киселина
IMEP	Международна програма за оценка на измерванията
IRMM, IRMM-JRC-EC	Институт по сравнителни материали и измервания
K ₂ Cr ₂ O ₇	Калиев бихромат
LOD	Граница на откриване
LOQ	Граница на количествено определяне
MC	Максимална стойност
PE	Полиетилен
PP	Полипропилен
PS	Полистирен
PT	Тест за компетентност
PVC	Поливинилхлорид
RSD _r	Коефициент на вариация в условия на повторяемост
RSD _R	Коефициент на вариация в условия на възпроизводимост
UNEP	Програмата на ООН за околна среда
WHO, СЗО	Световна здравна организация

I. ВЪВЕДЕНИЕ

Живакът (Hg) е изключително цитотоксичен, невротоксичен, имунотоксичен, ендокринен, възпалителен и репродуктивен токсин, причиняващ хронични неврологични, имунни и аутоимунни, сърдечно-съдови, хормонални, орални и репродуктивни заболявания. Съгласно някои автори живакът е рисков фактор, отключващ редица заболявания: Алцхаймер, аутизъм, неврологични заболявания и епилепсия, тиреоидни разстройства, множествена склероза 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 биокумуляция 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, заложи 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 постъпването на този токсичен елемент.

II. 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.

III. МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Среди, проучени за съдържание на живак

Анализирани са общо 2583 проби от *различни среди*:

- *Козметични продукти* - 1051 проби;
- *Храни, хранителни добавки и добавки в храни* - 227 проби;
- *Води* - 998 проби;
- *Почви* - 104 проби;
- *Утайки* - 109 проби;
- *Изделия от полимерни материали* - 94 проби.

Сертифицирани референтни материали (СРМ) и участие в тестове за компетентност за определяне на живак (РТ) на JRC IRMM - използвани за калибриране и контрол на качеството на анализите при оптимизиране, валидиране и приложение на методите за определяне на живак в различни среди.

Използвани методи

ЕРА 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, съставен от нисък (0,08 – 40) ng Hg и висок (40 ÷ 600) ng Hg обхват.

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 ЕРА 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.

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

Апаратура

За определяне концентрациите на живак в различни среди е използван директен анализатор на твърди, течни и газови проби DMA 80, Milestone, интегрирана система на принципа на атомноабсорбционната спектроскопия. 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.

IV. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

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

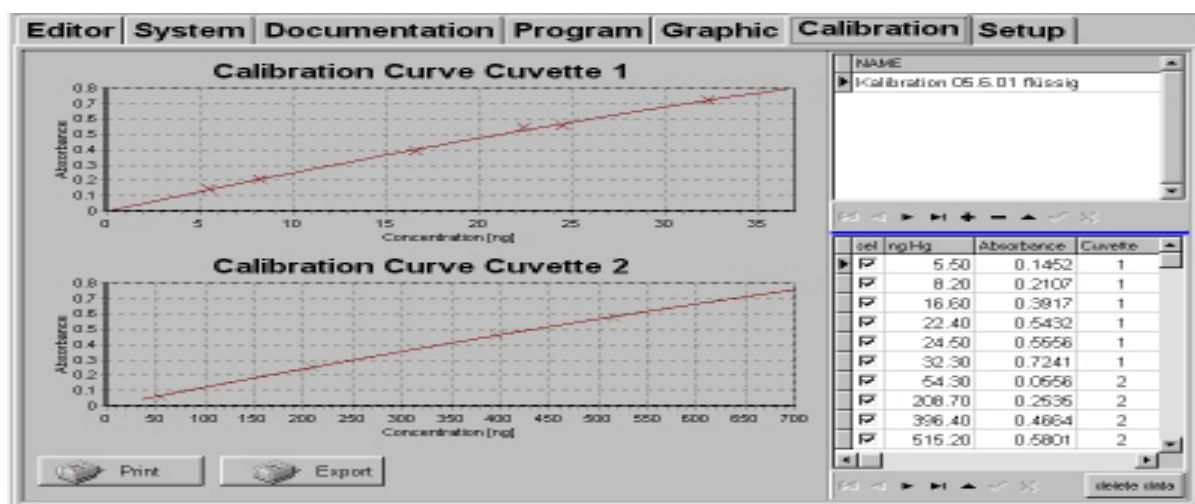
Аналитичните условия на DMA-80 за определяне на живак в различни среди са адаптирани и модифицирани в съответствие с особеностите на изпитваните проби.

