

ЕКСПЕРТНО СТАНОВИЩЕ

Автор:

Ст. н. с. II ст. д-р Георги Леонидов Бекяров
ИКП – Пловдив 4000, бул. В. Априлов 154
Тел: 032 900 216; 032 951 351; 0884 007 071
Е-mail: gbekyarov@abv.bg

Тема:

**ТЕЖКИ МЕТАЛИ – ВЪЗДЕЙСТВИЕТО ИМ ВЪРХУ
ЗДРАВЕТО, ИЗТОЧНИЦИ НА ЗАМЪРСЯВАНЕ И НЕ
КЛИНИЧНИ МЕТОДИ ЗА ОПРЕДЕЛЯНЕТО ИМ В
ТЯЛОТО НА ЧОВЕКА**

Октомври 2009
Пловдив

Съдържание:

<u>I. Въздействие на тежките метали върху здравето на човека.</u>	2
I. 1. Метална токсичност и оксидативен стрес.	2
I. 2. Класификация на металите, свързана с влиянието им върху здравето на човека...	5
<u>II. Източници на замърсяване с тежки метали</u>	9
II. 1. Замърсяване на въздуха с метали	9
II. 2. Замърсяване на водата с метали	12
II. 3. Замърсяване с метали от храни и напитки	16
II. 4. Замърсяване от материали и предмети контактуващи с храни.....	29
<u>III. Неклинични методи за определяне степента на интоксикация на човека с тежки метали.</u>	38
<u>IV. Методи за детоксикация.....</u>	45

I. Въздействие на тежките метали върху здравето на човека.

I. 1. Метална токсичност и оксидативен стрес.

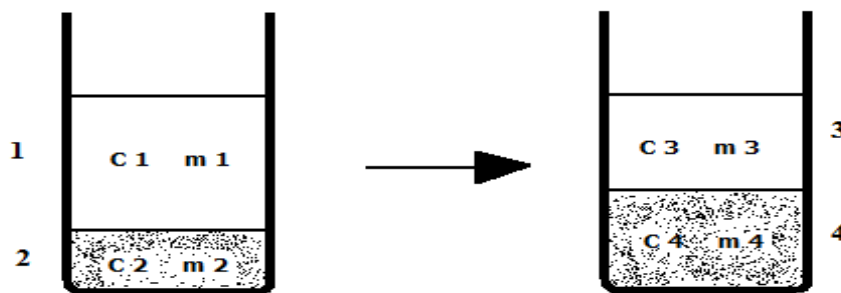
Замърсяването на околната среда с тежки метали и други токсични химични елементи е особено важно за здравето на хората. Токсичните метали обхващат група минерали, които не са с известни функции в живия организъм, а в действителност са вредни. Токсичните метали са навсякъде и засягат всички живи организми на планетата земя. Те се превърнаха в основна причина за болестите, застаряването и дори генетичните дефекти. Днес човечеството е изложено на най-високите нива регистрирани в историята, на олово, живак, арсен, алуминий, мед, никел, калай, антимон, бром, бисмут и ванадий. Нивата са до няколко хиляди пъти по-високи, отколкото при първобитния човек. Токсичните метали се сочат от редица автори като една от най-важните причини за заболяванията на съвременния човек. Тяхното отстраняване от организма би довело до решаването на много здравословни проблеми. Засегнатите от токсични метали ензими изявяват под 5% от нормалната си активност. Това може да доведе до много здравословни усложнения, трудни за диагностициране. Токсичните метали могат също така да заменят други вещества в тъканите структури. Такива тъкани, като артерии, стави, кости и мускули отслабват поради процеса на подмяната. Освен това токсичните метали може просто да се акумулират в много органи, причинявайки местно дразнене и други токсични ефекти. Острите и хронични отравяния с тежки метали са особено опасни поради невъзможността в повече от случаите да се възстановят първоначалните функции на организма. Независимо от многогодишните изследвания ние сме все още много далече от ефективно лечение на хронични натравяния с олово, арсен и кадмий.

Хората са изложени на тези метали от множество източници - замърсените въздух, вода, почва и храни. Металната интоксикация изразяваща се в невротоксичност, генотоксичност и карциногенност е широко известна. Много учени от различни области работят върху изясняването на механизма, чрез който минералите и тежките метали предизвикват токсично въздействие върху живата материя. Токсичните прояви на тези метали се дължат на генерирането на реактивни видове на кислорода и азота. Последни проучвания показват, че металите действат като катализатори в оксидативни реакции на биологични макромолекули и затова токсичността, свързана с тези метали може да се дължи на оксидативно тъканно увреждане. Докато редокси-активните метали като желязо, мед, хром, ванадий и кобалт участват в окислително – възстановителни реакции, свързани с трансфер на електрони, то редокси-неактивните метали като олово, кадмий, живак, никел и др. разрушават молекулите на основните антиоксиданти, особено на тиол-съдържащи антиоксиданти и ензими. За токсичното действие на арсена е предложен друг механизъм, свързан с образуването на водороден прекис при физиологични условия. И редокси-активните и редокси-неактивните метали могат да доведат до увеличение на производството на реактивни форми на кислорода (кислородни радикали - ROS), като хидроксилни радикали (HO), superoxide радикали (O_2^{1-}) или водороден прекис (H_2O_2). Свръхпроизводството на свободни кислородни радикали (ROS) може многократно да превиши броя на молекулите, имащи “вътрешноприсъща” антиоксидантна защита и да доведе до състояние, известно като **оксидативен стрес**. Клетките, намиращи се под оксидативен стрес показват различни дисфункции поради пораженията, причинени от ROS върху липидите, протеините и

ДНК. Вследствие на това се предполага, че оксидативният стрес на клетките се причинява от металите в това число и от тежките метали. Провеждат се много изследвания за определяне на ефекта от добавяне на антиоксиданти след експозиция на тежки метали. Данните сочат, че антиоксидантите могат да играят важна роля за намаляване на някои опасни въздействия на тежките метали.

Терапията с хелато-образуващи агенти като calcium disodium ethylenediamine tetra acetic acid (CaNa₂EDTA), D-penicillamine и British anti-lewisite (BAL) и dimercaptosuccinic acid (DMSA) се счита за най-популярното лечение при метални отравяния. Хелато-терапията не е в състояние да отстрани металите, акумулирани и вплетени в клетъчните структури. Освен това при лечението с тези хелатообразуващи агенти се прави компромис с редица сериозни странични ефекти. Ефективното лечение зависи от това дали хелатообразуващия агент е в състояние да достигне до вътреклетъчната структура с която тежките метали са силно обвързани. Важен подход при интоксикация с тежки метали е използването на комбинирана терапия. Проучванията показват, че добавянето на антиоксиданти към хелатообразуващия агент се оказва по-добро лечение отколкото монотерапията с хелатори. Едно успешно направление в тази област е използването на растения, съдържащи хелатообразуващи агенти, добили популярност като природни хелати.

Нашият колектив създаде сравнителна методика за оценка способността на натурални хелати съдържащи се в някои растения да екстрахират тежки метали от симулантни разтвори. Същността на този метод, наречен за краткост **ITM** се състои в изследване на възможностите на природни хелатни комплекси да извличат тежки метали и други токсични химични елементи от симулантни разтвори, които съдържат тези елементи. Методът се заключава в следното (фиг 1):



Фиг. 1 Етапи при ITM.: 1 - симулантен разтвор с добавени тежки метали. 2 - натурален хелат. 3 - разтвор след хомогенизиране и центрофугиране, 4 - утайка след хомогенизиране и центрофугиране, C - съответните концентрации в mg/kg, m – съответните маси в g.

1. Изсушеният продукт или смес от натурални хелати с определено тегло – m₂, се заливат със симулантен разтвор с маса – m₁. Като симулантни разтвори могат да бъдат използвани физиологичен разтвор, водни разтвори с различно рН и други, имитиращи естествената среда в човешкия организъм.
2. Към симулантните разтвори се добавят предварително стандартни разтвори, съдържащи тежки метали с известни концентрации – C₁.
3. Така получената емулсия се хомогенизира чрез интензивно разбъркване на клатачна машина за определено време.
4. За отделянето на течната фаза от утайката се използва центрофугиране.

5. Течната фаза се отделя от гелобразната утайка с помощта на перисталтична помпа.
6. С аналитична везна се определят масите m_3 и m_4 , съответно на течната фаза и утайката.
7. Концентрациите на определяните елементи: C_2 - в натуралния хелат, C_3 - в разтвора след разбъркване и центрофугиране и C_4 - в утайката се определят с помощта на оптично-емисионен спектрометър с индуктивно свързана плазма (ICP-OES) или чрез пламъков атомен емисионен спектрометър (FAAS).
8. Преди да бъдат анализирани чрез ICP-OES или чрез FAAS съответните проби се минерализират чрез затворена микровълнова система.
9. С помощта на математически формули се отчита степента на извличане т.е. с колко се е понижила концентрацията C_3 на тежките метали в течната фаза в сравнение с първоначално добавените количества C_1 . За тази цел ще бъдат използвани следните формули:

$$A \% = [(C_1 + C_2) - C_3] * 100 / (C_1 + C_2)$$

$$\Delta \% = [m_1 * (C_1 + C_2) - m_3 * C_3] * 100 / m_1 * [(C_1 + C_2)]$$

Където: m_1 - масата на симулантния разтвор; m_3 -масата на разтвора след центрофугиране; C_1 -концентрацията на добавеното количество олово, арсен и кадмий; C_2 - концентрация на елементите в натуралния хелат; C_3 - концентрация на елементите в разтвора след центрофугиране; $A \%$ - адсорбция; $\Delta \%$ - разлика в тоталното съдържание на трите елемента в течните фази преди и след екстракцията. $C_2 = 0$ когато концентрацията на тежките метали в хелатните продукти е под границата на откриване на ICP-OES или FAAS. Масите са изразени в g, а концентрациите в mg/kg.

За разлика от $A \%$, коефициента $\Delta \%$ отчита и промяната в масите на разтворите преди и след процедурата. Възможно е и при малка абсорбция тоталното съдържание на тежките метали да намалее значително в течната фаза след центрофугиране поради нарастване на отношението m_4/m_3 спрямо m_2/m_1 . Това е от значение, ако се допусне, че течната фаза се усвоява по-лесно от организма, а гелобразната се отделя като шлага. Използването на метода ще позволи за кратко време да бъдат охарактеризирани способностите на редици растителни продукти да извличат от симулантни разтвори тежки метали и други токсични елементи. За разлика от клиничните изпитвания, свързани с детоксикиращите способности на натурални продукти, които са много продължителни и скъпо струващи, чрез метода ИТМ ще стане възможно да се направи една бърза обективна оценка на тези качества, при значително по-ниски финансови разходи. Предлаганият метод е иновационен, но не трябва да се разглежда като алтернатива на клиничните изпитвания, а като тяхно допълнение. Използването му ще позволи да се прави предварителна селекция и оптимизиране на вида и формата на естествения хелатор, което ще повиши ефективността и на следващите изследвания. Необходимо е да бъдат направени прецизни и системни изследвания с прилагането на ИТМ метода за охарактеризиране на естествените хелати както и предвидените действия по валидирането му съгласно действащото законодателство. Методът може да бъде разширен и приложен и за други химични елементи освен за Pb, Cd и As. Спрели сме се на тези три елемента, защото те са основните замърсители и много токсични за човешкия организъм. Интересно би било приложението на метода ИТМ за някои радиоактивни елементи, но това предполага създаването на специални условия за безопасност при работа с радиоактивно лъчение.

Обект на изследване могат да бъдат сушени и свежи растителни продукти, за които се предполага или има литературни данни, че съдържат хелатообразуващи агенти. Ще бъдат изследвани както отделни растителни продукти, така и смеси от тях за да се определи съществува ли синергизъм при действието им.

Чрез ИТМ метода са сравнени детоксикиращите качества на хелатообразуващите агенти, съдържащи се в растителни продукти с тези на активния въглен, използван в медицината за тази цел.

Трудностите, пред които е изправена медицината при терапия на метална интоксикация налагат строга превенция, изразяваща се в непрекъснат контрол най-вече на храната, водата, почвата и атмосферният въздух.

Литература:

1. By Lawrence Wilson, MD; "Toxic metals in human health and disease"(© Revised, July 2008, The Center for Development)-
<http://www.drlwilson.com/Articles/TOXIC%20METALS.htm>
2. Ercal N, Gurer-Orhan H, Aykin-Burns N; *Curr Top Med Chem*. 2001 Dec;1(6):529-39
3. Valko M, Morris H, Cronin MT; *Curr Med Chem*. 2005;12(10):1161-208
4. Sayre LM, Perry G, Smith MA ; *Curr Opin Chem Biol*. 1999 Apr;3(2):220-5
5. Robert B. Petersen, et al. *Acta Neuropathologica*, Volume 110, Number 3 / September, 2005:232-238
6. Flora SJ, Mittal M, Mehta A. *Indian J Med Res*. 2008 Oct;128(4):501-23
7. Das KK, Das SN, Dhundasi SA; *Indian J Med Res*. 2008 Oct;128(4):412-25
8. Flora SJ, Flora G, Saxena G, Mishra M.; *Cell Mol Biol*. 2007 Apr 15; 53(1): 26- 47
9. Bekyarov G., et al. *JISP Ecology and Safety*, Volume 3, Part @, 2009, 173-78

I. 2. Класификация на металите, свързана с влиянието им върху здравето на човека

Прието е металите, които имат плътност по-висока от 5 g/cm^3 да се наричат тежки метали. По-важни от тях са кадмият, никелът, медта, оловото, цинкът, желязото и някои други. Една част от тежките метали (мед, цинк, желязо и др.) в определени концентрации са жизнено необходими за човека. Те спадат към така наречените био-елементи. Други част от тежките метали като среброто, живакът, оловото и др. не са биологично необходими. Отровното действие на тежките метали върху човека и животните е толкова по-голямо, колкото техните съединения са по-добре разтворими във вода и в мазнини. Разтворени, те се усвояват по-лесно и проявяват своята токсичност.

Голяма част от тежките метали, попаднали у човека, се изхвърлят. Средно 12 % от поетите метални йони попадат в кръвта. От нея те се отлагат преди всичко в костите, в зъбите, в бъбреците и в черния дроб и водят до трайни увреждания. Тежките метали в кръвта действат токсично и като блокират и нарушават действието на ензимите. Хората, изложени продължително на въздействието на тежки метали, получават хронични отравяния. Особено уязвими са малките деца, които могат да получат и умствени увреждания.

Интересна е зависимостта на биологичното действие на тежките метали от тяхната концентрация. Биоелементите, само в допустими граници имат полезно действие. Когато количеството им в организма е много по-малко от необходимото, той боледува поради нарушаване на някои биологични процеси. Когато концентрацията им е по-висока от необходимата, организмът също боледува поради вредното им въздействие. Останалите тежки метали във всички концентрации имат вредно въздействие върху човека.

Минералите са градивни блокове на човешкото тяло. Те са необходими за изграждането на организма, баланса на течности, протеиновите структури и за производството на хормони. Те са от ключово значение за здравето на всички органи, системи и тяхната функция. Те действат като ко-фактори, катализатори или инхибитори на ензими в тялото. Медта и желязото, например, заедно с други минерали са необходими за електронно-транспортната система на организма, като по този начин осигуряват необходимото за всички клетъчни производство на енергия. Минералите, които са необходими в по-големи количества за нормалното функциониране на организма са калций, магнезий, натрий, калий, фосфор, сяра, желязо, мед и цинк. Задължителни за нормалното функциониране на организма са и минерали в следови концентрации. Към тях спадат следните елементи: манган, хром, селен, бор, бром, силиций, йод, ванадий, литий, молибден, кобалт, германиум и други. Минерали, които при определени условия също са необходими са флуор, арсен, рубидий, калай, ниобий, стронций, злато, сребро и никел. Токсични са металите берилий, живак, олово, кадмий, алуминий, антимон, бисмут, барий, уран и други.

Тези групи се припокриват леко, защото оценката на минерали, които се необходими на хората е сложна, индивидуална и проблематична. Липсата на някои жизнени макро-минерали може бъде жестока и евентуално катастрофална. Но, също така, големи дози от тях могат да доведат до същия ефект. Един от тези елементи е желязото. Желязо, което замества цинка и други минерали в панкреаса, надбъбречните жлези и на други места, може да допринесе за нарушена кръвна захар, толерантност и диабет. Мед, която замества цинка в мозъка довежда до мигренозно главоболие, депресия, тревожност, пристъпи на паника и много други оплаквания. Минералите, необходими в по-малки количества, обикновено са токсични в по-големи. Примери за това са мед, желязо, манган, цинк, селен и ванадий. Алкалните метали - калий и натрий са токсични, когато са в излишък. Наднорменото съдържание дори на калций води до значителен брой здравословни проблеми.

