

Тежки метали (Mn, Pb, Zn, Cu) в почви и растения в Софийската котловина

*Константин Узунов, Виолета Захариеva,
Виолета Коларова, Василка Драгостинова, Йордан Узунов*

Uzunov, K., V. Zaharieva, V. Kolarova, V. Dragostinova, J. Uzunov. 1996.
Heavy metals (Mn, Pb, Zn, Cu) in the soils and plants in the Sofia Lowland. — *Geochem., Mineral. and Petrol.*, 31, 103-123

Representative samples of soils and agricultural plants were taken from 44 points systematically chosen in different parts of Sofia Lowlands for the purpose of an ecologic geochemical study. The results obtained for four heavy metals (Mn, Pb, Zn, Cu) are presented in tables and maps. A geometric progression scale for 6 degrees of pollution of soils has been used — 1, 2, 4, 8, 16 and 32 times above the background.

A concentric aureole character of the spatial distribution of the metals in soils has been established around several centres of pollution where the following order of increasing mobility was observed: Mn—Cu—Zn—Pb. The Kremikovtsi metallurgical works appear as the main source of pollution for soils and plants. Other probable sources are the paint factory "Lakprom", Svetovrachene, the Pb—Zn-works at Kurilo, the Iskar non-ferrous metal works and, to a lesser extent, the waste-depot at Chelopechene, the asoria-dump at Dolni Bogrov and the Kremikovtsi iron-ore mine.

Some natural factors, incl. the predominant directions of wind (E and W), the erosion, the hydrographic system, the types of soils, the geology of the surrounding territory and the geomorphology, have a slight, parallel influence on the anthropogenous distribution of the metals.

The mobil forms of the metals (soluble in 1N-HNO₃ and in ammonium-acetate buffer) are suggested as a complementary factor for the migration of the metals, but they directly depend on the bulk concentrations and on the degree of pollution of the soils.

The direct dependence between the contents of the metals in the soils and in the ash of the most common plants — green haricot, green onions, potatoes, capsicum and tomatoes — is presented on a diagram, showing that there is no physiological barrier within the concentrations observed. All 13 plant species examined, to the extent of this dependence, may be grouped as follows: I — sugar-beet and cabbage — with high level of accumulation of Mn, Pb, Zn, Cu; II — green haricot, mangel, green onions and capsicum — with affinity to Zn, Cu, Mn; III — capsicum (cambia), tomatoes and especially maize — with affinity to Zn and Cu; IV — potatoes — with some affinity to Zn (and Mn); V — carrot, pears and apples — with some affinity to Cu.

The concentrations found, evaluated on dry organic matter, do not attain the maximum admissible concentration for any plant in any concrete case. However, the absence of a physiological barrier may be a precondition for attaining such a value in case of an eventual extreme pollution of the soils.

Key words: pollution, heavy metals, soils, plants.

Address: Bulgarian Academy of Sciences, Geological Institute, 1113 Sofia

УВОД

Екологичното състояние на Софийската котловина е обект на особено внимание като един от източниците за прехраната на столицата и околните селища, който обаче е подложен на техногенно въздействие от съсредоточената тук индустрия и друга човешка дейност.

На първо място това е металургичният комбинат „Кремиковци“, включващ рудоподготвителен комплекс, доменни пещи, мартенова пещ, горещо и студено валцована, феросплавно производство, коксохимичен завод, завод за стоманени конструкции, както и хвостохранилището при Челопечене, стуроутала при Долни Богров и рудник „Кремиковци“ със съответните насипи и табани.