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:

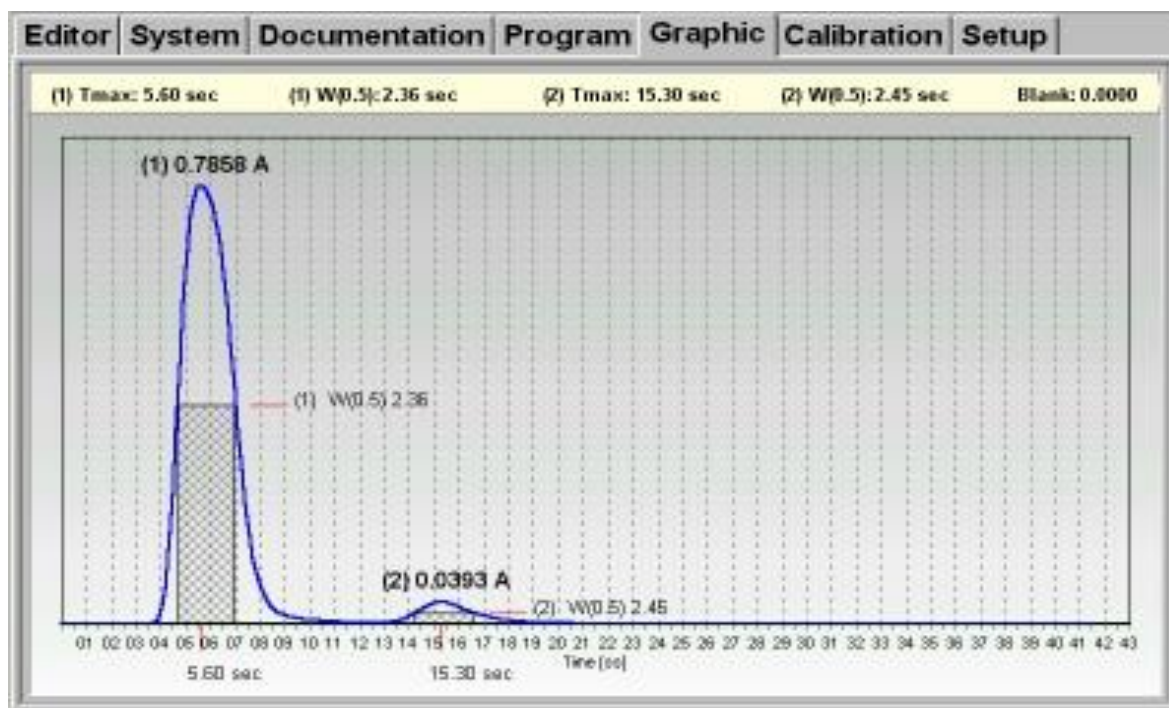
- *граница на откриване (LOD) и граница на количествено определяне (LOQ)*
Измерена е 90 пъти празната проба на метода (10 % азотна киселина, празна ладия, DMA-80) при построена калибрационна крива в обхвата (0,08 – 40) ng Hg. Границите на откриване LOD (3б) и на определяне LOQ (6б) са съответно 0,04 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 1). 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 $\pm 10\%$.



Фиг. 1. Калибрационни криви за първата и втората кювета, инсталирани в DMA-80

На Фигура 2 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. 2. Абсорбционни сигнали за живак в двете последователно свързани кювети

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 къна). 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 ($0,0129 \pm 0,0026$) 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 1. Аналитичните характеристики на разработения метод за определяне на живак в козметични продукти с DMA-80 са представени в Таблица 2.

Табл. 1. 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

Табл. 2. 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 3.

Табл. 3. Установени и референтни стойности на живак в стандартен референтен материал „Food supplements“

SRM	Референтни стойности		Докладвани стойности		
	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

Адаптираният и валидиран *EPA 7473 метод* за определяне на живак в козметични продукти е с добри аналитични характеристики, което се потвърждава от оценката от междулабораторното изпитване.

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 ($6,6 \pm 3,6$) $\mu\text{g}/\text{kg}$ от -15,5 % до 14,4 %.

Оптимизираните аналитични условия за количественото определяне на живак в анализирани проби храни, хранителни добавки и добавки в храни с DMA-80 са представени в Таблица 4.