Тежките метали се разделят според М.Соколов в три основни групи според вредното им влияние върху организма на човека. Тези три групи са представени в таблица 1 Най токсични са металите от първа група.

Таблица 1. Групи елементи според вредността им.

група	елемент
Първа група	Hg, Cd, Pb, As, Zn, Ti
Втора група	Co, Ni, Mo, Cu, Cr
Трета Група	Ba, V, Mn, Sr, Al

Оловото се счита за най-широко разпространения токсичен метал, поради своето широко приложение в промишлеността. Въпреки това, живак, арсен, кадмий и особено алуминият са също толкова широко разпространени, ако не и повече, но тяхната

токсичност не е толкова добре проучена. Токсичното въздействие на тежки метали настъпва много по-често, отколкото очакваме. Ние сме изложени на въздействието на токсични метали в нашето ежедневие. Без значение дали отравянията с тежки метали идват от замърсяване на атмосферния въздух, от приборите за готвене, консумираната храна, опаковките, металите в устната кухина (скоби, корони, пломби) и т.н., те имат разрушително въздействие върху човешкото тяло. Тази интоксикация е трудна за диагностициране от лекарите. Освен това, в човешкият организъм липсват сензори, които да отчитат наличието на тежки метали в обкръжавашата ни среда .

В таблица 2 са посочени основните източници на замърсяване с елементите олово, кадмий, никел, алуминий и живак, както и някои от основните проблеми, свързани с влиянието им върху здравето на човека.

Таблица 2. Източници на замърсяване с As, Pb, Cd, Hg, Al, Ni и влиянието им върху човешкият организъм

елемент	по значими източници на замърсяване	Въздействие върху човека
арсен	пестициди, бира, сол, течаша вода, бои, пигменти, козметика, стъкло, фунгициди, инсектициди, замърсена храна, цигарен дим, препарати за пране, бира, морска храна.	коремни болки, ЕКГ нарушения, анорексия, дерматит, диария, отоци, повишена температура, загуба на течности, косопад, главоболие, херпес, пречи на приемането на фолиева киселина, жълтеница, бъбречни и чернодробни увреждания, мускулни спазми, бледност, периферни неврити, възпалено гърло, стоматит, световъртеж, сънливост и слабост.
олово	козметика, пластмаси, батерии, бензин, инсектициди, гърнчарски глазури, боя, калайдисани съдове, води, храни, припой, въздух.	коремни болки, надбъбречна недостатъчност, анемия, артрит, атеросклероза, гръбначни проблеми, слепота, рак, запек, конвулсии, глухота, депресия, диабет, дислексия, епилепсия, умора, подагра, нарушена гликогенна обмяна, халюцинации, импотентност, безплодие, възпаление, бъбречна дисфункция, намаляват либидото, мигренозно главоболие, множествена склероза, психоза и зъбно гниене.

кадмий	цигари, тютюн , марихуана, преработени и рафинирани храни, големите риби, ракообразни, течаща вода, ауспуси на автомобилите, никелирани контейнери, поцинковани тръби, замърсяването на въздуха каучук, моторни масла, пестициди, фунгициди, и поливинил пластмаси.	хипертония, артрит, диабет, анемия, атеросклероза, нарушена костна система , рак, сърдечно-съдови заболявания, цироза, намалена плодовитост, хипогликемия, главоболие, остеопороза, бъбречни заболявания, шизофрения и инсулти хроничната умора, загуба на коса, отоци, камъни в бъбреците и импотентност. Кадмий, който замества цинк в артериите причинява възпаление и втвърдяване на артериите.
живак	стоматологична амалгама, големите риби, ракообразни, медикаменти, замърсяването на въздуха, производството на хартия, лепила, тъкани, омокотители, живачни термометри и восъци.	дисфункция на надбъбречната жлеза, алопеция, анорексия, атаксия, биполярни нарушения, увреждане на плода, депресия, дерматит, замайване, умора, главоболие, загуба на слух, имунната система дисфункция, безсъние, бъбречни увреждания, загуба на самооценка и контрол, загуба на паметта, нервност, скованост и изтръпване, болки в крайниците, обриви, прекомерно отделяне на слюнка, шизофрения, щитовидна дисфункция, плахост, тремори, загуба на периферно зрение и мускулна слабост.
алуминий	Кухненски съдове и прибори , напитки в алуминиеви кутии, вода, сол, печени ястия във фолио, антиациди, топено сирене, избелено брашно, антиациди, ваксини и други лекарства	болест на Алцхаймер, амиотрофична латерална склероза, анемия и други кръвни заболявания, колики, умора, зъбен кариес, деменция , бъбречни и черно-дробни дисфункции, нервномускулни нарушения и болест на Паркинсон
никел	метални или керамични съдове, бижутерия, маргарин, фъстъчено масло, прибори за хранене, тенджери и тигани, монети, стоматологични пломби и батерии	рак, белодробни проблеми, ужасяващи алергии неизучени напълно до настоящият момент, генетични увреждания, депресия, сърдечни атаки, кръвоизливи, бъбречна недостатъчност, ниско кръвно налягане, неразположение, мускулни тремори и парализа, гадене, кожни проблеми и повръщане.

Литература:

1. Соколов М. С. Агрехимия , 1995, 6, 107-125
2. Стоянов С. , Издателство “ Пенсофт” – София, 1999
3. Braunwald, E. et al, editors, *Harrison’s Principles of Internal Medicine*, McGraw-Hill, Professional, 15th edition, 2001.
4. Schroeder, H., *Trace elements and Man*, The Devin-Adair Company, CT, 1975.
5. Casdorff, H.R. and Walker, M., *Toxic Metal Syndrome*, Avery Publishing, NY, 1995.
6. Eck, P. and Wilson, L., *Toxic Metals in Human Health and Disease*, Eck Institute of Applied Nutrition and Bioenergetics, Ltd., AZ, 1989, p. xiv.

7. Environmental Protection Agency, Research and Development, *Toxic Trace Metals in Human and Mammalian Hair*, EPA-600, 4.79-049, August 1979, p. 3.
8. Tuthill, R., Hair lead levels related to children's classroom attention-deficit behavior, *Arch Env Health*, 1996, 51(3)214-220

II. Източници на замърсяване с тежки метали

Тежките метали под формата на различни съединения: оксиди, сулфиди, карбонати и др. в техните естествени концентрации присъстват в почвата, въздуха и водата. В тези количества те не предизвикват здравни и екологични проблеми. С развитието на човешката дейност обаче се наблюдава ускореното им проникване в атмосферата, водните басейни и почвата в концентрации по-високи от естествените. Именно това поражда нарушаване на екологичното равновесие.

Основни източници на замърсяване на околната среда с тежки метали са: металургията (преработката на суровините и получаването на металите), металопреработващата промишленост, военната промишленост, производството на торове, изгарянето на въглища, отпадъци и утайки от производствата, моторните превозни средства и др. Емисиите, които се отделят замърсяват въздуха, водата и почвата. От въздуха тежките метали попадат в почвата, в откритите водни басейни и директно, чрез дишането у човека. От почвата тежките метали се поемат от растенията. Като храна те попадат в животните и в човека и участват по-нататък в кръговрата на биосферата. Друг път за попадане на тежките метали у човека е чрез преминаването им от почвата в откритите водоеми и в подпочвените води, а от тях - в питейната вода. Използването на тази вода поражда здравословни проблеми. Част от попадналите в моретата и океаните тежки метали се утаяват, а друга част остават разтворени и създават екологични проблеми. Безспорно е значението и приложението на тежките метали в живота на човека. Добре проучено е и въздействието на техните йони върху човека и околната среда. Ето защо е особено важно да се поддържа непрекъснат контрол на емисиите с цел да не се замърсява околната среда.

Превенция при борбата с интоксикация с тежки метали може единствено да се реализира чрез строг контрол на съдържанието им във всички потенциални източници. Тези източници могат да бъдат разделени на три основни групи:

- въздух;
- вода - питейна и промишлена;
- храна и предметите влизащи в контакт с храна.

II. 1. Замърсяване на въздуха с метали

Замърсяването на въздуха представлява промяна на характеристиките на атмосферата, които може да са с химичен, механичен или биологичен произход. Замърсителите на въздуха основно са природни, свързани с вулканичната дейност и такива причинени от индустриално замърсяване. Най-големи замърсявания с метали на въздуха има в индустриалните райони, свързани с черната и цветна металургии. По света има повече смъртни случаи годишно вследствие на замърсяването на въздуха отколкото тези при автомобилни катастрофи. От въздуха замърсителите, в това число и тежките метали, попадат върху земната повърхност, като по този начин замърсяват растенията, животните, почвата и повърхностните води. Замърсяването на въздуха с азотен и серен оксиди води до появата на киселинни дъждове, които понижават рН на почвите и

създават благоприятни условия за извличане на тежки метали от растителните култури, отглеждани върху тях. Повече от 25 години у нас се провеждат проучвания за съдържанието на тежки метали, основно в райони с интензивно развита промишленост, при което са установени 5 „горещи точки“ (hot spots) в страната, като източници на замърсяване на околната среда с тежки метали: Металургичен комбинат (МК), „Кремиковци“ – София (олово, манган, кадмий), Медодобивен комбинат – Средногорие (мед, арсен), Комбинат за цветни метали (КЦМ) – Пловдив (олово, мед), Оловно-цинков завод (ОЦЗ) – Кърджали и Медодобивен комбинат „Елисейна“ (олово, кадмий, цинк). 449 хил. дка от територията на България са замърсени с тежки метали и металоиди, като в 81,6 хил. дка те са пет пъти над пределно допустимата концентрация. Това става ясно от проект на програма за действия по околна среда и здраве до 2013 г., пуснат за съгласуване между министерствата.

В глава втора от закона за чистотата на атмосферния въздух са посочени норми за неговото качество. В член 4 точки 7, 10 и 11 са посочени нормите съответно за олово за кадмий, никел, живак и за арсен (ДВ, бр. 27 от 2000 г.) За олово средногодишната норма е $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ в сила от 01.01.2005 г. (Наредба №9/ ДВ бр.46/99г и с Член 8 на Директива 96/62/ЕС.) В по-голямата част от местата в страната, където се контролира този замърсител, стойностите на измерените концентрации са под нормата. Концентрацията на оловни аерозоли в атмосферния въздух на страната през последните години намалява - от една страна, поради намаленото производство на олово и въведените почистващи съоръжения или технологични промени и от друга - поради използването на безоловен бензин и частична замяна на боите, съдържащи олово.

За останалите замърсители на атмосферния въздух остават изискванията на наредба МЗ, МОСВ №14/ДВ, бр 82002 г. за норми за ПДК на вредни вещества в атмосферния въздух на населените места. С НАРЕДБА № 11 ОТ 14 МАЙ 2007 Г. ЗА НОРМИ ЗА АРСЕН, КАДМИЙ, НИКЕЛ И ПОЛИЦИКЛИЧНИ АРОМАТНИ ВЪГЛЕВОДОРОДИ В АТМОСФЕРНИЯ ВЪЗДУХ (Обн. ДВ. бр.42 от 29 Май 2007г.) се уреждат установяването на целеви норми за нивата (концентрациите) на арсен, кадмий, никел и бензо(а)пирен в атмосферния въздух. Тази наредба е влязла в сила от 01.01.2008 г. и въвежда изискванията на Директива 2004/107/ЕО на парламента и Съвета на Европа от 15 декември 2004 г. за съдържание на арсен, кадмий, живак, никел и ПАВ в атмосферния въздух. По смисъла на тази наредба “целева норма” е дадена стойност за ниво на концентрацията на вредните вещества/замърсители в атмосферния въздух, която следва да бъде достигната в рамките на установения срок, с цел избягване, предотвратяване или ограничаване на възможните вредни въздействия на вредните вещества/замърсители върху човешкото здраве и/или околната среда. Целеви норми за нивата на арсен, кадмий, никел в атмосферния въздух са посочени в таблица 3:

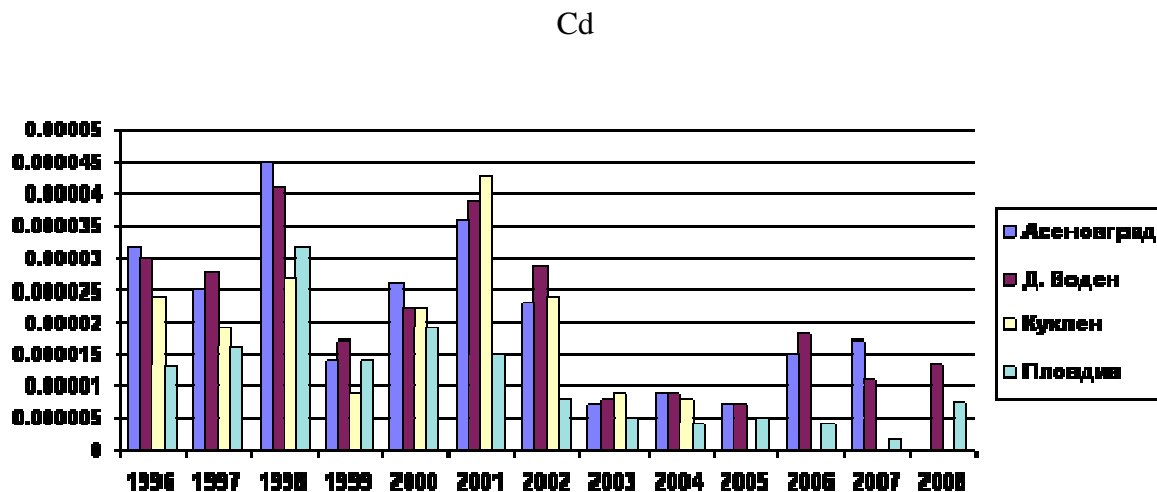
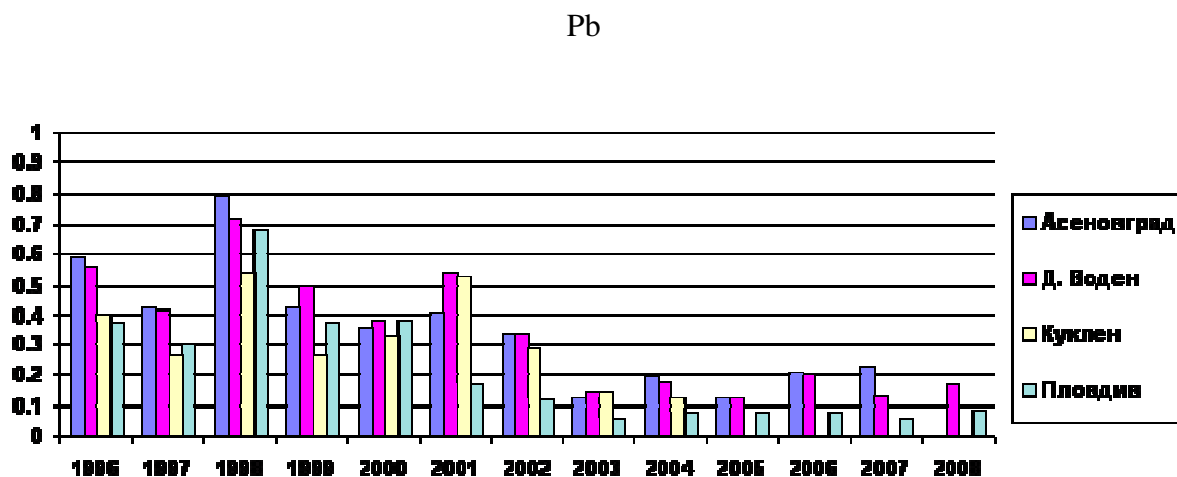
Таблица 3. Целеви норми за концентрациите на As, Cd и Ni в атмосферен въздух

Замърсител/вредно вещество	Оценъчен праг (*)
арсен	6 ng/m ³
кадмий	5 ng/m ³
никел	20 ng/m ³

(*) За общото съдържание на замърсителя във фракцията на ФПЧ10, осреднено за една календарна година. “ФПЧ10” са всички частици, преминаващи през размерно-селективен сепаратор с критичен размер 10 микрона (аеродинамичен диаметър на частиците - десет микрона), при 50 %-на ефективност на задържане.

Основни замърсители с кадмий и олово на въздуха са комбинатите за цветни метали в Кърджали и Пловдив, където са измерени стойности превишаващи допустимата норма. На фигура 2 е представена динамиката на атмосферното замърсяване с оловни аерозоли и с кадмий в $\mu\text{g}/\text{m}^3$, определена от мониторинговите пунктове на Пловдив за периода 1996- 2008г.

Фиг. 2. Динамика на атмосферното замърсяване с Pb и Cd в $\mu\text{g}/\text{m}^3$ определени от мониторингови пунктове в Пловдив



През последните 6 години замърсяването с олово в Пловдив е пет пъти по-ниско от нормата, а с кадмий е над нормата само за 2008 г. Измерените концентрации за никел и арсен през същият период са значително под нормите. За гр. Кърджали регистрираните стойности за олово през 2008 година са по-високи от СГН с 1.08 пъти, а за кадмий с 8.4 пъти. Средногодишните концентрации на олово в София за 2008 г. са били в границите на пределно допустимите норми във всички пунктове, за кадмий не са посочени данни. От посочените данни може да се направи извода, че към днешна дата основният проблем е свързан със замърсяването на атмосферният въздух с кадмий в районите на Кърджали и Пловдив. Трайна е тенденцията към намаляване на оловните аерозоли във

въздуха през последните десет години – факт, който се дължи на използването на безоловен бензин, както и на значителните технологични подобрения и пречиствателни съоръжения в металургичните предприятия.

Литература:

1. <http://www.riosv-pd-air.hit.bg/drugi.htm>
2. www.capital.bg/getatt.php?filename=o_624358.pdf
3. www.sriokoz.com/documents/temi/Vuzduh/Vazduh_2008.doc
4. П. Стайкова, В. Найденова; научна конференция по екология; Пловдив, 2008, (сборник доклади)стр. 551-559

II. 2. Замърсяване на водата с метали

Основен източник за замърсяване на питейната вода са отпадните и канални води. От началото на Индустриалната революция фабриките изхвърлят непотребните продукти от своята дейност в реките, езерата и моретата. Това вреди не само на местната флора и фауна, но и на растенията и животните на стотици километри разстояние. Освен от производството, замърсяване се получава и от домакинствата. Селското стопанство е друга проблемна област. Изкуствената тор, увеличаваща добивите от реколтата и пестицидите, използвани за унищожаване на вредителите, попадат директно от почвата в подпочвените и питейните води. Тези химикали причиняват болести у децата. При спукване на водопроводни тръби от по-старите, които не са специално защитени, може да се получи засмукване на питейната вода.

Друга причина за замърсяване на водите са аварии в хвостохранилища. Факт е, че огромен процент от хвостохранилищата в страната дори нямат преливници, които да спрат отпадните води в аварийни ситуации. Най-често замърсяваните по тази причина са реките Тополница, Чая, Чепеларска и Арда. По данни на РИОСВ – Пловдив оловото във водите на река Чепеларска на 25 ноемри 2008г. е било 9.6 пъти над допустимите норми. Причина за това замърсяване е пробив в стената на действащото хвостохранилище на Горубсо-Лъки. Друг пример в това отношение е замърсяването с арсен на река Тополница. По време на възложено от МЗ изследване на Националния център по хигиена, медицинска екология и хранене през 1993-1996 г. се измерва средна концентрация на арсен от 80 $\mu\text{g/l}$ в питейната вода на засегнатите села Оборище, Поибрене, Лесичево и Калугерово по поречието на р. Тополница - т.е. 8 пъти над действащата сега норма за арсен в питейни води. През 2007 в резултат на взетите мерки е констатирано съдържание на арсен от 22 $\mu\text{g/l}$ в зоната за водоснабдяване на с. Поибрене. Други регистрирани замърсяването на повърхностните води с тежки метали за 2002, 2003 и 2004 г.: - Cd - р. Чепеларска след КОЦМ – Пловдив са измерени 4 пъти концентрации над ПДК за III категория ; Pb - над ПДК за III категория са измерени концентрации два пъти в р. Огоста и еднократно в р. Чепеларска; Cu - над нормата за III категория са измерени 17 стойности в 2 пункта на река Тополница а в р. Луда Яна при с. Росен и р.Тимок – еднократно са измерени концентрации над ПДК за III категория.

Основните проблеми за здравето на хората при подобни аварии, които не са рядкост в България, се пораждат от утаяването на вредни вещества в почвите. Периодичните замърсявания на водите водят до трайно замърсяване на плодородните обработваеми

земи, а това неминуемо оказва отрицателно влияние върху качеството на продуктите, които консумираме ежедневно.

За чистотата на водата освен концесионерите на ВиК мрежата, отговарят още много държавни институции. Това са Районните инспекция за опазване на околната среда и водите (РИОСВ), Министерството на околната среда и водите (МОСВ), Министерството на здравеопазването, общините и др. Изпълнителната Агенция по околна среда (ИАОС) е администрация към Министъра на околната среда и водите за осъществяване на ръководни, координиращи и информационни функции по отношение на контрола и опазването на околната среда в България. Агенцията проектира и управлява Националната система за мониторинг на околната среда и информацията за състоянието на компонентите и факторите на околната среда за територията на цялата страна.

Нормативните документи, които касаят качеството на водите са :

- НАРЕДБА № 12 от 18.06.2002 г. за качествените изисквания към повърхностни води, предназначени за питейно-битово водоснабдяване. Издадена е от министъра на околната среда и водите, министъра на здравеопазването и министъра на регионалното развитие и благоустройството, обн., ДВ, бр. 63 от 8.06.2002 г. т. 5, р. 1, № 530г.

Част от ПРИЛОЖЕНИЕ № 1 от тази наредба е дадено в таблица 4:

Таблица 4. Изисквания към качеството на повърхностни води, предназначени за добиване на питейна вода

№	Единица и показател	Категория А1		Категория А2		Категория А3	
		Препор.	Задълж.	Препор.	Задълж.	Препор.	Задълж.
10.	mg/l Fe	0,1	0,3	1	2	1	
11.	mg/l Mn	0,05		0,1		1	
12.	mg/l Cu	0,02	0,05	0,05		1	
13.	mg/l Zn	0,5	3	1	5	1	5
14.	mg/l B	1		1		1	
15.	mg/l Be	0,0002					
16.	mg/l Co	0,02					
17.	mg/l Ni	0,02					
18.	mg/l V	0,01					
19.	mg/l As	0,01	0,05		0,05	0,05	0,1
20.	mg/l Cd	0,001	0,005	0,001	0,005	0,001	0,005
21.	mg/l Cr		0,05		0,05		0,05
22.	mg/l Pb		0,05		0,05		0,05
23.	mg/l Se		0,01		0,01		0,01
24.	mg/l Hg	0,0005	0,001	0,0005	0,001	0,0005	0,001
25.	mg/l Ba		0,1		1		1

Алуминий не се следи.

НАРЕДБА № 9 от 16.03.2001 г. за качеството на водата, предназначена за питейно-битови цели

Издадена е от министъра на здравеопазването, министъра на регионалното развитие и благоустройството и министъра на околната среда и водите, обн., ДВ, бр. 30 от 28.03.2001 г. С тази наредба се определят изискванията към качеството на водата, предназначена за питейно-битови цели. Част от тази наредба, касаеща допустимите стойности на химични елементи е дадена в таблица 5.

Таблица 5. Изисквания за качеството на вода, предназначена за питейно-битови цели.

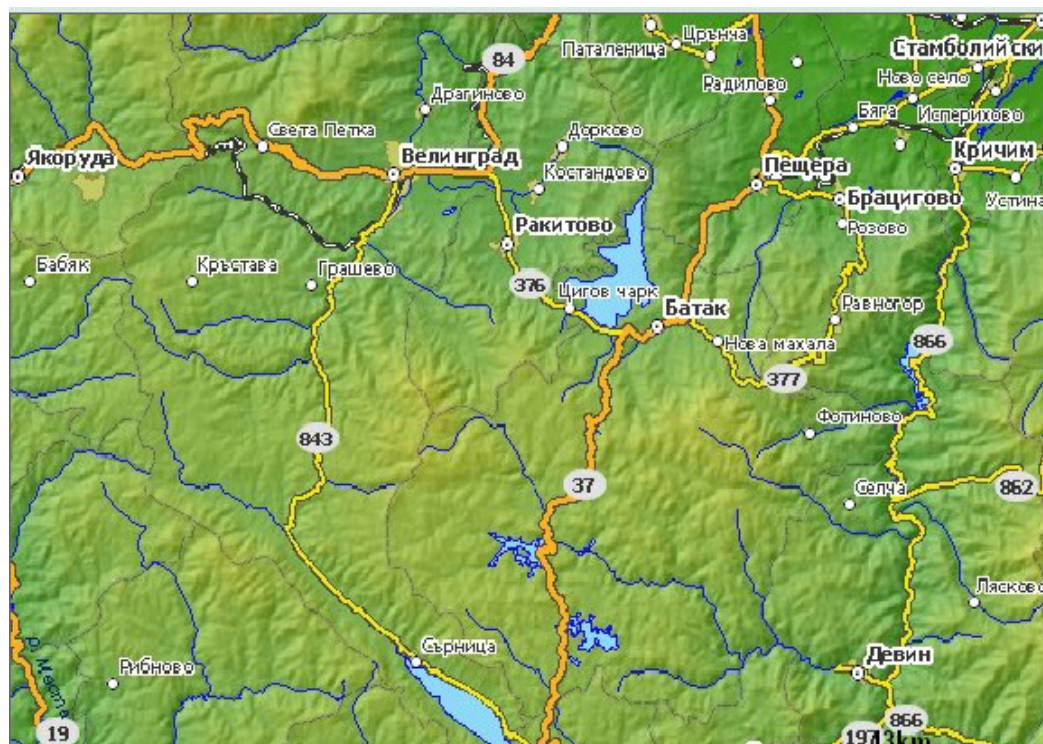
Показател	Максимална стойност	Единица
Sb	5.0	µg/l
As	10	µg/l
B	1.0	mg/l
Hg	1.0	µg/l
Cd	5.0	µg/l
Cu	2.0	mg/l
Ni	20	µg/l
Pb	10	µg/l
Se	10	µg/l
Cr	50	µg/l
Al	200000	mg/l
Fe	200	µg/l
Ca	150	mg/l
Mg	80	mg/l
Mn	50000	mg/l
Na	200	mg/l
Zn	5.0	mg/l

Правят впечатление много високите максимална стойност за алуминий и манган.

През 1996 г. при извършено от нас изследване, касаещо определянето на Pb, Cd, Ni, Cr, Zn, Cu, As, Hg, Mn Fe в питейната вода на гр.Пловдив, при всички четири проби, взимани от различни райони от ВиК-мрежата на града в продължение на един месец не са установени концентрации превишаващи максимално допустимите стойности. През 2006 година при нови изпитвания този път от 10 различни квартала, взетата от крана вода не бе замърсена над пределните концентрации със споменатите по-горе химични елементи.

В наше друго изследване са определяни концентрациите на Be, Si, P, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Pb, Al, Mg и Ca във водите на някои язовири от Южна България. Обект на анализ бяха следните язовири: Батак, Белмекен, Беглика, Доспат, Широка поляна, Блатото, Вьча и Кричим.

Фигура 3. Карта на част от Югозападна България включваща язовирите, обект на анализ.



Датите на взимане на пробите са от 10 до 13 юни 2007 година. Водни проби са взети от едно до четири точки за всеки от язовирите; съответно от язовир Батак и Беглика от 3 точки, от язовир Белмекен и Въча от 2 точки, от язовири Кричим, Широка поляна и Блатото по 1 точка и от язовир Доспат от 4 точки. Пробите са взети на дълбочина от 20 см. под повърхността на водата от дълбочина не по-малка от 0.5 метра със специална ръчна сонда пригодена за тази цел. Резултатите от анализите са показани в таблица 6.

Таблица 6. Концентрация на елементите Si, Sr, Ba, Mn, Fe, Cu, Al, Mg и Ca в ppm във водите на изследваните язовири.

ЯЗОВИР	точка	Si	Sr	Ba	Mn	Fe	Cu	Al	Mg	Ca
Батак	1	0,072	0,037	0,003	0,026	0,150	0,012	0,109	1,38	7,66
Батак	2	0,080	0,038	0,002	0,011	0,082	0,012	0,066	1,37	7,60
Батак	3	0,078	0,038	0,003	0,035	0,178	0,011	0,107	1,41	7,92
средно		0,077	0,038	0,003	0,024	0,137	0,012	0,094	1,39	7,73
Белмекен	1	1,188	0,020	0,001	0,002	0,017	0,004	0,026	0,27	2,55
Белмекен	2	1,141	0,017	0,001	0,001	0,012	0,004	0,004	0,43	29,0
средно		1,165	0,019	0,001	0,002	0,015	0,004	0,015	0,35	15,7
Беглика	1	1,910	0,023	0,001	0,016	0,106	0,006	0,146	1,20	6,36
Беглика	2	1,913	0,024	0,001	0,006	0,054	0,009	0,065	1,30	6,82
Беглика	3	1,864	0,024	0,001	0,009	0,067	0,011	0,073	1,27	6,72
средно		1,896	0,024	0,001	0,010	0,076	0,009	0,095	1,26	6,63
Блато	1	3,687	0,025	0,018	0,059	0,520	0,004	0,126	0,55	2,83
Ш. Поляна	1	1,333	0,017	0,003	0,018	0,146	0,004	0,095	0,70	3,66
Въча	1	0,854	0,072	0,019	0,055	0,488	0,004	0,526	3,46	26,3
Въча	2	0,085	0,067	0,012	0,004	0,046	0,004	0,083	3,33	25,2
средно		0,470	0,070	0,016	0,030	0,267	0,004	0,305	3,40	25,7

Кричим	1	1,679	0,071	0,012	0,008	0,046	0,004	0,041	3,16	25,0
Доспат	1	1,377	0,044	0,002	0,037	0,280	0,007	0,272	0,90	5,30
Доспат	2	0,092	0,036	0,002	0,010	0,110	0,005	0,114	0,91	5,13
Доспат	3	0,075	0,036	0,001	0,009	0,050	0,005	0,158	0,89	5,29
Доспат	4	0,070	0,037	0,001	0,040	0,122	0,006	0,303	0,86	4,82
средно		0,404	0,038	0,002	0,024	0,141	0,006	0,212	0,89	5,14
Славовица	1	4,990	0,285	0,026	0,039	0,074	0,004	0,009	13,9	23,8
Славовица	2	3,920	0,270	0,026	0,017	0,105	0,004	0,054	11,4	30,0

Концентрациите на елементите Be, Cr, Ni, Zn, As, Se, Cd и Pb във всички язовирни води обект на анализ са по-ниски от границите на откриване на използваният ICP – OES метод. Границите на количествено определяне са показани в таблица 7.

Таблица 7 . Граници на определяне в ppm.

елемент	Be	Cr	Ni	Zn	As	Se	P	Cd	Pb
DL	0.001	0.003	0.05	0.007	0.01	0.02	0.03	0.002	0.01

Водата на всички изследвани язовири не е твърда и може без проблеми да се прилагат за капково напояване и дъждуване. Концентрацията на тежки метали във водите каптирани в тези язовири не надхвърлят нормите за питейни води и успешно след предварителна подготовка могат да бъдат използвани за водоснабдяване на населени места.

Литература:

1. Г.Бекяров; Хранителна промишленост; бр. 2/1996; стр. 9-11
2. <http://nfp-bg.eionet.eu.int/eea/bg/publicat/2004-2/quality/water/water2-3.htm>
3. Г. Бекяров; Научен проект No21; ССА; 2007

1.3. Замърсяване с метали от храни и напитки

Основен принос (около 70 %) за интоксикация на човека с тежки метали имат консумираните от него храна и напитки. Закона за храните (обн. - ДВ, БР. 41 ОТ 2009 г., в сила от 02.06.2009 Г.) съгласно чл.1 т. 1 урежда изискванията към храните, мерките и условията за осигуряване хигиена на храните и тяхната безопасност, опаковането, етикетирването. Съгласно Чл. 5. на този закон министърът на здравеопазването, съгласувано с министъра на земеделието и продоволствието определя с наредби максимално допустимите количества замърсители в храните. Официалният контрол върху храните се осъществява чрез подходящи методи и техники като мониторинг, надзор, верифициране, одит, инспекция, вземане на проби и анализ съгласно наредба на министъра на здравеопазването и министъра на земеделието и продоволствието. За осигуряване на ефективна координация и сътрудничество при извършване на официалния контрол към Националния съвет по безопасност на храните се създава Съвет за координация на контрола. Министерството на здравеопазването и Министерството на земеделието и продоволствието изграждат и поддържат система за бързо съобщаване в случай на опасност за човешкото здраве, която произтича от храна, пусната на пазара. Анализ на проби храни, взети за целите на официалния контрол, се извършва в лаборатории, определени със заповед на министъра на здравеопазването, съответно на министъра на земеделието и продоволствието. Лабораториите трябва да са акредитирани и да работят в съответствие с БДС EN ISO/IEC 17025 “Общи изисквания към компетентността на лабораториите за изпитване и калибриране”. При

изготвянето, оценката, изменението и допълнението на нормативни актове, които уреждат безопасността на храните, се вземат предвид приложимите международни стандарти и наличната научна информация.