Табл. 4. 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 IRMM, JRC, EC. Аналитичните характеристики на разработения метод за определяне на живак в храни с DMA-80 са представени в Таблица 5.

Табл. 5. 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 %
SD _r	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 %)

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

*LOD и LOQ са призмчислени 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 6.

Табл. 6. Установени и сертифицирани стойности на живак в сертифицирана тестова проба „Tuna fish“

CTS	Сертифицирани стойности		Докладвани стойности		
	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

Полученият резултат за концентрация на живак в CTS показва много добро съвпадение със сертифицираната стойност. Оптимизираният и валидиран *EPA 7473 метод* за определяне на живак в храни е с добри аналитични характеристики.

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 $0,5\text{ g}$ 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 $0,5\text{ ml}$ или $0,5\text{ g}$), 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 печта 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 $50,0\text{ }\mu\text{g/l}$ (внося се $2,5\text{ ng Hg}$) и е добавен $0,5\text{ cm}^3$ стабилизиращ разтвор на $K_2Cr_2O_7$. Вариращи 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 ($50,0 \pm 0,05$) mg/l от $-9,5\%$ до $8,0\%$.

Количественото определяне на живак в анализиранияте проби води е извършено с DMA-80 при оптимизираните аналитични условия (Таблица 7) с аналитични характеристики на метода, показани в Таблица 8.

Табл. 7. 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. 8. 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 %
SD_r	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)

SD_r 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 (внося се 2,5 ng Hg) са представени в Таблица 9.

Табл. 9. Установена концентрация на Hg в сертифициран референтен материал „Fluka AnalyticalTM”

CRM	Очаквани стойности		Получени стойности		
	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 %

Адаптираният и валидиран *EPA 7473 метод* за определяне на живак във води е с много добри аналитични параметри, доказано със съпадението между получените и очакваните стойности за концентрацията на живак за сертифицирания референтен материал.

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) $\mu\text{g}/\text{kg}$ 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 10 оптимизирани аналитични условия с аналитични характеристики на метода от Таблица 11.

Табл. 10. 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. 11. 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 %
SD _r	7,69 $\mu\text{g}/\text{kg}$
SD _R	11,37 $\mu\text{g}/\text{kg}$
Коефициент на вариация в условия на повторяемост	3,90 %
Коефициент на вариация в условия на възпроизводимост	5,74 %
Изместване	- 5,6 %
Неопределеност	5,35 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (2,6 %)

SD_r 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 12.

Табл. 12. Установена концентрация на Hg в сертифициран референтен материал “Typical Black Soil Composition” Nos 2507-83 – 2509-83 (СЧТ Set) – СЧТ-2, ASSO

CRM	Сертифицирани стойности		Получени стойности		
	Стойност, $\mu\text{g/kg}$	Разширена неопределеност, $\mu\text{g/kg}$	Стойност, $\mu\text{g/kg}$	Разширена неопределеност, $\mu\text{g/kg}$	Изместване от сертифицираната стойност, %
“Typical Black Soil Composition”	210	70	198,22	5,35	- 5,6

Полученият резултат за концентрация на живак в CRM показва добро съвпадение със сертифицираната стойност. Оптимизираният и валидиран *EPA 7473 метод* за определяне на живак в почви и утайки е с добри аналитични характеристики.

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 ($4,50 \pm 0,15$) 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 13.

Табл. 13. 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 ($4,50 \pm 0,15$) mg/kg са представени в Таблица 14.

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 15.

Табл. 14. 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 %
SD _r	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 %)

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

Табл. 15. Установена концентрация на Hg в сертифициран референтен материал BCR EC 681 Polyethylene

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

Адаптираният и валидиран EPA 7473 метод за определяне на живак в полимерни материали е с добри аналитични параметри. Валидността му е доказана чрез много доброто съвпадение на получената със сертифицираната стойност.

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

Изушаването 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 въвн 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.

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

Проучване съдържанието на живак в козметични продукти

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 16 и Таблица 17.

В повечето от анализирани 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 $0,0083 \div 0,040$ mg/kg е установено само в 24 бр. от анализирани 823 проби, което е 2,9 % от всички изследвани продукти (Таблица 16).

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 ($0,013 \div 0,028$) 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 17).