Вече трета година се обсъжда в народното събрание въпроса, свързан с необходимостта от създаване на агенция за контрол и безопасността на храните съгласно изискванията на ЕС, но до днешна дата този въпрос не е намерил своето политическо решение. Наредба No 31 от 29. 07. 2004 урежда максимално допустимите количества замърсители в храните (Д.Б. бр 88 /2004г.). С тази наредба се определят нормите за максимално допустими количества от замърсители в храни, редът за вземане на проби и изискванията към методите за анализ, прилагани при провеждането на държавния контрол върху храните за съдържанието на замърсители. В таблици 5 и 5а към тази наредба са дадени нормите за замърсяването на храни с метали.

Норми за олово, живак и кадмий в някои храни (таблица 5 от наредбата)

Храна		Норма (mg/kg на свеж продукт)
1.	Олово	
1.1.	Краве мляко (сурово мляко, мляко за производство на млечни продукти, термично обработено мляко)	0,02
1.2.	Храни за кърмачета и малки деца	0,02
1.3.	Месо (свинско, говеждо, овче, от домашни птици), с изключение на вътрешностите	0,1
1.3.1.	Вътрешности (ядивната част) от говеда, овце, свине и домашни птици	0,5
1.4.	Риба (месо), с изключение на видовете, посочени в т. 1.4.1 на приложение №1	0,2
1.4.1.	Риба (месо) от: морски език, обикновена змиорка, лаврак, атлантическо-средиземноморски сафрид, морски кефал, обикновена морска каракуда, кафява пристипома и сардина	0,4
1.5.	Ракообразни, с изключение на кафявото месо на краб	0,5
1.6.	Миди	1,0
1.7.	Главноноги (без вътрешности)	1,0
1.8.	Зърнени храни (включително и елда), бобови храни и варива	0,2
1.9.	Зеленчуци, с изключение на брасика, листни зеленчуци, свежи билки и всички видове гъби. За картофите нормата се отнася за белени.	0,1
1.9.1.	Листни зеленчуци, брасика и всички видове култивирани гъби	0,3
1.10.	Плодове, с изключение на месести плодове без костилки (грозде, десертно и винено; ягоди без горските; къпиноплодни - къпини, малини, черници) и малки плодове (боровинки, френско грозде)	0,1
1.10.1.	Месести плодове без костилки (грозде, десертно и винено; ягоди без горските; къпиноплодни - къпини, малини, черници) и малки плодове (боровинки, френско грозде)	0,2
1.11.	Мазнини и масла, включително и млечни масла	0,1
1.12.	Плодови сокове, концентрирани плодови сокове (за директна консумация), плодови нектари	0,05

1.13.	Вино (включително пенливи вина, с изключение на ликьорните вина), ароматизирани вина, ароматизирани напитки на основа вино, ароматизирани винени коктейли. Нормата се прилага за продукти, произведени 2001 г.	0,2
2.	Кадмий	
2.1.	Месо (свинско, говеждо, овче, от домашни птици), с изключение на вътрешностите	0,05
2.2.	Конско месо	0,2
2.3.	Черен дроб (говежди, свински, овчи, от домашни птици)	0,5
2.4.	Бъбреци (говежди, свински, овчи, от домашни птици)	1,0
2.5.	Риба (месо), с изключение на видовете, посочени в т. 2.5.1 на приложение No 1	0,05
2.5.1.	Риба (месо) от: морски език, обикновена змиорка, хамсия, императорски (бял) тон, атлантическо-средиземноморски сафрид, морски кефал, обикновена морска каракуда и сардина	0,1
2.6.	Ракообразни, с изключение на кафявото месо на краб	0,5
2.7.	Миди	1,0
2.8.	Главноноги (без вътрешностите)	1,0
2.9.	Зърнени храни, с изключение на трици, пшенични зародиши, цяло пшенично зърно, ориз	0,1
2.9.1.	Трици, пшенични зародиши, цяло пшенично зърно, ориз	0,2
2.10.	Соя	0,2
2.11.	Плодове и зеленчуци, с изключение на: листни зеленчуци, свежи билки, всички видове гъби, стръкови зеленчуци, кореноплодни и картофи	0,05
2.11.1.	Листни зеленчуци, свежи билки, всички видове култивирани гъби, целина	0,2
2.11.2.	Стръкови зеленчуци, кореноплодни и картофи, с изключение на целина. За картофите нормата се отнася за белени.	0,1
3.	Живак	
3.1.	Рибни продукти, с изключение на тези по т. 3.1.1	0,5
3.1.1.	Рибни продукти от: морски дяволи, атлантическа ивичеста зъбатка, молва (морска щука), обикновен лаврак, паламуд, змиорка, атлантически палвус, тон петнист, мерлин (риба мел), щука, едноцветен тунец, белоока бодлива акула, скат, бибан голям, бибан малък, атлантически ветроход, сребриста риба сабя, черна риба сабя, всички видове акули, есколар-деликатесна скумрия, маслена риба рувета, риба меч, риба тон, есетра, гемпил-змиевидна скумрия	1,0

Норми за алуминий, арсен, мед, никел, хром и цинк в някои храни (таблица 5а)

Таблица № 5а: Норми за алуминий, арсен, мед, никел, хром и цинк в някои храни

Храни	Алуминий mg/kg	Арсен mg/kg	Мед mg/kg	Никел mg/kg	Хром mg/kg	Цинк mg/kg
1. Мляко	1,0	0,05	0,4	0,1	0,1	5,0
2. Сухо мляко		0,40**	3,0**			40,0
3. Млечни продукти	-	0,25	2,5	-	-	25,0

4.	Маргарин и растителни масла	-	0,10	0,1	0,2	-	10,0
5.	Животински мазнини	-	0,10	0,5	0,4	-	5,0
6.	Месо и месни продукти	10,0	0,10	5,0	0,5	0,2	50,0
7.	Месни консерви	-	0,10**	10,0**	-	-	50,0
8.	Дивеч	-	0,10	5,0	-	-	60,0
9.	Домашни птици	-	0,10	5,0	-	-	40,0
10.	Субпродукти хранителни (карантия)	-	1,00	60,0	-	0,5	80,0
11.	Пресноводна риба	30,0	1,00	10,0	0,5	0,3	50,0
12.	Морска риба	30,0	5,00**	10,0**	0,5	0,3	50,0
13.	Миди, ракообразни и др.	-	2,00**	30,0**	-	-	200,0
14.	Яйца и яйчни продукти	-	0,10	3,0	-	-	30,0
15.	Сушени яйца	-	0,50	20,0	-	-	80,0
16.	Зърнени храни	200,0	-	10,0	-	0,4	40,0
17.	Брашно	100,0	0,1**	5,0**	-	0,4	30,0**
18.	Трици	-	0,2	10,0	-	0,4	50,0
19.	Варива	200,0	0,5	10,0	3,0	-	50,0
20.	Зеленчуци и консерви от зеленчуци	30,0	0,5**	10,0**	0,5	0,2	10,0
21.	Сушени зеленчуци	200,0	5,0	50,0	-	-	50,0
22.	Сокове от зеленчуци	-	0,2	10,0	-	-	10,0
23.	Туршии	-	0,5	10,0	-	-	15,0
24.	Гъби и гъбни консерви	-	0,5**	10,0**	-	-	10,0
25.	Плодове	20,0	0,5	5,0	0,5	0,1	10,0
26.	Консервирани плодове	-	0,5**	5,0**	-	-	10,0
27.	Сушени плодове	200,0	4,0	20,0	-	-	50,0
28.	Сокове от плодове и нектари	10,0	0,2**	5,0**	-	-	10,0

29.	Конфитюри, мармалади, сладка	-	0,5	10,0	-	-	20,0
30.	Захар	-	1,0**	2,0**	-	-	3,0
31.	Бонбони	-	1,0**	15,0**	-	-	5,0
32.	Шоколад	-	1,0**	30,0**	5,0	-	50,0
33.	Какао на прах	-	1,0**	50,0**	8,0	-	70,0
34.	Чай	-	1,0	100,0	8,0	-	-
35.	Сол	-	1,0**	2,0**	-	-	10,0**
36.	Желатин и пектин	-	1,0	-	-	-	100,0
37.	Детски храни на млечна основа	-	0,05**	2,0* **	-	0,1	5,0**
38.	Детски храни на зеленчукова и плодова основа	-	0,1**	5,0	-	0,1	10,0**
39.	Детски храни месо- растителни	-	0,1**	5,0**	-	-	15,0**
40.	Други храни извън горепосочените	100,0	1,0	25,0	2,0	0,5	50,0
41.	Напитки	5,0	-	-	0,3	0,05	10,0
42.	Газирана вода	-	0,05	1,0	-	-	-
43.	Безалкохолни	-	0,2**	3,0**	-	-	-
44.	Сиропи	10,0	0,2	10,0	-	-	-
45.	Вина до 15° vol., различни от тези, произведени от грозде, и бира	-	0,2	5,0	-	-	-

Забележки:

* Сухи.

** Показателите са задължителни при изследване на храните. Останалите показатели се изследват само при епидемиологични и други специални показания.

Таблицы 5 и 5а, макар и напълно взаимствани от европейското законодателство, касаещо качеството и безопасността на храните, според мен, както и според мнението на редица производители и аналитици, имат редица недостатъци. По-добре би било елементите олово, кадмий и живак да не бъдат разделяни от останалите елементи - както това беше в по-старата наредба номер No 5(Дв. Бр. 39. 1984). Така представените таблици поставят доста въпроси: Примерно:

Какви са нормите за олово кадмий и живак за вино (от грозде), бира, консервирани продукти и др.? Живак не се ли следи в другите продукти, посочени в таблица 5а, а само в рибни продукти посочени в таблица 5? Кои показатели са задължителни при

изследване на храни за олово, кадмий и живак, само за изброените в таблица 5 храни ли трябва да бъдат изследвани? Защо при пресните плодове не е задължително определянето на арсен, а е задължително в консервираните плодове? Защо при зеленчуците не е така? Коя е причината нормата за арсен при зеленчуци да е пет пъти по-висока от нормата за олово?

Могат да бъдат зададени и много други въпроси свързани с таблици 5 и 5а в дискутираната наредба. Трябва да има нова стратегия при изготвяне на таблиците в които ясно да се посочат нормите за съдържанието на тежки метали във всички хранителни продукти, предлагани на пазара, а не само за **“някои храни”**. Необходимо е да се вземе под внимание и факта че все по-широкото използване на съвременна аналитична апаратура, позволява едновременното определяне на всички тежки метали в хранителните продукти.

В акредитираната лаборатория на ИКП – Пловдив от 1994 год. до сега са издадени над 6000 изпитвателни протокола, в които като параметри са определяни концентрациите на тежки метали. Само в по-малко от 2% от тези протоколи са определени концентрации, превишаващи съответните норми. Трябва да се вземе под внимание обаче факта, че анализиранияте проби са много малко на брой и извадката не е представителна. Освен това по-големият брой от анализиранияте продукти са предназначени за износ.

Многобройни анализи на хранителни продукти, предлагани в търговската мрежа и на пазара, са извършвани във връзка с научно-изследователската работа на нашия колектив. Извършвани са и много анализи на плодове и зеленчуци, отглеждани в района на КЦМ Пловдив. Научната ни работа е била свързана с разработване и валидиране на методики за анализ, но въпреки това от получените резултати могат да бъдат направени и изводи, засягащи натоварването или не, на някои хранителни продукти с тежки метали. В проект, финансиран от ССА на тема “Разработване на методики за определяне на тежки метали в суровини и продукти на консервната промишленост” за периода 1994-1997 год. са анализирани над 100 проби. Регистрирани са само 5 случая, в които имаме концентрации над нормите - два за олово, три за хром и един за мед. В наша публикация сме анализирали по десет от кетчуп, стерилизирани домати и компот от праскови, като и в трите продукта съдържанието на цинк, мед, хром, никел и олово е под допустимите норми. При анализ на проби от доматиено пюре, лютеница и кетчуп – общо 15 проби, в една от лютениците определената концентрация на олово превишава допустимата норма с около 150 пъти. При анализ на фъстъци и продукти от тях, в някои от пробите сме установили концентрации на олово, кадмий и цинк от два до три пъти по-високи от допустимите норми. По-високи от допустимите концентрации на олово кадмий и цинк сме установили при мониторингово проучване на плодове и зеленчуци от района на КЦМ- Пловдив през 1992 год. Поради аерозолния характер на замърсяването, зеленчуците с най-високи стойности на тези метали са листните (марули, магданоз и др). От кореноплодните - морковите имат способността да извличат от почвата тежките метали. При плодовете също бе установено, че замърсяването става основно по въздушен път. След обилно измиване с вода на череша и вишна, концентрациите на споменатите по-горе елементи спадат под допустимите норми. От същият район са анализирани и два вида вино - мискет и мавруд, произведени от предварително измито и не измито грозде. Резултатите са показани в таблица 8:

Таблица 8. Концентрации на Pb и Cu в ppm (mg/l) в две марки вино, произведени от измито и не измито грозде

вино	Pb (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Cd (ppm)
Мискет без миене на гроздето	0.65	0.24	5.4	0.030
Мискет след миене на гроздето	0.32	0.14	2.2	0.008
Мавруд без миене на гроздето	0.46	0.06	2.2	0.012
Мискет след миене на гроздето	0.29	0.03	1.3	0.005

Резултатите могат да бъдат коментирани само с нормите посочени в наредба номер 5, в наредба 31 не са посочени норми за вино. Над нормата е концентрацията на олово при вината, произведени от немито грозде, каквато е и обичайната практика.

Изследванията през последните години на редица учени недвусмислено показват, че някои от формите на алуминия са токсични за човешкия организъм и оказват неблагоприятно влияние върху неговото здраве. Лабораторните изследвания поддържат хипотезата, че увеличаващото се количество флуор и йони на алуминия в околната среда би могло да представлява потенциален токсикологичен риск за живите организми включително и за човека. Според съвременни публикации и доклади, някои форми на алуминия са по-токсични от оловото, но въпреки това, при изследване безопасността на храните, е задължително определянето на олово, докато концентрацията на алуминия не се следи.

Ние определихме концентрацията на алуминий в следните хранителни продукти от търговската мрежа:

Адаптирани млека (Friso from 1-3 years, Frisomel from 6-12 months, Frisovom from 0-6 months)

Сухи супи (пилешка, домати, гъбена на Магги)

Топено сирене

Пудинг на прах (ягода и карамел)

Кафе и какао на прах

Плодове сокове и нектари (банан, портокал, смес)

Подправки (трапезна сол, целина, риган, босилек, кърри, синап, кориандър)

Напитки (мляко, бира, кока-кола, чай, вино, пунш, лимонада)

Пюрета (домати, чушки, лютеница)

Плодове (17 вида)

Зеленчуци (22 вида)

Гъби (3 вида)

Ядки (7 вида)

Чай (10 вида)

Таблица 9. Съдържание на алуминий и желязо в плодове, зеленчуци, гъби, подправки, ядки и чай

№	Продукт	Вид	Al	Fe	Екстракция
	Плодове		mg/kg	mg/kg	
1	Банан	свежи	0,15	20,90	кисела
2	Боровинки черни	свежи	2,51	5,20	кисела
3	Вълчи ягоди	свежи	1,10	7,00	кисела

4	Грейпфрут	свежи	0,48	5,19	кисела
5	Грозде	свежи	0,75	19,80	кисела
6	Диня	свежи	0,12	2,10	кисела
7	Кайсии	свежи	1,40	3,20	кисела
8	Киви	свежи	2,94	2,60	кисела
9	Круши	свежи	0,18	1,80	кисела
10	Лимон	свежи	0,15	7,30	кисела
11	Малини	свежи	1,72	5,50	кисела
12	Нар	свежи	0,47	14,20	кисела
13	Нектарина	свежи	0,41	3,10	кисела
14	Портокали	свежи	0,38	10,60	кисела
15	Сини сливи	свежи	0,75	4,50	кисела
16	Трънки	свежи	0,73	3,50	кисела
17	Ябълки	свежи	0,20	2,60	кисела
	Зеленчуци		mg/kg	mg/kg	
1	Бамя	замразен	1,36	4,32	кисела
2	Броколи	замразен	1,06	11,70	кисела
3	Бяла ряпа	свежи	0,29	2,36	кисела
4	Бяло зеле	свежи	0,24	4,00	кисела
5	Грах	замразен	0,80	2,86	кисела
6	Домати	свежи	0,71	7,18	кисела
7	Зелен фасул	замразен	1,30	6,80	кисела
8	Зелени чушки	свежи	0,26	4,77	кисела
9	Краставици	свежи	0,36	2,50	кисела
10	Магданоз	замразен	55,10	65,15	кисела
11	Моркови	свежи	1,36	6,95	кисела
12	Патладжани	свежи	0,62	4,70	кисела
13	Праз	свежи	0,64	5,50	кисела
14	Пшенично нишесте	сухо	1,23	4,32	кисела
15	Ръж	печена	3,50	72,40	
16	Спанак	замразен	18,70	43,10	кисела
17	Тиквички	свежи	0,25	10,00	кисела
18	Царевица	замразен	0,40	7,93	кисела
19	Червен лук	свежи	0,38	5,34	кисела
20	Червени чушки	замразен	0,55	5,11	кисела
21	Червено зеле	свежи	0,26	4,30	кисела
22	Червено цвекло	свежи	0,43	4,50	кисела
	Гъби		mg/kg	mg/kg	
1	Манатарка	замразен	6,06	15,76	кисела
2	Печурка	свежи	2,28	7,34	кисела
3	Челядинка	замразен	20,85	24,16	кисела
	Ядки		mg/kg	mg/kg	
1	Бадем	сурови	1,25	23,30	кисела
2	Кашу	сурови	0,25	47,70	кисела
3	Лешник	сурови	1,11	22,30	кисела
4	Орехи	сурови	1,40	12,40	кисела