Табл. 16. Установено съдържание на живак над LOQ в отделни козметични продукти

№	Продукт	C _{Hg} ± 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
<p><i>Ръководство „Показателите и допустимите нива за микробиологична и химична чистота на козметичните продукти и методите за проверка на съответствието с тези показатели“</i></p>		1,0

Табл. 17. 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
<i>Ръководство „Показателите и допустимите нива за микробиологична и химична чистота на козметичните продукти и методите за проверка на съответствието с тези показатели“</i>			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 горесцитираното Ръководство. Само в единични случаи (24 от анализирани 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.

Козметични продукти за хигиена на устната кухина

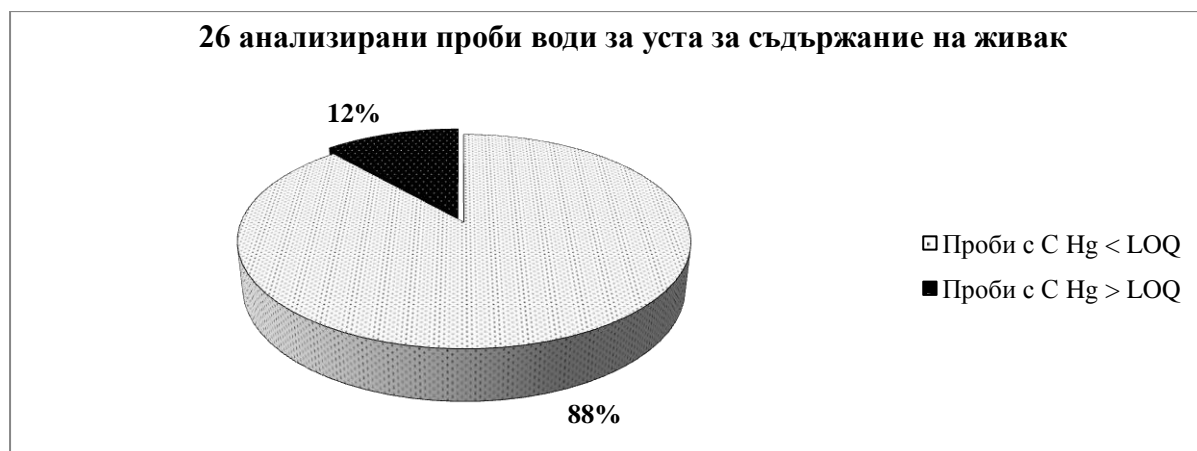
Изследвани са 228 козметични продукти за хигиена на устната кухина, от които 202 броя пасти за зъби (карбонатни и силикатни) и 26 броя води за уста. В зависимост от използвания в пастите за зъби абразив те се подразделят на 31 бр. карбонатни, с абразив калциев карбонат и 171 бр. силикатни с абразив утаен 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 3). 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. 3. 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 4). Получените стойности варират от 0,0042 mg/kg до 0,070 mg/kg.



Фиг. 4. Резултати от анализ за съдържание на живак във води за уста

Данните за съдържанието на живак над LOQ в анализираниите пасти за зъби и води за уста са представени в Таблица 18.

Табл. 18. 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
<i>Ръководство „Показателите и допустимите нива за микробиологична и химична чистота на козметичните продукти и методите за проверка на съответствието с тези показатели“</i>			0,2

Въз основа на резултатите от направеното проучване може да се заключи, че наличие на живак се открива в почти половината от анализираниите 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.

Проучване на съдържанието на живак в храни, хранителни добавки и добавки в храни

Проучено е съдържанието на живак в различни групи храни:

- Рибна 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), царевича (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 (витамины, 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)).

Рибна 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 биоаккумуляция.

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. Получените резултати са представени в Таблица 19 и Таблица 20.

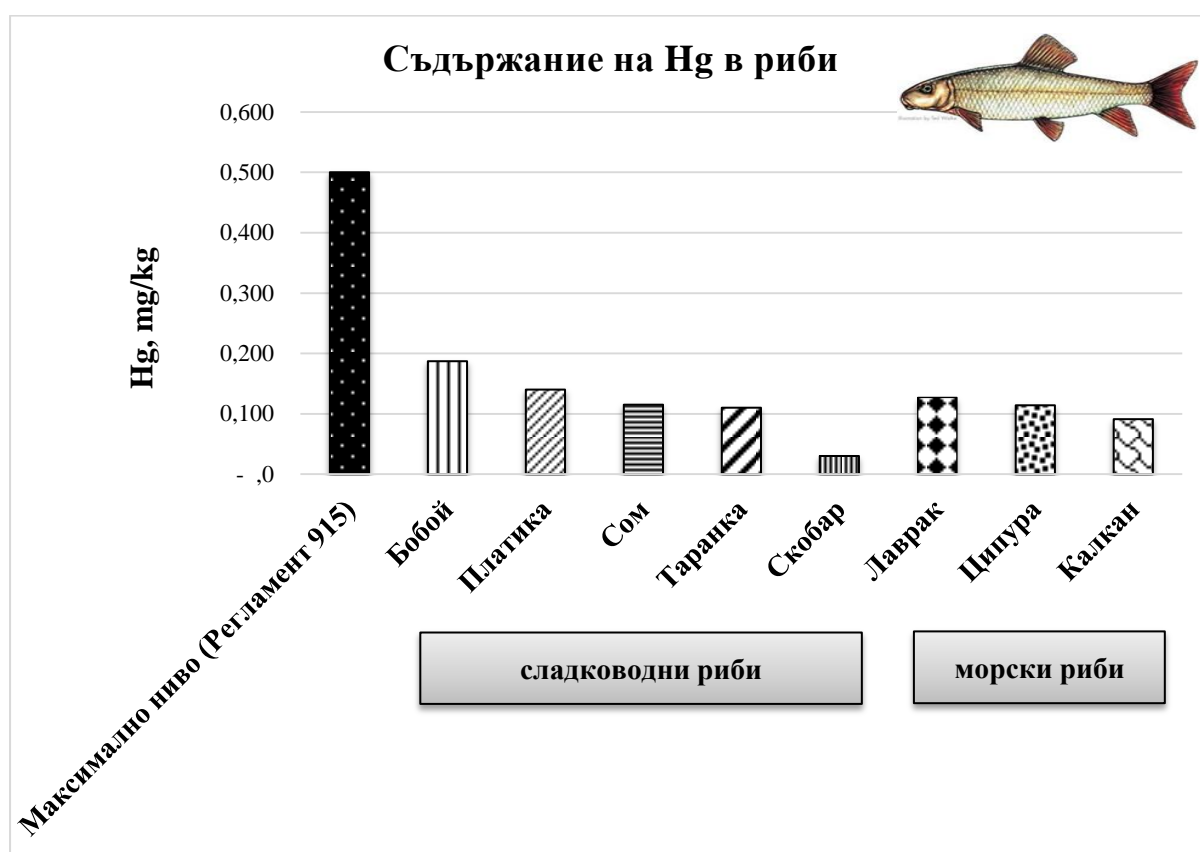
Установеното съдържание на Hg в изследваните сладководни видове риба е относително ниско, варира в границите от 0,030 mg/kg до 0,187 mg/kg и е в съответствие с изискванията на Регламент (ЕС) 2023/915 относно максималните нива на някои замърсители в храните и за отмяна на Регламент (ЕО) № 1881/2006, в 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. 19. Съдържание на живак в риби от водоем в Северозападна България.

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

Табл. 25. Съдържание на живак в морски риби

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



Фиг. 5. Сравнение на установените концентрации на Hg в риби с максималното ниво от Регламент (ЕС) 2023/915

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 5, 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 биоакмулиране 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.

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.

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 диетата 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.

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 19, Таблица 20 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 биоаккумулятивни.

Зърнени храни и техни продукти

Изследвани са нивата на живак в 16 броя зърнени храни и техни продукти. Данните за концентрациите на живак в анализирани проби са представени в Таблица 21. 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. 21. 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

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).

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 анализирани проби са представени в Таблица 22.

Табл. 22. Установено съдържание на Hg в изследваните зеленчукови консерви

№	Продукт	C _{Hg} ± U, mg/kg
1	Лютеница	0,0006 ± 0,00002
2	Пържен патладжан с доматиен 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

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).

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 23.

Табл. 23. Установено съдържание на Hg в изследваните месни консерви

№	Продукт	C _{Hg} ± 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

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 до повишено постъпление на Hg и неблагоприятно въздействие върху човешкото здраве.

Други:

Вино

Изследвани са 89 проби: 58 броя червени и 31 броя бели вина. Определените концентрации на Hg в изследваните вина са под границите на количествено определяне на аналитичната процедура (LOQ 0,0008 mg/l). 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 консуматорите.