5	Слънчоглед гол	сурови	1,70	23,70	кисела
6	Стафиди	сурови	5,31	16,80	кисела
7	Фъстъци белени	сурови	2,00	12,90	кисела
	Подправки		mg/kg	mg/kg	
1	Ванилия	въздушно сухи	11,60	22,00	кисела
2	Канела	въздушно сухи	239,40	413,60	кисела
3	Карамфил	въздушно сухи	71,40	78,40	кисела
4	Ким	въздушно сухи	108,70	151,00	кисела
5	Кокосови стърготини	въздушно сухи	1,71	31,58	кисела
6	Розмарин	въздушно сухи	241,30	445,00	кисела
7	Сусам	въздушно сухи	4,23	64,90	кисела
8	Черен пипер	въздушно сухи	62,80	60,90	кисела
	Чай (билков)		mg/l	mg/l	
1	Алпинист	въздушно сухи	0,35	0,09	воден извлек
2	Босилек	въздушно сухи	0,21	0,25	воден извлек
3	Глог	въздушно сухи	0,03	0,08	воден извлек
4	Джоджен	въздушно сухи	0,07	0,11	воден извлек
5	Лайка	въздушно сухи	0,06	0,13	воден извлек
6	Маточина	въздушно сухи	0,06	0,22	воден извлек
7	Мащерка	въздушно сухи	0,14	0,12	воден извлек
8	Риган	въздушно сухи	0,11	0,12	воден извлек
9	Черен чай	въздушно сухи	8,89	0,12	воден извлек
10	Шипка	въздушно сухи	0,01	0,04	воден извлек

От посочените резултати в таблицата се вижда, че с най-висока концентрация на алуминий от плодовете е кивито (2.94 мг/кг), следвано от червените боровинки (2.51 мг/кг) и малините 1.72 мг/кг). За всички останали плодове концентрацията на алуминий е под 1 мг/кг. Няма никаква корелация между концентрацията на алуминий и концентрацията на желязо. Най-висока е концентрацията на желязо в бананите (21 мг/кг), следвани от гроздето (20 мг/кг), нарочето (14 мг/кг) и портокалите (10 мг/кг). Най-бедни на желязо са крушите(1.8 мг/кг) и динята 2.1 мг/кг).

Сред зеленчуците шампион по съдържанието на алуминий е магданоза (55 мг/кг), следван от спанака с 19 мг/кг. Средната стойност на алуминия в анализираниите от нас зеленчуци е 4 мг/кг, която е с около 4 пъти по-голяма от тази при плодовете. И тук не може да става и дума за корелация между съдържанията на алуминий и желязо, но магданоза и спанака и при желязото са на първите две места. Единствено при гъбите концентрациите на алуминий са пропорционални с тези на желязо, като цяло гъбите са средно богати по отношение съдържанието на алуминий . За изследваните от нас 3 вида гъби средната му стойност е около 10 мг/кг. Съотношението желязо/алуминий за плодове, зеленчуци и гъби е както следва: 7 ; 3 и 1.5 пъти. Което означава, че ако желаем да приемаме повече желязо, като същевременно ограничаваме достъпа на алуминий най-подходяща за целта е консумацията на плодове. 140 е съотношението желязо/алуминий при бананите, докато при гъбите челядинка то е само 1.1.

Ядките са препоръчвана храна от много диетолози. Те не съдържат и много алуминий, средната му стойност е сравнима с тази при плодовете. Много добро, приблизително около 20 е средното съотношение желязо и алуминий в изследваните от нас ядки.

Чаят се сочи в литературата като напитка съдържаща големи количества алуминий. Това важи най-вече за цейлонски, зелен чай, черен чай и др. Напитката, представляваща воден извлек от риган, мащерка, мента, кантарион и др. или смес от тях в България е известна под името билков чай. Концентрацията на алуминий в тази напитка е доста под 1 милиграм на литър, но в черният чай тя е около 9 милиграма на литър.

Концентрация на алуминий в някои пакетирани хранителни продукти от търговската мрежа

Адаптирани млека:

- Friso from 1-3 years; Produced in Holland
пълноценно мляко на прах за малки деца
опаковка – метална кутия
съдържание на алуминий в мг/кг сух продукт – 2.10 mg/l
съдържание на алуминий в продукта за консумация - 0.380 mg/l
- Frisomel from 6-12 months; Produced in Holland
частично адаптирано мляко на прах за бебета
опаковка – метална кутия
съдържание на алуминий в мг/кг сух продукт – 3.90 mg/kg
съдържание на алуминий в продукта за консумация - 0.650 mg/l
- Frisovom from 0-6 months; Produced in Holland
специално адаптирано мляко на прах за бебета с повръщане
опаковка – метална кутия
съдържание на алуминий в мг/кг сух продукт – 2.30 mg/kg
съдържание на алуминий в продукта за консумация - 0.330 mg/l

Сухи супи:

- Пилешка супа с фиде
Maggi – производител Nestle Slovensko
опаковка– плик с алуминиево фолио
съдържание на алуминий в мг/кг сух продукт – 5.73 mg/kg
съдържание на алуминий в продукта за консумация - 0.340mg/l
- Доматена супа с фиде
Maggi – производител Nestle Slovensko
опаковка– плик с алуминиево фолио
съдържание на алуминий в мг/кг сух продукт – 10.64 mg/kg
съдържание на алуминий в продукта за консумация - 1.115mg/l
- Гъбена супа
Maggi – производител Nestle Slovensko
опаковка– плик с алуминиево фолио
съдържание на алуминий в мг/кг сух продукт – 6.38 mg/kg
съдържание на алуминий в продукта за консумация - 0.456 mg/l

Топено сирене:

- Съдържанието на алуминий в различните видове сирена е от 0.4 до 19 mg/kg
- Натурално топено сирене “Роса”
произведено по поръчка на ФАМА АД от “Млекама” CZ
опаковка картонена кутия съдържаща 8 парченца сирене опаковано във фолио нето тегло 140 гр. общо
съдържание на алуминий в продукта за консумация – 7.61mg/kg

Пудинг на прах:

- Пудинг на прах с аромат на ягода
производител : Dr. Oetker, Romania
опаковка хартиено фолио
нето тегло 40 гр.
разреждане преди консумация – 12.5 пъти
съдържание на алуминий в мг/кг сух продукт – 3.77 mg/kg
съдържание на алуминий в продукта за консумация - 0.301 mg/l
- Пудинг на прах с карамел
производител : Dr. Oetker, Romania
опаковка хартиено фолио
нето тегло 40 гр.
разреждане преди консумация – 12.5 пъти
съдържание на алуминий в мг/кг сух продукт – 7.00 mg/kg
съдържание на алуминий в продукта за консумация - 0.560 mg/l

Кафе и какао на прах:

- Мляно кафе CLEVER
производител : СПЕТЕМА КАФЕ ООД по поръчка на БИЛЛА
опаковка фолио съдържащо алуминий
нето тегло 100 гр.
разреждане преди консумация – 10 пъти
съдържание на алуминий в мг/кг сух продукт – 13.47 mg/kg
съдържание на алуминий в продукта за консумация – 1.35 mg/l
- Какао на прах
производител : Dr. Oetker, Romania
опаковка фолио съдържащо алуминий
нето тегло 50 гр.
разреждане преди консумация – 10 пъти
съдържание на алуминий в мг/кг сух продукт – 51.47 mg/kg
съдържание на алуминий в продукта за консумация – 5.15 mg/l

Плодови сокове и нектари:

- Нектар от банан 30 %
производител : ФЛОРИНА – БЪЛГАРИЯ АД
опаковка: ТЕТРА ПАК
нето тегло: 250 мл..
съдържание на алуминий – 0.82 mg/ l
- Протокал 100 % натурален сок
производител : Линк АД - България
опаковка: ТЕТРА ПАК
нето тегло: 250 мл..
съдържание на алуминий – 2.02 mg/ l
- Протокал 50 % натурален сок - Сарру
производител : КОКА-КОЛА ХЕЛЕНИК КЪМПАНИ БЪЛГАРИЯ АД
опаковка: ТЕТРА ПАК
нето тегло: 250 мл..
съдържание на алуминий в – 0.48 mg/ l
- Мултивитамин. Смесен плодов сок - bravo

производител : Rauch Fruchtsafte GmbH & Co, Austria
опаковка: ТЕТРА ПАК
нето тегло: 200 мл..
съдържание на алуминий – 1.66 mg/ l

Подправки:

- Готварска сол – йодирана трапезна
производител : Украйна нето тегло: 250 гр..
съдържание на алуминий– 0.01 mg/ kg
- Целина суха производител : БИОСЕТ ООД нето тегло: 10 гр..
съдържание на алуминий в – 268 mg/ kg
- Риган сух производител : БИОСЕТ ООД нето тегло: 10 гр..
съдържание на алуминий в – 152 mg/ kg
- Босилек сух производител : БИОСЕТ ООД нето тегло: 10 гр..
съдържание на алуминий в – 400 mg/ kg
- Къри производител : БИОСЕТ ООД нето тегло: 100 гр..
съдържание на алуминий в – 38 mg/ kg
- Трапезна сол производител : БИОСЕТ ООД нето тегло: 40 гр..
съдържание на алуминий – 142 mg/ kg
- Синап семе производител : БИОСЕТ ООД нето тегло: 10 гр..
съдържание на алуминий – 5.73 mg/ kg
- Кориандър производител : БИОСЕТ ООД нето тегло: 10 гр..
съдържание на алуминий– 13.1 mg/ kg

Напитки:

- Плодово мляко - ягода
производител : ЕЛ БИ Булгарикум ЕАД
опаковка: картон Пуре-Пак
нето тегло: 500 мл.
съдържание на алуминий – 2.70 mg/ ml
- Бира – каменица светло
производител : Каменица АД
опаковка: метална кутия
нето тегло: 330 мл
съдържание на алуминий – 0.12 mg/ ml
- Бира – каменица светло
производител : Каменица АД
опаковка: стъклена бутилка
нето тегло: 500 мл
съдържание на алуминий в– 0.05 mg/ ml
- Coca Cola
производител : Кока-Kola Bulgaria
опаковка: метална кутия
нето тегло: 330 мл
съдържание на алуминий– 0.51 mg/ ml
- Coca Cola
производител : Кока-Kola Bulgaria
опаковка: пластмасова бутилка
нето тегло: 500 мл
съдържание на алуминий– 0.01 mg/ ml

- ICE TEA Pfanner
 производител : Hermann Pfanner Ges. m. b. H. , Austria
 опаковка: метална кутия
 нето тегло: 330 мл
 съдържание на алуминий – 1.92 mg/ ml
- Вино – червено “MERLOT” Sophia
 производител : СИС Индустриис Карнобат
 опаковка: стъклена бутилка
 нето тегло: 750 мл
 съдържание на алуминий – 0.90 mg/ ml
- Вино – бяло “MUSKAT” Sophia
 производител : СИС Индустриис Карнобат
 опаковка: стъклена бутилка
 нето тегло: 750 мл
 съдържание на алуминий – 0.85 mg/ ml
- Oasis – мандарина пунш
 производител : Комфорт 2000
 опаковка: пластмасова бутилка
 нето тегло: 3000 мл
 съдържание на алуминий – 0.36 mg/ ml
- Oasis – банан пунш
 производител : Комфорт 2000
 опаковка: пластмасова бутилка
 нето тегло: 3000 мл
 съдържание на алуминий – 0.18 mg/ ml
- Лимонада - класик
 производител : Комфорт 2000
 опаковка: пластмасова бутилка
 нето тегло: 2000 мл
 съдържание на алуминий – 0.02 mg/ ml

Пюрета:

- Лютеница – класик Перущица
 производител : Идеал Продукт ООД
 опаковка: стъклен буркан
 нето тегло: 314 мл
 съдържание на алуминий – 2.02 mg/ kg
- Пиперково пюре
 производител : КАЛИКОНС
 опаковка: стъклен буркан
 нето тегло: 700 гр.
 съдържание на алуминий – 5.67 mg/ kg
- Доматено пюре
 производител : РУБИКОН
 опаковка: стъклен буркан
 нето тегло: 720 гр.
 съдържание на алуминий – 3.88 mg/ kg

Анализът на многобройни бебешки храни сочат голямо разнообразие на алуминиевата концентрация. Тези концентрации са много по-високи отколкото в майчиното мляко. Тъй като кърмачетата поемат дневно около един литър адаптирано мляко, то дневната доза възлиза на около 0.5 мг алуминий . Според ФАО и СЗО дневният прием на алуминий в мг е от 2 до 6 за деца; от 6 до 14 за юноши и от 18 до 36 за възрастни. В България не се обръща внимание на алуминиевия проблем, както от медицинските заведения, така и от институциите, отговарящи за безопасност на хранителните продукти. В посочените по- долу анализи на коса и пот се вижда че концентрациите на алуминий превишават значително рефериранияте стойности. Това бе и причината да обърна по-голямо внимание на съдържанието на алуминий в различни хранителни продукти.

От направеният преглед за замърсяване на храните в публикации на редица автори може да се направи извода, че като цяло храните, предлагани на нашият пазар не съдържат наднормени количества тежки метали.

Литература:

- 1 ДВ, бр. 41 / 2009 г.
- 2 БДС EN ISO/IEC 17025
- 3 ДВ. Бр. 88 /2004г.
- 4 ДВ. бр. 39/1984г.
- 5 Г. Бежаров и колектив; Изследователски проект 153 от 1994 – ССА
- 6 К. Иванов, Г. Бежаров, В. Ангелова ; Analytical laboratory, 7(1),98, 28-31
- 7 Г. Бежаров, М. Какалова; “ Храни здраве дълголетие”; конференция; Смолян; 2002; 362-366
- 8 М. Какалова, Г. Бежаров, П. Параскова;” Храна и качество на живота”; конференция; Пловдив; 2000; 66- 70
- 9 Г. Бежаров и колектив; Изследователски проект 21 от 2007 – ССА
- 10 Г.Бежаров, М. Какалова, Научни трудове на СУ-Пловдив, т 8, 2006, 143-147
- 11 В. Ангелова, Г. Бежаров, К. Иванов,; Научни трудове на АУ-Пловдив, т. 17, кн. 2, 1979, 151-154

I I. 4. Замърсяване от материали и предмети контактуващи с храни

Тежките метали и други токсични елементи попадат в хранителната верига и от материалите контактуващи с храни. Тези метали могат да попаднат в нашата храна от опаковките, в които тя се съхранява, от технологичните линии в хранително-вкусовата промишленост, от кухненските съдове и прибори, които се използват за тяхната преработка и подготовка и не на последно място от метала, намиращ се в зъбите ни в резултат на тяхното лечение. Преминването на съставни части на материалите и предметите контактуващи с храни(МПКХ) се нарича миграция. Материалите и предметите, предназначени за контакт с храни трябва да са безопасни и да не пренасят свои съставни компоненти в храните в неприемливи количества. Взаимодействието между материалите и предметите контактуващи с храните, може да бъде дефинирано като химичен и/или физичен процес.

Миграцията става основен фактор в законодателството свързано със сигурността и качеството на храните.В България с наредби са въведени изискванията на ЕС за материали и предмети предназначени за контакт с храни – www.lex.bg. Това са: наредби 2 и 3 за предмети от пластмаса (ДВ бр.86/2008, ДВ бр. 83/2008), наредба 4 за

употребата на епоксидни деривати (ДВ бр. 42/2006) Наредба 3 е и за материали и предмети различни от пластмаса (фолио, керамика, еластомери или каучук (ДВ бр. 83/2008). Със закона за храните в България са осигурени условията за прилагане на регламент ЕО №1935/2004 , приложение 1 на този регламент съдържа 17 вида материали и предмети, предназначени за контакт с храни. За всеки от тях на национално ниво могат да бъдат приети специфични мерки и изисквания. Изискванията спрямо пластмаса, фолио и керамика са вече регламентирани на Европейско ниво. Освен на европейско ниво законодателството трябва да бъде въведено и на национално, като всяка държава членка има право да регламентира свои изисквания към МПКХ. Всъщност, много от страните нямат собствени специфични изисквания, много от тези държави изготвят своето национално законодателство на база законодателството на друга държава, в частност Американската Администрация за храни и лекарства (Food and Drug Administration) и Германският BgVV (Bundesinstitut für Gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin). При повечето законодателни системи металите се разглеждат като замърсители в храните, а не са обект на регламент от страна на МПКХ. Codex Alimentarius предоставя международно ръководство за максимално допустимите количества метали в храните, а от друга страна ЕО предлага упътване за металите и сплавите, които могат да бъдат използвани за производство на МПКХ (СоЕ 2001). Според този документ, металите или техни сплави, които могат да намерят приложение за производство на метални опаковки предназначени за храни са Fe, Sn, Al, Cr и Pb.