Захар и подсладители

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 24.

Табл. 24. 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 анализираниите 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

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 анализираниите проби хранителни добавки са показани в Таблица 25, Таблица 26 и Фигура 12.

От данните, отразени в Таблица 25 и Таблица 26 се вижда, че получените резултати за живак са под определените максимални нива (0,10 mg/kg) в Регламент (ЕС) 2023/915.

На Фигура 6 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.

Табл. 25. Концентрации на Hg, определени в хранителни добавки (витамини, минерали, билки, аминокиселини, хормони и комбинации от тях)

№	Продукт	C _{Hg} ± 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 едрочветна пупалка, капсули	< 0,0016
Билкови екстракти, билкови таблетки и капсули		
11	Златен корен/ <i>Rhodiola rosea</i> : <ul style="list-style-type: none"> ▪ 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/ <i>Tribulus terrestris</i> , таблетки	0,0057 ± 0,0002
18	<i>Hoodia gordonii</i> – 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. 26. Концентрации на Hg, определени в хранителни добавки на база водорасли, естествени алумосиликати и природни продукти

№	Продукт	C _{Hg} ± 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. 6. 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 27).

Табл. 27. Концентрации на Hg, определени в добавки в храни

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

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.

Проучване на съдържанието на живак във води

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:

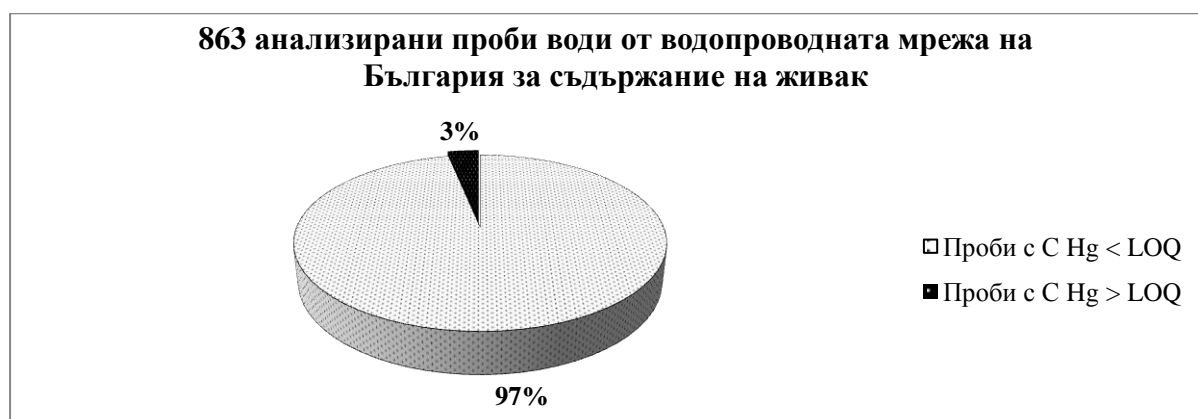
- 863 проби от водопроводната мрежа на 17 области в България;
- 75 проби от три категории бутилирани води: натурални минерални (n=50), изворни (n=14) и трапезни (n=11) от 8 марки бутилирани минерални води, 2 марки бутилирани изворни води и 3 марки трапезни води;
- 60 проби минерални води от 3 находища.

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 28, Таблица 29 и Таблица 30, 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 7) 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).

Табл. 28. 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} , $\mu g/l$ 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
<i>МС за Hg, Наредба № 9 за качеството на водата, предназначена за питейно-битови цели</i>			1,0



Фиг. 7. Резултати от анализ за съдържание на Hg във води от водопроводната мрежа на България

Табл. 29. 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
<i>МС за Hg, Наредба за изискванията към бутилираните натурални минерални, изворни и трапезни води, предназначени за питейни цели</i>		0,0010
<i>МС за Hg, Наредба № 9 за качеството на водата, предназначена за питейно-битови цели</i>		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. 30. 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
<i>Стандарт за качество на подземните води за Hg, Наредба № 1 от 2007 г. за проучване, ползване и опазване на подземните води</i>		1,0
<i>МС за Hg, Наредба № 9 за качеството на водата, предназначена за питейно-битови цели</i>		1,0

Установените концентрации за живак в анализираниите 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.

Проучване на съдържанието на живак в почви

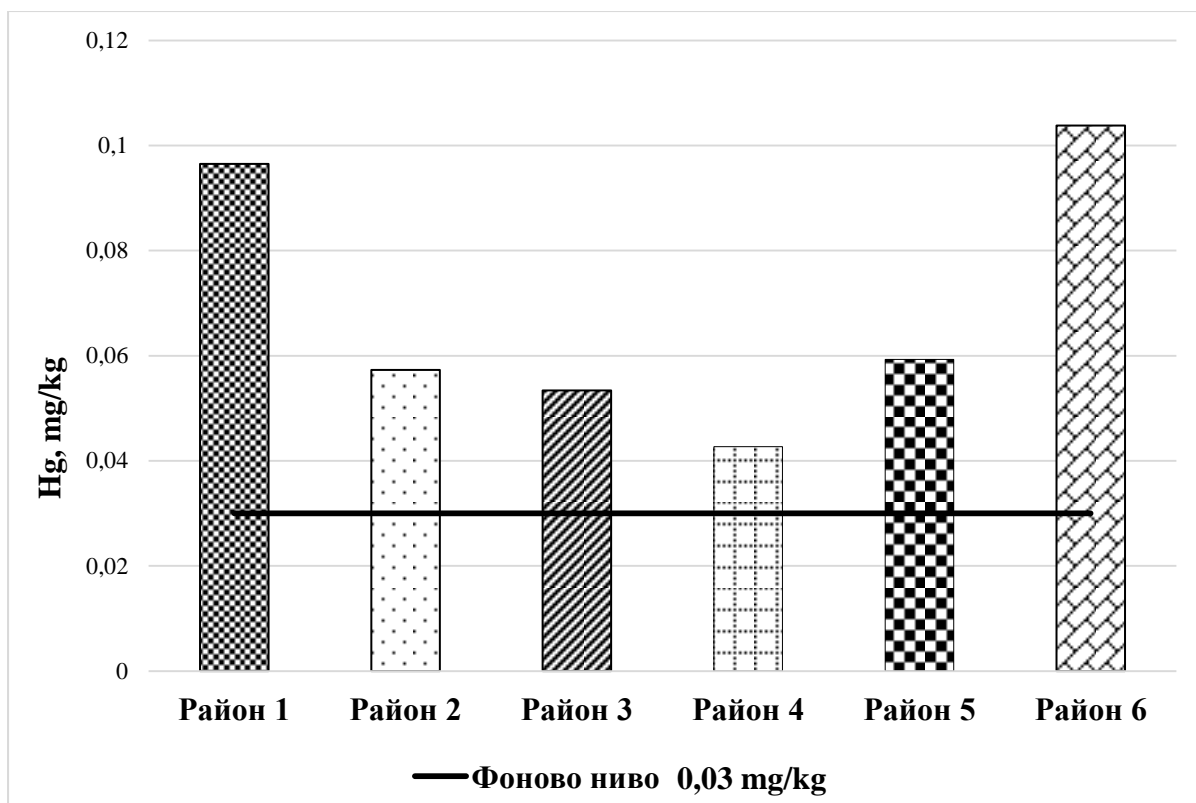
Изследвани за съдържание на живак са 104 проби почви, пробонабирани от райони, подложени на влиянието на антропогенни фактори:

- 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 31 и Фигура 8.

Табл. 31. 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} ± 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
<p><i>Наредба № 3/2008 за нормите за допустимо съдържание на вредни вещества в почвите на индустриални/производствени терени на обработваеми земи и постоянни тревни площи</i></p>			<p>10 1,5</p>
<p><i>Средни фонове концентрации за страната съгл. Наредба 3</i></p>			<p>0,03</p>



Фиг. 8. 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 8).

Средните съдържания на живак в почвени проби от райони, подложени на влияние на антропогенна дейност, са над нормативната фоновата 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 фоновата концентрация около два пъти, а в другите два района – над три пъти (Фигура 8).

Резултатите на анализиранияте 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.