Желязо:

Желязото е основна съставна част от стоманата, която се използва както за производство на бяла ламарина, така и за хромирана стомана. Повърхността на стоманата винаги се покрива със слой от калай и/или защитно органично покритие. Желязото не се контролира от специфични регламенти, въпреки че експертите на комитета FAO/WHO за Хранителните добавки (JECFA) са регламентирали временен, максимален, приемлив дневен прием (PMTDI) 0.8 (mg/kg bw). Миграцията на Fe от металните опаковки е обект на мониторинг от индустрията на много европейски държави, както поради риска от замърсяване на храните, така и поради възможността за разяждането на желязото да доведе до корозия на материала и нарушаване целостта на опаковката. Съществуващите стандарти за класовете хранителни опаковки са ламарина (EN10333), и хромирана стомана (EN 10335).

Калай:

Калаено-покритите стомани (бялата ламарина) се използват широко за производство на хранителни опаковки. Нивата на калаеното покритие варира от 2.8 до 15.4 в зависимост от приложението. В повечето случаи опаковката се покрива с предпазно органично покритие както за сухи, така и за специфични течни храни. В случаите на контакт на храни с непокрита ламарина нивата на миграция на калай са фатални и поради тази причина в повечето страни са в сила разпоредби за пределно допустимите концентрации на калай в храните. В Европа Sn се обхваща от Регламент № 242/2004, където се регламентира пределно допустима концентрация на калай 200 mg/kg за храни в метални кутии, 100 mg/kg за безалкохолни напитки и 50 mg/kg за храни за кърмачета. Повечето страни извън ЕС използват лимитите поставени в Codex Alimentarius 250 mg/kg за храните в твърдо състояние и 150 mg/kg за течните храни, въпреки че в момента лимитите в Codex са под преразглеждане. Миграцията на калай се наблюдава само в случаи, където не е използван вътрешен защитен слой, въпреки че на практика, EU - лимитите няма да бъдат превишени по време на срока на съхранение на съответната

храна ако подходящи храни се опаковат според добрите производствени практики. Codex Alimentarius дава разпоредби за предотвратяване и контролиране на замърсяването с калай в консервните (Codex 2005).

Алуминий:

Алуминиевите кутии, капаци и шевове винаги се покриват със защитен органичен слой, който редуцира миграцията на елемента обикновено под 1 mg/kg. Алуминият като елемент за производство на опаковки за храни не се контролира от специфични разпоредби. Съществува ЕУ Директива 98/83/ЕС за качеството на водата, предназначена за консумация, в която е дадена стандартна стойност от 0.2 mg/kg, като компромис поради използването на Al соли за почистването и обезцветяването на водата за питейни цели. Това е лимит който представя добрите производствени практики и не бива да се възприема като лимит за сигурност. Стандартът, който регулира хранителните опаковки от алуминий е (EN 602).

Хром:

Хромът се използва в много малки количества, основно като пасивиращ покривен слой при калаените ламарини и в по-големи количества при хромираната ламарина, както и при обработка на алуминиеви повърхности. Процесът трябва да осигурява наличие само на CrO и Cr³⁺, но не и Cr⁴⁺ който е токсичен. В храните хрома не се регулира (Световната Здравна Организация е определила лимит за съдържанието на Cr в водата за питейни нужди от 0.025 mg/l).

Олово:

Оловото умишлено не се е използвало като МПКХ в продължение на години. Преди да навлязат масово в употреба трислойно заварените метални кутии, страничните шевове обикновено са се правили с оловен припой. На практика обаче не е възможно да се получи калай без замърсяване с олово, поради наличието му в рудите, от които се получава калай, така че FCM произведени от калай съдържат и следи от олово. Замърсяването на храните с олово е регламентирано в повечето европейски страни в граници от 0.02 до 0.1 mg/kg. Концентрацията на оловото в калаените покрития се контролира чрез наредба, която в миналото разрешава съдържание на олово в калая максимум 500 mg/kg. При тези нива на оловото на практика не се превишава пределно допустимата концентрация на елемента в храните, дори и в случаи на миграция от металните опаковки, но индустрията в Европа и Америка намаляват максимално разрешеното съдържание на олово в калаените покрития на 100 mg/kg /EN 10333/.

Съгласно наредба 3 количествата олово и кадмий, преминали от предметите от керамика, стъклокерамика и стъкло във/върху храните, не трябва да превишават следните граници на миграция:

1. група 1 - предмети (съдове), които не могат да бъдат напълнени,
- за олово 0,8 mg/dm² и за кадмий 0,07 mg/dm²;
2. група 2 - предмети (съдове), които могат да бъдат напълнени,
- за олово 4,0 mg/l и за кадмий 0,3 mg/l;
3. група 3 - предмети (съдове) за готвене; съдове за опаковане и съхранение на храни с вместимост, по-голяма от 3 литра
- за олово 1,5 mg/l и за кадмий 0,1 mg/l.

Както се вижда от посочените данни нормираните концентрации на олово и кадмий за съдове над 3 литра преминаващи в храната намираща се в тях е съответно 1.5 и 0.1 ppm,

а според наредба No 31 за максимално допустимите замърсители в храни те са съответно 15 и 2 пъти по-ниски за зеленчуци. За съдове под 3 литра разликите са съответно 40 и 6 пъти. Парадоксално но факт, ако си свариш боб в гювече или стъклена тенджерата, отговарящи на действащите нормативни документи е възможно да се натовариш със значително количество олово и кадмий, въпреки че боба е екологически чист. Ами ако използваш метален съд? Както вече бе споменато по-горе в една от анализирани лютеници концентрацията на олово бе 150 пъти по-висока от допустимата норма, това съм сигурен, че не се дължи нито на домати нито на чушките, а е в резултат на миграция на оловото от съда, в който е правена въпросната лютеница.

В България няма нормативни документи, които да регламентират миграцията на другите тежки метали от материали и предмети контактуващи с храни, да не говорим за алуминия, който все още намира приложение при изработката на много кухненски съдове, уреди и прибори.

Казаното по-горе ми позволява да твърдя, че един много вероятен фактор, водещ до интоксикация на човека по хранителната верига е именно миграцията на тежки метали от контактуващи с храните материали и предмети. На тази опасност не се обръща достатъчно и адекватно внимание. В настоящия етап контролът, който се осъществява върху суровините е значително по-голям от контрола върху съдове, имащи контакт с храни въпреки, че замърсяването, което тяхното използване предизвиква, в редица случаи надвишава с десетки пъти разрешената норма за суровините.

Кои са основно предметите влизащи в контакт с храните: опаковките; домашните съдове за термична обработка на храната (тави, тенджери, тигани, канчета, джезвета, кафеварки и т.н); домашни съдове за студена обработка на храната (миксери, пасатори, мелачки, хаванчета и др.); прибори (вилници, лъжици, ножове); индустриални съдове използвани в хранителната промишленост; металите от устната кухня.

Последната фаза при приемането на храната е нейната механична обработка в устата. А именно тук редица изследвания показват, че може да се погълне голямо количество живак и някои други токсични елементи. В редица книги и публикации за здравословен начин на живот се препоръчва избягването на амалгамата като пломба, а в някои страни тя е забранена.

Живакът по принцип е най-токсичният метал, на който ние често сме изложени и то по наше желание - той рутинно е поставян в устата ни като пломба. Живакът от амалгамната смес е причина или основен фактор в над 30 хронични състояния на здравето, включително всички автоимунни заболявания и това е документирано в 60000 клинични случаи на възстановяване или значително подобрение след замяна на амалгамните пломби. В друг документ, поддържащ това изявление се казва, че повечето автоимунни състояния, като Множествената склероза (МС), Лупус (SLE) и Тиреоидит са предизвикани предимно от живака в стоматологичната амалгама и замяната на стоматологичната амалгама води до излекуване или значително подобрение в болшинството от случаите. Също така, други стоматологични метали могат да предизвикат алергия и хипер-имунни проблеми, най-често причина за това е никела.

Вземайки под внимание казаното по-горе, ние предлагаме израза “от нивата до вилицата” да бъде заменен с израза “от нивата до устата”.

В наше изследване е определена миграцията на елементите Al, Fe, Cu, Zn, Mn, Cd и Pb от керамични съдове към симулантни разтвори и доматен сок. Осем керамични домакински съда троянска шарка, произволно избрани от търговската мрежа са тествани за целите на настоящото изследване:

- K1- керамичен гювеч с обем 7 литра
- K2- керамичен гювеч с обем 3 литра
- K3- керамичен гювеч с обем 2 литра
- K4- керамичен гювеч с обем 2 литра
- K5- керамичен гювеч с обем 0,7 литра
- K6- керамичен гювеч с обем 0.7 литра
- K7- керамичен гювеч с обем 0.5 литра
- K8- керамичен гювеч с обем 0.5 литра

В таблица 10 са показани концентрациите на елементите Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Pb и Al в 4% (v/v) разтвори на оцетна киселина съхранявани за 24 часа при температура $20^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ в керамични съдове от K1 до K7. Концентрациите са в mg/l. От посочените резултати се вижда, че най-голяма е концентрацията на олово в симулантния разтвор, съхраняван в съд K6 – 1.68 mg/l. Други елементи, които мигрират по-значително от съда в симулантния разтвор са цинка и алуминия. Присъствието на останалите изследвани елементи е пренебрежимо малко.

Таблица 10. Концентрации на елементите Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Pb и Al в 4% (v/v) разтвори на оцетна киселина, съхранявани в керамични съдове K1 - K8 в mg/l

	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7
Mn	0.002	0.100	0.002	0.030	0.002	0.155	0.004
Fe	0.010	0.025	0.018	0.040	0.020	0.050	0.045
Cu	0.008	0.012	0.012	0.006	0.010	0.013	0.010
Zn	0.25	0.32	0.29	0.26	0.35	0.39	0.39
Cd	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Pb	0.50	1.32	0.13	0.21	0.28	1.68	0.48
Al	0.03	0.21	0.02	0.04	0.04	0.34	0.15

В таблица 11 са посочени миграцията на елементите Zn, Pb и Al от керамични съдове K2, K5 и K6 в 4% (v/v) разтвори на оцетна киселина, съхранявани за 24 часа при температура 20°C . За трите керамични съда съответната контактна повърхност бе пресметната, с цел изразяване на миграцията за единица площ и единица обем/маса.

Таблица 11. Миграция на елементите Zn, Pb и Al в 4% (v/v) разтвори на оцетна киселина, съхранявани в керамични съдове K2, K5 и K6 в mg/dm²

Елементи	K2	K5	K6
Zn	0.041	0.170	0.100
Pb	0.17	0.13	0.45
Al	0.027	0.019	0.090

В таблица 12 са посочени концентрациите на елементите Zn, Cu, Al и Pb в mg/kg и mg/dm² суха маса домати сок, мигрирали от съдове K2, K5 и K6 след термична обработка за 45 min. при 150⁰ C. Концентрациите на определяните елементи в суровина домати сок са както следва:

✓	Al – 1.04 mg/l	Zn – 2.74 mg/l
✓	Cu – 4.06 mg/l	Pb – 0.16 mg/l

Таблица 12. Концентрации на елементите Zn, Cu, Al и Pb в mg/kg и mg/dm² суха маса домати сок, мигрирали от съдове K2, K5 и K6

	K2		K5		K6	
	mg/kg	mg/dm ²	mg/kg	mg/dm ²	mg/kg	mg/dm ²
Al	4.83	0.93	0.10	0.06	5.76	2.18
Cu	58.30	11.28	0.20	0.11	0.20	0.08
Zn	35.70	6.90	2.30	1.26	28.40	10.75
Pb	9.90	1.91	3.50	1.92	11.8	4.47

Определен е процентният принос към крайния продукт на концентрациите за всеки от елементите, от доматиения сок и от съдовете. Резултатите са посочени в таблица 13.

Таблица 13. Процентен принос към крайния продукт.

	K2		K5		K6	
	Продукт	Съд	Продукт	Съд	Продукт	Съд
Al	70%	30%	99%	1%	67%	33%
Cu	46%	54%	99%	1%	99%	1%
Zn	47%	53%	92%	8%	52%	48%
Pb	17%	83%	37%	63%	15%	85%

От получените данни се вижда, че за трите изследвани керамични съдове процентното съдържание, дължащо се на миграцията на олово от тях е над 60%. За останалите елементи процентното съдържание, дължащо се на миграцията от съдовете е до два пъти по-малко или съизмеримо с това от доматиения сок, а в три от случаите е стократно по-малко.

Направените изследвания ни позволяват да направим следните изводи:

1. Анализите, направени на произволно избраните троянски керамични съдове показват, че те отговарят на изискванията на наредба № 3 по отношение съдържанието на олово и кадмий;
2. При използването на керамични гювечета в домакинството, основното замърсяване на крайния продукт с олово, се дължи на неговата миграция при термична обработка;
3. Концентрацията на олово в доматиеният сок след термична обработка в керамични съдове надвишава значително нормата съгласно наредба № 31.

В друго наше изследване е определена миграцията на метални йони от няколко произволно избрани домакински прибори в хранителни симулант. Проследена е миграцията на някои метали от домакински съдове във водни разтвори с различно рН при термична обработка. Проследена е и промяната на тяхната концентрация при престой в съдовете до 24 часа при температура 20⁰C. Определени са концентрациите на

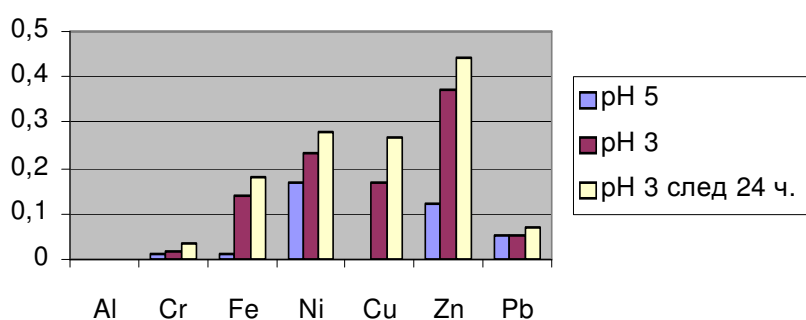
Al, Cu, Zn, Fe, Pb, Cr и Ni. Предмет на анализ са водни разтвори с рН 5 и рН 3, подложени на термична обработка в следните най-често употребявани в домакинството съдове: глинени гювеч, тави, тенджери, тигани и канчета от различни метални сплави и с различно покритие. Получените резултати показват, че разработеният метод и предлаганата аналитична методика могат успешно да се прилагат при тестови изпитвания на метални съдове за подготовка на храни.

Съдовете, подложени на това изследване са случайно избрани от предлаганите в търговската мрежа на страната.

- тефлонов тиган – MW 1
- метално канче – MW 2
- джезве – MW 3
- метална тенджера – MW 4
- тиган – MW 5
- гювеч – MW 6
- тава – MW 7

Получените резултати при анализа на седемте избрани домакински прибори подложени на термична обработка под въздействието на избраните моделни разтвори са представени графически на фигури 4, 5, 6, 7, 8 и 9 изразени в концентрационни единици $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ за определяните елементи. От получените резултати ясно се вижда, че при прибор MW1, избраните симуланти и съответните технологични условия, миграцията на изследваните елементи е незначителна и не се променя. За всички останали домакински прибори резултатите показват увеличаване на концентрациите на изследваните елементи т.е. най-висока миграция при термична обработка с моделен разтвор с рН 3 и след престой от 24 часа при 20⁰ С.

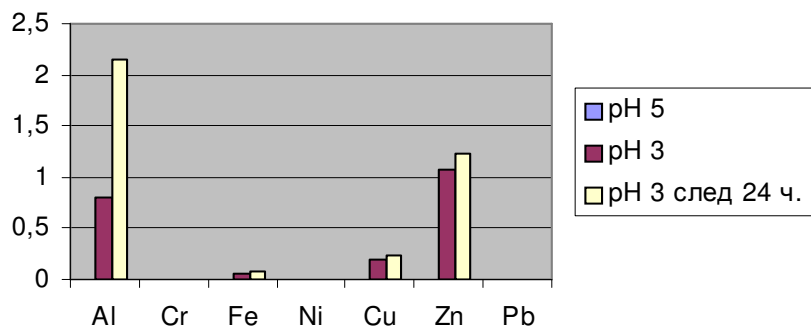
От фигура 4 ясно се откроява липсата на миграция на Al в оцетните извлеци от прибор MW 2, а в същото време високи стойности за миграция на Zn, които варират съответно от 0.12 до 0.44 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$. Миграцията на елементите Fe, Ni и Cu варират от 0.014 до 0.18 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$, 0.17 до 0.28 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ и 0.015 до 0.27 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$. За елемента Cr концентрацията нараства от 0.012 до 0.033 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$, а за Pb от 0.051 до 0.072 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$.



Фиг. 4. Миграция на изследваните елементи след термична обработка в прибор MW 2

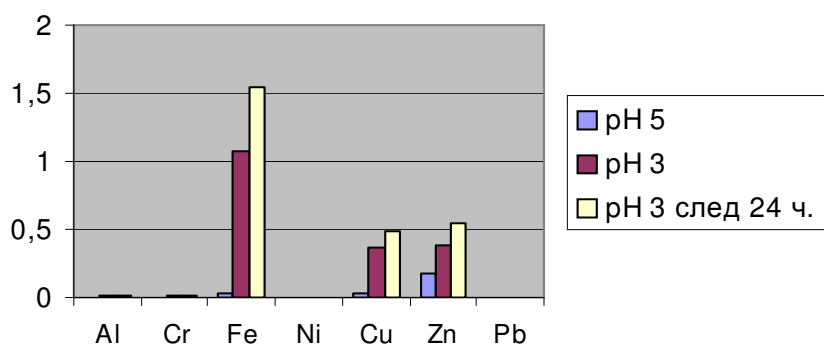
Тестовите, проведени на прибор MW3, показват най-голяма миграция на Al в интервал от 0.004 до 2.14 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ и липса на такава при Cr, Ni и Pb. Миграцията за останалите елементи е от 0.015 до 1.23 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ за Zn, 0.015 до 0.23 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ за Cu и 0.005 до 0.07 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ за Fe.

Фигура 6 графически изразява миграцията в прибор MW 4, като най-високи са стойностите за Fe в интервала от 0.03 до 1.54 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$, Zn от 0.17 до 0.55 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ и Cu от 0.025 до 0.48 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$. Стойностите получени за миграцията на останалите елементи са пренебрежимо малки и не могат да бъдат използвани като представителни резултати.

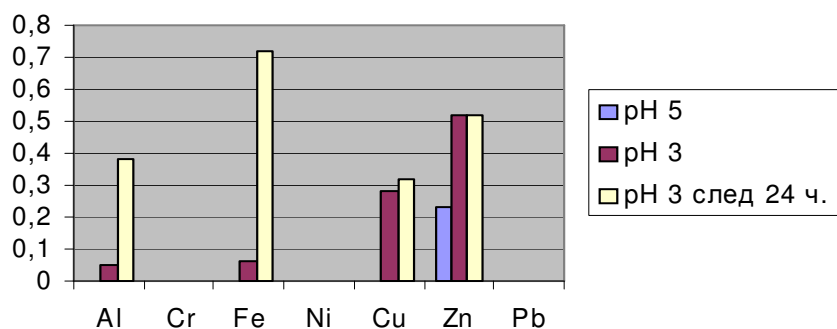


Фиг. 5. Миграция на изследваните елементи след термична обработка в прибор MW 3

Анализите проведени на прибори MW5 и MW7 показват високи стойности на миграция за елементите Zn, Cu и Fe, който достигат съответно до $0.72 \mu\text{g}/\text{dm}^2$, $0.32 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ и $0.52 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ (MW5); $0.31 \mu\text{g}/\text{dm}^2$, $0.45 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ и $0.17 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ (MW7). За прибор MW5 не се наблюдава миграция на елементите Cr, Ni и Pb, а при MW7 за Ni.

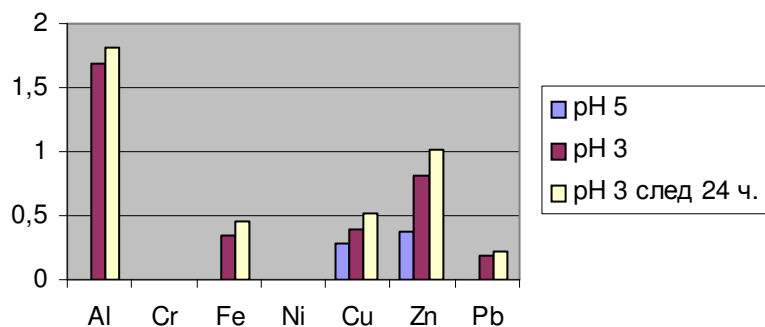


Фиг. 6. Миграция на изследваните елементи след термична обработка в прибор MW 4



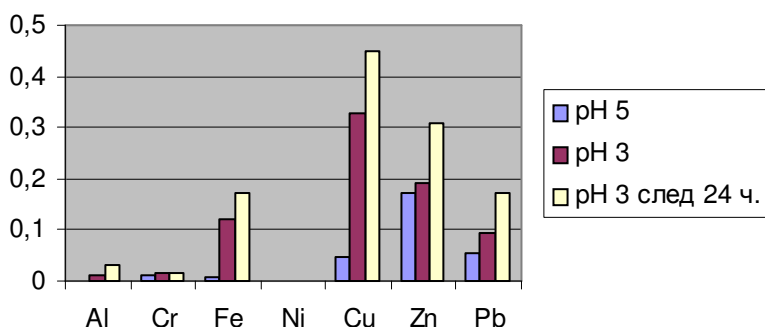
Фиг. 7. Миграция на изследваните елементи след термична обработка в прибор MW 5

Миграцията на Al в прибор MW5 достига до $0.38 \mu\text{g}/\text{dm}^2$, докато при MW7 е до $0.03 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ за сметка на Pb, което достига до $0.17 \mu\text{g}/\text{dm}^2$.



Фиг. 8. Миграция на изследваните елементи след термична обработка в прибор MW 6

Миграцията, наблюдавана за прибор MW6 е най-висока за Al – 1.82 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$, Zn – 1.02 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$, Cu – 0.51 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ и Fe – 0.46 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$. За Pb миграцията достига максимални стойности, сравнено с всеки от изследваните прибори (0.19 - 0.22 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$). Не се наблюдава миграция на елементите Cr и Ni.



Фиг. 9. Миграция на изследваните елементи след термична обработка в прибор MW 7

Разработеният метод би могъл успешно да се прилага за тестване и нормиране на метални съдове за подготовка на храни.

Сребърната амалгама е все още широко използвано obtуровъчно средство при дъвкателни зъби. Причини за това са относително ниската цена, манипулативните й качества и добрата адаптация към кавитета, която с времето се подобрява. Целта на изследването е да се проследи миграцията на живак, мед, цинк и сребро от зъболекарска амалгама в някои напитки и разтвори в първите дни след втвърдяването й. Използвани са следните разтвори и напитки:

- 17 % разтвор на ЕДТА (MD-Cleanser – Meta Biomed Co)- предназначен за промивка на коренови канали при ендодонтско лечение;
- Физиологичен разтвор (Natrii chloridum 0,9%- Balkanpharma);
- Двойно дестилирана вода;
- Оцетна киселина -4%;
- Газирана напитка Coca Cola Light;
- Газирана напитка Sprite
- Червено вино- Мавруд (Асеновград)

В таблици 14 са посочени концентрациите (mg/l) на елементите Cu, Zn, Ag и Hg в двойно дестилирана вода, 17% p-p на EDTA, 0.9% p-p на натриев хлорид, , 4% p-p на оцетна киселина, Sprite, Coca-Cola Light и червено вино Мавруд след 24 часов престой в тях на амалгамените тела.

Таблица 14. Съдържание на определяните елементи в mg/l след първоначален престой от 24 часа в различни разтвори и напитки, n=10

Разтвор	Cu	Zn	Ag	Hg
	X ± Sx	X ± Sx	X ± Sx	X ± Sx
Дестилирана вода	< 0.003	0.25±0.02	< 0.003	0.13±0.03
17% EDTA	< 0.003	1.20±0.04	< 0.003	0.17±0.04
0.9% NaCl	< 0.003	0.24±0.02	< 0.003	0.12±0.04
4% CH ₃ COOH	0.010±0.004	1.25±0.03	< 0.003	0.10±0.02
Sprite	< 0.003	1.48±0.05	< 0.003	0.15±0.04
Coca-Cola Light	0.026±0.007	4.15±0.05	0.029±0.004	0.18±0.05
Red wine-Mavrud	< 0.003	1.72±0.02	0.040±0.006	0.10±0.02

Експозицията на организма към тези метални йони, в частност живак, крие потенциален риск за увреждане на здравето.

1. Hotchkiss J. H., Ed.; The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995, p. 3-11)
2. Katan, L.L., Ed.; Katan, L.L. Shapman & Hall, London, 1996, p. 11-26;
3. Chatwin, P. C., Ed.; Katan, L.L. Shapman & Hall, London, 1996, p. 26-50;
4. Crosby, N. T., Applied Science Publishers Ltd, London, UK,1981, p. 106-122.;
5. Briston, J. H. and Katan, L. L., Food Trade Press, London, 1974, p. 129-179.
6. http://www.bap-bg.org/img/promo_files_promo_mats_17_77.pdf;
7. http://www.org-bg.net/docs/nar3_2007.pdf
8. <http://www.flcv.com/damspr3.html>
9. <http://www.flcv.com/damspr12.html>
10. Какалова М., Милчева Н., Бежаров Г. – Екология и Бъдеще, том IV, No 2 –3, стр. 22- 25, 2005
11. Какалова М., Бежаров Г. - Научни трудове на ПУ”Паисий Хилендарски”; Том 33, кн. 5 , химия, стр.11-15, 2005
12. Какалова М., Стаматова И., Бежаров Г., Владимиров С.; Дентална Медицина кн.1.,2008, стр. 30-34

III. Неклинични методи за определяне степента на интоксикация на човека с тежки метали.

Токсичните метали не са лесни за откриване. Те подават дълбоко в тъканите и органите. Най-често срещаните методи за откриване включват анализ на косата, кръв, урината и изпражнения. Кръвните изследвания са от полза при острата интоксикация, когато в резултат на поемане на храни, напитки или вдишване на въздух, замърсени с тежки метали се прави спешно изследване. Проблемът е, че токсичните метали се емитират бързо от кръвта и се съхранява в тъканите. Така че, кръвните тестове трябва да се правят веднага след експозиция в рамките на дни или седмици по-късно те няма да дават точни резултати. Тестове за урината и изпражненията се използват широко в холистичната медицина. При тях на пациента се дават хелатори на тежки метали (EDTA, DMPS или други медикаменти). След което се събират проби от 24-часова

урина или изпражнения, в които се определя какво ще се отдели от тялото. Повечето хелатообразуващи агенти само циркулират в кръвта, така че липсват част от металите, които са депонирани в различни тъкани и органи.

На настоящия етап изследването на коса е едно средство за поставяне на диагнози, което трябва да бъде съчетано с конвенционалните изследвания, намерили своето място в клиничната практика. Това не означава, че този метод трябва да бъде отричан. Необходимо е да се извършат много научни изследвания, да се стандартизират и унифицират използваните методи за анализ, да се установят съществуват ли корелационни връзки с утвърдените вече методи включително и чрез биопсия, да бъдат направени и съответните клинични изпитвания, както и да се съберат необходимите представителни бази от данни. Тоест, това е метод с потенциални възможности за приложение в медицината. Определяне съдържанието на азот и въглерод в коса може да помогне лекарите да диагностицират хранителни разстройства. Изследователите от Brigham Young University в Юта са открили различия в съдържанието на азот и въглерод в коси на жени с нарушен хранителен режим спрямо такива без такъв проблем. Те са установили, че чрез внимателен анализ на статистически данни са в състояние да дадат с 80% точна прогноза дали едно лице е с анорексия или булимия, двете най-често срещаните хранителни разстройства.

Усилията на нашия колектив ще бъдат насочени на първо време за валидиране на аналитичен метод за едновременно определяне концентрацията на 25-30 минерали, микроелементи и токсични метали в коса чрез използване на съвременна аналитична техника.

Кой са основните предимства на тестове на коса:

- Събирането на проба от коса за анализ е много проста и абсолютно безболезнена не-инвазивна, процедура нужно е само да подстрижете няколко косата с ножица от тилната си част;
- При растежа на косата, нови протеини се добавят към основата на всеки косъм и се натрупват над косменият фоликул. По този начин в косата се записват конкретни събития от живота, свързани с хранителни навици, употреба на цигари и наркотици, околна среда, интоксикация с тежки метали и т.н. Както казва д-р Kent Hatch от Brigham Young University в Юта, косата е като “магнитофон” или “дневник”, в който се записват ден след ден описаните в предното изречение събития - за разлика от кръвните тестове, които могат да бъдат сравнени с “моментна снимка”. Или с други думи, тестовете на кръв и урина са снимки, а теста на коса е клип.
- Анализът на коса е най-надеждният метод за измерване концентрацията на минерали, микроелементи, токсични метали и витамини;
- Тъй като косата расте бавно, резултатите от теста дават значително по-пълна информация в сравнение с изследванията на кръв и урина, които могат да показват само моментното състояние в деня на взимане на пробата.
- Косата е втората най-метаболично активна тъкан в тялото. Тъканта на косата зависи от кръвта, потта, околната среда, генетиката, хормоните и ензимите за даден индивид.
- Косата отразява това, което се случва вътре в клетките, а кръвният тест показва какво се случва извън клетката и отпадъчните материали се изхвърлят. Косата дава информация за това, какво се съхранява в тялото. Например, ако е с високо съдържание на живак в косата, високи концентрация от него ще бъдат открити в органи като бъбреците и черния дроб.

- Анализът на коса дава пълна картина на здравната история на човека. Този тест може да покаже витаминен и минерален състав, както и съдържанието на тежки метали, наблюдавани в продължение на дълъг период от време.
- Косата на хората, както и вълната и козината на животните могат да се използват за биомониторинг на тежки метали (Pb, Cd, As, Hg) съгласно доклад от 1980 на Environmental Protection Agency в САЩ .
- Косата се използва в съдебната токсикология, тогава когато кръвта и урината вече не са носители на информация за настъпило преди дълъг период от време събитие. (Чрез анализ на коса е било установено че Наполеон е отровен с арсен)
- Анализът на коса може да предостави информация в дългосрочен план, относно лекарствената експозиция в дадено лице.

Референтните стойности за съдържанието на микро- и макроелементи (mg/kg) в коса според доктор Janet Starr Hull са дадени в таблица 15.

Таблица 15. Референтни стойности в ppp (mg/kg) на 36 макро и микро елемента в коса

елемент	реф. област	елемент	реф. област	елемент	реф. област
Al	< 7.0	Ti	< 1.0	J	0.25- 1.3
Sb	< 0.07	Ca	200-750	Li	0.007-0.023
As	< 0.08	Mg	25-75	P	160-250
Be	< 0.02	Na	12-90	Se	0.95-1.7
Bi	< 0.06	K	9-40	Sr	0.3-3.5
Cd	< 0.15	Cu	10-28	S	44500-52000
Pb	< 2.00	Zn	130-200	Ba	0.16-1.6
Hg	< 1.1	Mn	0.15- 0.65	Co	0.013-0.035
U	< 0.06	Cr	0.2- 0.4	Fe	5.4-13
Ni	< 0.40	V	0.02- 0.07	Ge	0.045-0.065
Ag	< 0.12	Mo	0.03- 0.07	R	0.011-0.12
Sn	< 0.30	B	0.40- 3.0	Zr	0.02-0.44

Същата авторка дава и диапазона на най благоприятните отношения между концентрациите някои от елементи. Тези отношения са дадени в таблица 16.

Таблица 16. Препоръчителни съотношения на концентрациите на елементите Ca, Mg, P, Na, K, Zn, Cu и Cd в коса.

елементи	Препоръчителна стойност
Ca/Mg	4- 30
Ca/P	0.8- 8
Na/K	0.5- 10
Zn/Cu	4- 20
Zn/Cd	> 800

Естествено, тестовете на коса и тяхното приложение имат и много противници, един от тях е д-р Stephen Barrett. Според него анализът на коса не е надежден метод за оценка на хранителния статус на лицата, защото състоянието на здравето на тялото не може да

бъде **изцяло** свързана с физическия и химическия състояние на косата. Тук той е прав, но няма има едно самостоятелно стандартизирано клинично или с помощта на съвременна апаратура изследване, което **изцяло** да ни даде информация за здравият ни статус ?