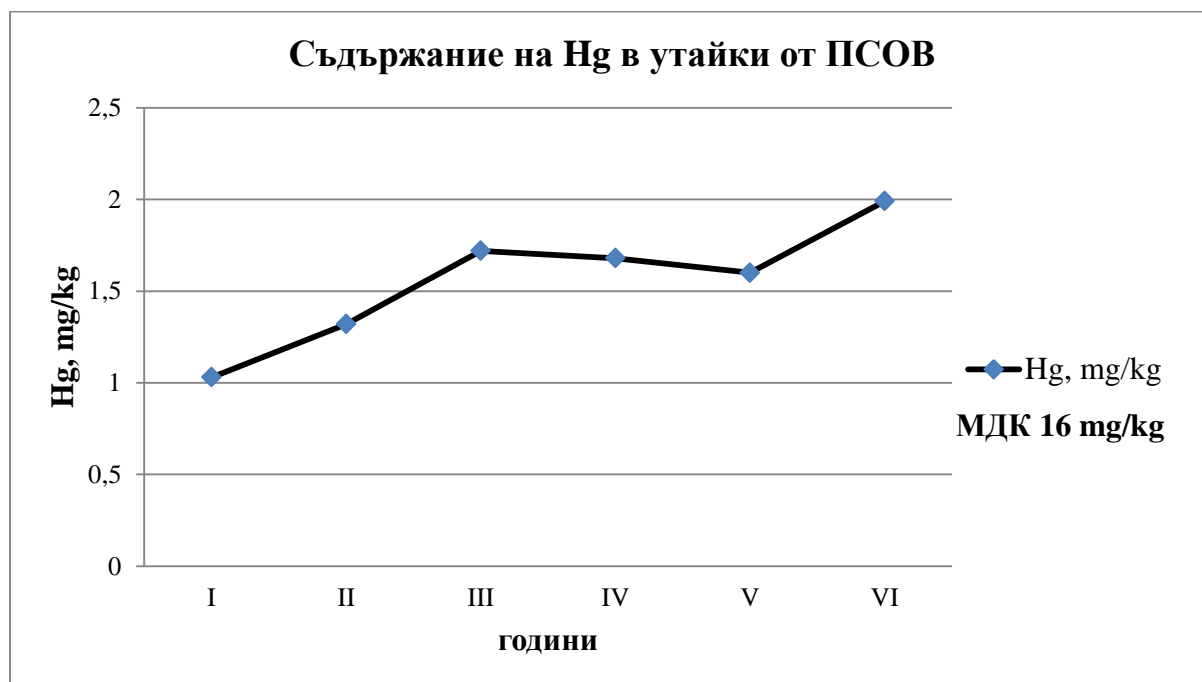
Проучване на съдържанието на живак в утайки

Изследвани са 109 утайки от 19 градски ПСОВ за съдържание на живак за период от 6 години. В Таблица 32 и на Фигура 9 са дадени резултатите за съдържание на живак в изследваните утайки от ПСОВ по години.

Табл. 32. Съдържание на живак в изследваните проби утайки от ПСОВ

Година	Брой проби	$C_{Hg}, \text{mg/kg}$ 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 IB определя гранични стойности за концентрацията на живак в утайки за използване в селското стопанство от 16 до 25 mg/kg сухо вещество.



Фиг. 9. Средно съдържание на живак в изследваните утайки от ПСОВ по години

Съдържание на живак се открива при всички изследвани проби. На Фигура 9 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.

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 пораядат здравен и екологичен риск.

Проучване на съдържанието на живак в изделия от полимерни материали

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 анализираниите 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 33).

Табл. 33. Установени концентрации на Hg в изследваните изделия от четири групи полимерни материали

Изделия от / Живак	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

V. 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 ЕРА 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 повтаряемост RSD_r 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 анализираниите проби концентрациите на Hg са под LOQ на аналитичните процедури. Наличие на живак над LOQ е установено в 493 бр. от анализираниите 2583 проби (19 % от всички изследвани продукти).

3. Козметични продукти

- съдържание на живак се открива в 12,6 % от анализираниите 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 ($< 0,05 \div 0,9$) $\mu\text{g/l}$;
 - 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 $\mu\text{g/l}$), но по-ниски от определената максимална стойност (1,0 $\mu\text{g/l}$);
 - 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 ($0,0427 \div 0,1038$) 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 ($1,03 \div 1,99$) 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 анализираниите полимерни материали е в диапазона ($< 0,008 \div 0,18$) 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 анализираниите среди са безопасни по отношение наличието на живак и при употреба не представляват риск от повишено постъпление на този токсичен елемент.

VI. ПРИНОСИ

- За първи път в България са извършени обстоятелни 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 ЕРА 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 сред и 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.

VII. 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).

VIII. 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, „Токсични 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).