Втори негов аргумент е, че лабораториите за анализ на коса нямат референтни материали и при подготовката и анализа на пробите може да бъде допусната грешка. Грешки могат да бъдат допуснати при всички видове анализи. Необходимо е да се валидира методика за определяне на елементи в коса и ако тя се спазва, грешките ще бъдат избегнати. Чрез между лабораторни анализи не е проблем да бъдат направени и референтни материали. Съвременната аналитична апаратура позволява едновременен анализ на десетки химически елемента с необходимата точност и чувствителност

Според него минералният състав на косата може да бъде повлияно от третирането и с различни вещества, като например шампоани, белина и бои за коса. Нима при кръвните проби няма влияние, защо е необходимо сутрин рано на гладно да даваме кръв за анализ? По същият начин проба от коса може да се вземе след изкъпване и преди третиране с козметични препарати, нещо повече след взимането и тя може допълнително да се измие с дестилирана вода преди да се анализира.

Не са сериозни и становището на противниците на теста с коса, че резултатите зависят от демографски параметри, пол, възраст и др. В стандартизирани клинични методи за изпитване се посочват различни референтни стойности за мъже, жени и деца. Колкото до зависимостта от географските параметри, това е предимство, а не недостатък защото не трябва да се очаква, че интоксикацията на хора, живеещи в индустриално замърсени райони и големи градове ще бъде еднаква с тези на живеещи в екологично чисти райони.

Аргументирано е становището, че за повечето елементи не е установена връзка между нивото в косата и други известни показатели за хранителния статус. **Възможно** е в косата концентрацията на даден елемент да бъде висока, въпреки че съществува дефицит в организма. Но това не означава, че такава връзка не съществува за други елементи. Трябва да бъдат направени изследвания и да се определи има или няма корелационна зависимост при изследването на различни проби от кръв, урина, биопсия и др. с тези от коса. Разбира се, че е възможно за някои елементи да има, а за други да няма. Косата има пряк контакт със заобикалящата ни среда и е нормално да има разлика между концентрациите на някои елементи, определяни в тъкани и органи на човешкото тяло, които нямат такъв контакт.

Различни лаборатории занимаващи се с анализ на коса дават различни референтни стойности за един и същ параметър. Тези стойности е добре да бъдат унифицирани и приети от всички. Що се отнася до тяхната количествена стойност тя би могла да се променя с времето, както това се случва и при някои параметри, определяни примерно в кръвни проби.

Спорът за и против тестовете, свързани с анализ на коса датират повече от 50 години. Засега привържениците на консервативната класическата медицина имат превес в този спор и не използват в своята практика резултатите, получени при анализ на коси.

През последните години в аналитичната химия се използват методи, позволяващи едновременно определяне на десетки химически елементи с необходимата точност и то

в много по сложни матрици от тази на косата. Два от тези методи са ICP-OES и ICP – MS. Тези методи имат ниски граници на количествено определяне, което позволява успешно да намерят приложение при анализ на коси. Метода на AAS има ограничено приложение. При този вид анализи с AAS-метода могат да бъдат определяни последователно концентрациите на някои от търсените елементи в коса. Неговото прилагане изисква и голямо количество проба, което го прави трудно приложим за многоелементен анализ на коси.

Според мен, тестовете с коса трябва да бъдат стандартизирани като методи за клинични изпитвания. Те разбира се, няма да са панацея в диагностицирането, но заедно с другите широко използвани вече в медицинската практика ще помогнат на лекарите в тяхната дейност.

Ние анализирахме косите на 25 пробанти за съдържанието на 13 химически елемента. Длъжен съм да направя уточнението, че използваната аналитична методика не е валидирана и е възможно да са допуснати грешки. Валидирането на една методика е свързано със значителни финансови разходи, които на настоящия етап не е възможно да си позволим. Непосредствена задача на колектива ни е да извършим всички необходими процедури за да бъде валидирана методиката и по този начин да направим една малка крачка, която да позволи тестовете на коса да бъдат приети като метод за клинични изпитвания.

Резултатите от анализите на коса са посочени в таблица 17 .

Таблица 17. Концентрации на изследваните елементи в mg/kg във въздушно суха коса.

Пол	Год	Местожив.	Mg	Al	P	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb
Ж	2	София	100	42	150	320	0,4	18	<0,8	13	86	<0.05	<0.03	<0.1	2.4
Ж	2	София	8	49	175	233	0,2	15	<0,8	13	210	<0.05	<0.03	<0.1	0.8
Ж	5	София	240	80	155	1278	0,6	25	<0,8	105	108	<0.05	<0.03	<0.1	3.1
Ж	6	София	108	40	180	660	0,4	17	<0,8	20	180	<0.05	<0.03	<0.1	0.5
Ж	25	Киев	100	103	170	3700	2,3	35	2,7	23	230	<0.05	0.21	<0.1	2.2
Ж	34	София	90	20	180	3140	0,8	10	<0,8	17	360	<0.05	<0.03	<0.1	0.6
Ж	35	Михал.	108	28	200	2500	0,3	12	<0,8	17	580	<0.05	<0.03	<0.1	0.5
Ж	36	София	88	50	191	710	0,4	13	<0,8	17	167	<0.05	<0.03	<0.1	2.4
Ж	37	София	90	50	160	3100	1,4	20	1,6	36	180	<0.05	<0.03	<0.1	0.7
Ж	38	Пловдив	85	10	183	1713	0,6	10	1,3	90	607	<0.05	<0.03	<0.1	0,6
Ж	50	Киев	107	40	237	3900	2,5	30	3,0	23	200	<0.05	0.05	<0.1	3.0
Ж	53	Пловдив	130	58	190	3230	0,5	17	<0,8	30	161	<0.05	0,07	<0.1	2,7
Ж	56	Пловдив	87	18	285	3146	1,0	14	<0,8	20	230	<0.05	<0.03	<0.1	0,87
Ж	56	Пловдив	52	22	198	1030	0,6	11	<0,8	54	137	<0.05	0.13	<0.1	4.1
Ж	68	Пловдив	85	19	188	1106	0,6	15	2,6	11	174	<0.05	<0.03	<0.1	1,3
М	2	Пловдив	29	39	149	425	0,8	14	<0,8	11	55	<0.05	<0.03	<0.1	2,7
М	7	София	60	41	165	150	0,2	12	<0,8	12	165	<0.05	<0.03	<0.1	0.9
М	7	Пловдив	27	51	227	513	0,5	20	<0,8	14	36	<0.05	0,14	<0.1	2,9
М	45	Пловдив	27	54	246	481	0,7	31	<0,8	17	206	<0.05	0,20	<0.1	3,9
М	58	Пловдив	72	498	211	918	0,6	31	<0,8	14	152	<0.05	0,18	<0.1	5,0
М	59	Пловдив	31	14	237	349	0,4	9	<0,8	14	184	<0.05	0.10	<0.1	1.8
Reference			25 -75	< 7	160 - 250	200 - 750	0.15 - 0.65	5.4 - 13	< 0.4	10 - 28	130 - 200	< 0.08	< 0.15	< 1.1	< 2.0

Могат да бъдат направени следните изводи относно сравняване на получените резултати с референтните стойности:

- Алюминий – над нормата за всички
- Магнезий – над нормата за жените
- Фосфор - нормата за всички
- Калций – над нормата за жените с изключение на малките момиченца
- Манган – високи стойности за жените от Киев, за останалите – в нормата с малки изключения.
- Желязо – при 50% от изследваните – до 2 пъти над нормата
- Никел – границата на откриване е два пъти по висока от референтната стойност. При пет от жените от България и Киев са открити концентрации над границата на откриване.
- Мед – над нормата при 5 жени от България, едно от които – момиченце.
- Цинк – в нормата са 50% от изследваните, 15% над нормата и 35% под нормата
- Арсен и живак – всички са под нормата
- Кадмий – трима над нормата, най-вероятно пушачи
- Олово – 50% над нормата, от които 60% от Пловдив, 10% от Киев и 30 % от София. От натоварените с олово 30% са деца.

Друга биологична течност, която се използва за анализ на микро и макро елементи е потта. Нашият организъм притежава уникалната способност да се самоизчиства и изхвърля токсичните елементи чрез отделителната ни система. За да подпомогнем организма в тази задача, е необходимо този процес да бъде катализиран.

Фармацевтичната промишленост предлага широка гама от продукти за детоксикация. Съществува обаче един много стар метод, при който не се внасят препарати в организма, за да бъдат изхвърляни токсините, а напротив отделителната система се стимулира да изхвърля замърсяванията през порите на кожата. Този метод е практикуван още в далечни времена в северните страни - изпотяване в сауна. Използуването на така наречената инфрачервена кабина в последно време в повече страни, води до същият резултат. В този случай отделената телесна течност през порите на кожата извежда със себе си по-голямо количество от замърсяванията, тъй като потта се отделя от дълбочина 4 см под кожата.

В таблица 18 са дадени допустимите гранични концентрации за химични елементи в човешка пот .

Таблица 18. Допустими концентрации в ррb ($\mu\text{g/l}$) на елементите Zn, Cu, Cr, Mn, Ni, Cd, Pb и Al в пот

степен	Zn	Cu	Ni	Cr	Mn	Pb	Cd	Al
ниска<	300	200	40	20	20	90	4	20
висока>	700	800	140	50	50	180	8	80

В извършените от нас анализи на потта на 9 човека от района на Пловдив, ние проследихме концентрациите на 9 елемента в отделената пот след всяка детоксикираща процедура в инфрачервена кабина. Резултатите от изследванията са посочени в таблица 19.

Таблица 19. Съдържание на елементите Zn, Cu, Cr, Mn, Ni, Cd, Pb, Fe и Al в ppm (mg/l) в потта на 9 пробанта, след 1 до 5 процедури в IR сауна.

№	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
1-1*	0.88	0.14	0.05	1.58	0.21	0.51	22.54	0.005	0.13
1-2*	0.47	0.03	0.06	1.26	<0.10	0.55	7.92	0.006	0.06
1-3*	0.50	0.10	0.04	1.32	0.18	0.56	5.20	0.006	0.05
2-1*	1.36	0.08	0.05	2.03	<0.10	0.58	2.15	0.004	<0.04
3-1*	54.4	0.14	0.15	1.61	<0.10	1.80	2.92	0.003	<0.04
4-1*	11.21	0.08	0.55	2.66	0.25	0.45	11.10	0.080	0.52
4-2*	7.20	0.08	0.33	1.19	0.14	0.42	6.02	0.055	0.14
4-3*	8.20	0.06	0.12	1.23	0.12	0.57	4.21	0.025	0.17
4-4*	4.52	0.09	0.23	1.05	0.18	0.65	5.30	0.017	0.08
4-5*	5.08	0.10	0.09	1.21	0.23	0.45	3.54	0.009	0.08
5-1*	0.95	0.005	0.05	1.20	0.19	0.97	2.90	0.010	0.08
5-2*	1.04	0.09	0.07	0.98	0.17	0.59	1.95	0.008	<0.04
5-3*	1.00	0.07	0.06	1.05	0.15	0.48	2.30	0.006	<0.04
6-1*	42.0	0.05	0.08	0.90	<0.10	0.28	10.21	<0.04	0.18
6-5*	5.10	0.04	0.09	0.86	<0.10	0.39	5.84	<0.04	0.06
7-1*	1.59	0.04	0.04	0.51	0.15	0.65	2.86	0.005	0.98
7-3*	0.66	0.03	0.04	0.47	0.13	0.85	2.30	0.005	0.17
8-1*	0.13	0.03	0.65	1.28	<0.10	0.88	1.28	<0.003	0.005
9-1*	1.25	0.10	0.08	1.54	0.21	0.72	43.20	0.095	1.23
9-2*	1.11	0.08	0.10	1.62	0.25	0.68	31.67	0.062	0.98
9-4*	5.23	0.09	0.06	1.87	0.18	0.97	12.08	0.038	0.32

*- брой детоксикиращи процедури в инфрачервената кабина

Количеството на Al в отделената пот, както и при анализа на коси, на всички пробанти е многократно по-високо от токсичното ниво, установено във Великобритания (показано в таблица 18). Това налага да се контролира съдържанието на алуминий във води, напитки и храни. Съдове за готвене и прибори за хранене от алуминий все още се използват на някои места в България, особено в обществени заведения от ниска категория (дори в болнични кухни и столове). Много опаковки на храни са също направени от алуминиево фолио или фолио, съдържащо този елемент. В някои пасти за зъби се използват пълнители, съдържащи алуминий.

Забелязва се тенденция към намаляване на съдържанието на тежки метали в потта на аprobante след няколко процедури – например при аprobante №4 Pb намалява 6,5 пъти; Cd – 8,9 пъти; Al – 2,2 пъти и Zn – 3,1 пъти. Това доказва факта, че заедно с потта се извличат вредни елементи и вещества, но тук съществува и възможност заедно с

вредните да бъдат изхвърлени и полезни минерали. Те обаче лесно могат да бъдат набавени в организма чрез поемане на подходящи фармацевтични продукти - витамини, хранителни добавки и др. Това означава, че в нашия организъм се извършва филтриране по специфичен начин. Получаваните от анализ на пот резултати могат да бъдат използвани от лекарите като допълнителен източник на информация при диагностициране на някои болести.

Литература:

1. M. Nageeb Rashed and M. E. Soltan , Environmental Monitoring and Assessment Volume 110, Numbers 1-3 / November, 2005, 41-53
2. Larry W. Cartmell, Cheryl Weems; Chungarб (Arica) v.33 n.2 Arica jul. 2001
3. Baumgartner, W., V.A. Hill, and W.H. Vladh *J. Forensic SCA* 3414: 1989. 33-53.
4. <http://www.hairanalysistest.com>
5. Chittleborough G., *Sci. Total Environ* 1980; 14:53-75
6. Hopps HC., *Sci. Total Environ* 1977;7:71-89
7. Hambidge K.M. *Pediatr Clin North Am* 1980; 27:855-60
8. Laker M. ,*Lancet* 1982; 2:260-2
9. Aalberts T.G.Dieren, Netherlands, Drukkerij Blok em Zonen, 1984
10. Marlowe M., Errera J., Jacobs J., *Am J Ment defic* 1983; 87: 477-83
11. Baret S. *JAMA* 1985; 254: 1041-5
12. Hambidge K.M.Chavez M.N., Brown N.M. ; *Am J Clin Nutr* 1979; 32: 2532-9
13. <http://www.concateno.com>
14. <http://www.sanascan.com>
15. <http://www.bio-medicine.org/medicine-news/>
16. Biolab Medical Unit (UK) - www.biolab.co.uk
17. Underwood E.J. (1971) Trace elements in human and animal nutrition, 3rd Edition, New York, Academic Press
18. Hambidge K.M., Jacobs M.A., Baum J.D. 1992 *Pediatr. Res.*, 6, 868
19. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (1972)
20. Strunecka A., Patocka J. Aluminofluoride complexes: A useful tool in laboratory investigations, but a hidden danger for living organisms? In: Shapiro P, Atwood D (eds) Group 13 Chemistry: Fundamental research, material science and catalysis. ACS Vol., Washington, USA, 2002.
21. Aluminium and Alzheimer's Disease. The Science that describes the link; Ed. Exley, C. Elsevier Science, Amsterdam, New York, NL, USA, 2001.
22. Strunecka A., Patocka J. *Fluoride* 1999, 32 (4): 230-242
23. Hattersley J.G. J. *Orthomol Med* 1999, 14: 1-25
24. Nature's Spectrum, Victoria, Canada – www.infraredhealth.com
25. Bekyarov G., Bekyarova Z., - Научна конференция на СУ – гр. Пловдив, кн.24, том IX, , 2004 , стр. 76

IV. Методи за детоксикация

Борбата с тежките метали е много трудна, те не могат да бъдат изцяло избегнати, но може да се намали експозицията с внимателно хранене и здравословен начин на живот. Някои от прилаганите методи за детоксикация използвани в медицината вече бяха разгледани. Тук ще си позволя да дам само 11 лесни за изпълнение от всеки действия,

които биха довели до намаляване на акумулиране на тежки метали в нашето тяло. Те могат да бъдат съпроводени и с хранителни и други терапии.

1. Увеличете времето за почивка и сън.
2. Намалете стресовите фактори в живота си.
3. Подобрете начина на живот и хранителни навици.
4. Не използвайте алуминиеви съдове и прибори.
5. Изхвърлете всички пиринчени и калайдисани съдове.
6. Пийте много вода, за предпочитане с нисък минерален състав. На нашия пазар такива са: Банкя, Горна баня, Девин, Михалково-трапезна.
7. Употребявайте подходящи, хранителни добавки, пречистващи черният дроб и отделителната система..
8. Консумирайте чесън и продукти от него.
9. Провеждайте сауна - терапия.
10. Приемайте ниски дози витамин С.
11. Правете ежедневни разходки на чист въздух