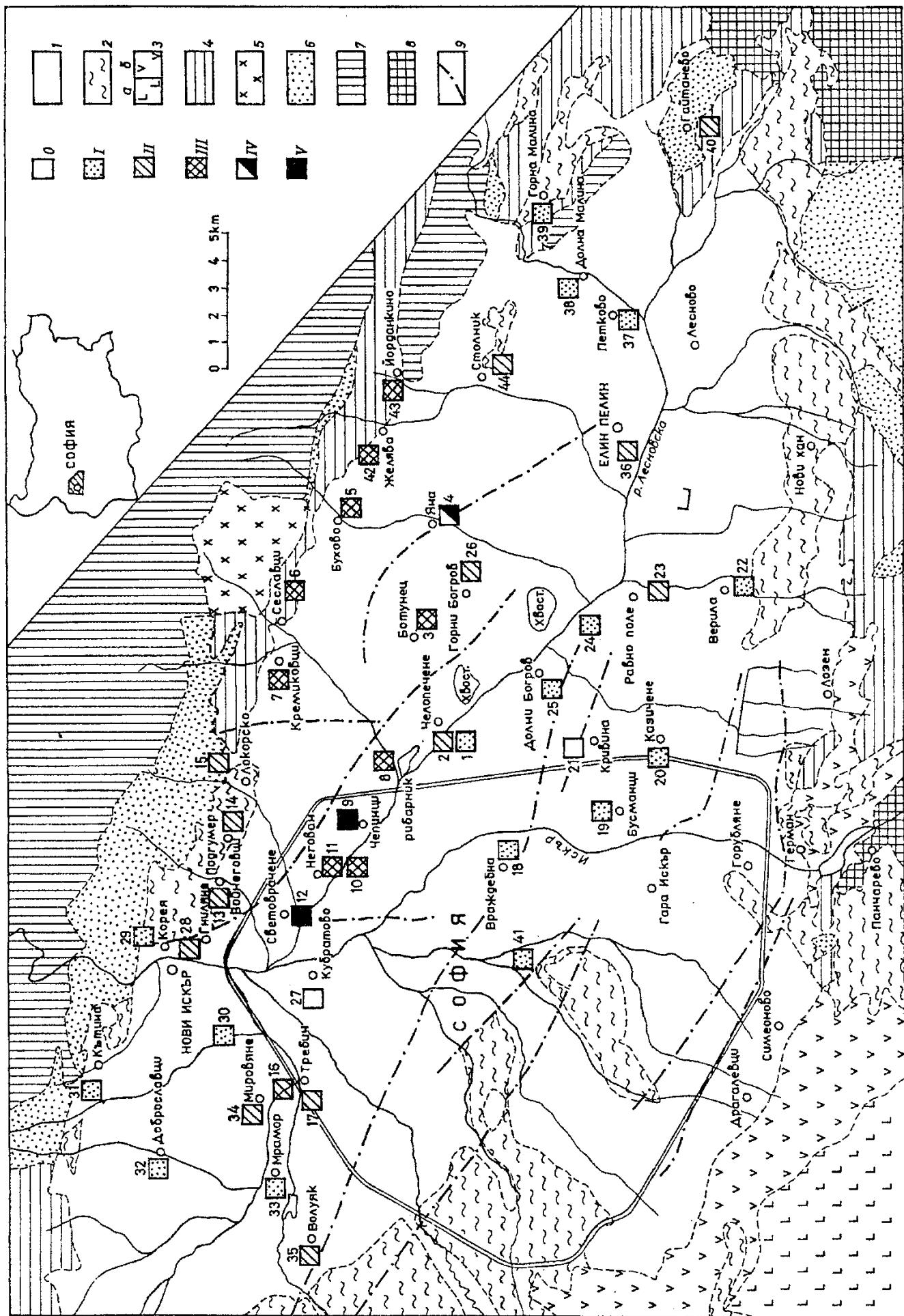
Като техногенни фактори могат да се посочат още комбинатът за обработка на цветни метали при гара Искър, завод „Лакпром“— Световрачене, последиците от предишната дейност на закрития оловно-цинков завод „Курило“, още десетки други предприятия на тежката и леката промишленост, две топлоелектроцентрали, около 900 км пътища с интензивен автотранспорт, депото за битови отпадъци при Долни Богров и накрая самият град София— със застроена площ 200 km². Към тях се прибавят и замърсяванията от селскостопанска дейност — поливане, пръскане, изкуствено торене, отпадъци от животновъдството и пр.

Изброените източници замърсяват околната среда чрез отделяне на твърди отпадъци, отпадни води, газове и аерозоли. Измежду различните видове техногенни въздействия като най-значителни и опасни се смятат замърсяванията с тежки метали, които могат да се акумулират в живите организми и по хранителната верига да достигнат до организма на човека— Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, Mn (Доброволски, 1983).

Фиг.1. Териториално разпределение на манган в почвите в Софийската котловина (фон — 800 mg/kg; пределно допустима концентрация — 3000 mg/kg)
Схематична геоложка карта: 1 — кватернер (делувий, пролувий, алувий); 2 — неоген (езерно-речни наслаги — конгломерати, пясъци, алеврити, глини, лигнитни въглища); 3a — горнокредни интрузии (сиенити, гранодиорити); 3b — горнокредни вулканити (андезитови и андезито-базалтови лави); 4 — триас — юра — креда (главно морски теригенни и теригенно-карбонатни седименти); 5 — долен карбон ? (старопланински калиево-алкални интрузии); 6 — карбон — перм — долен триас (предимно континентални теригенни седименти); 7 — ордовик — силур — девон (преобладаващо морски пелитни седименти); 8 — докамбрий? — камбрий? (гнейси, гранитогнейси, амфиболити, метадиабази, филитоидни скали); 9 — разломи. Степени на замърсяване на почвите с манган (n пъти над фона): 0 — фон; I — 1, 5-2; II — 2-4; III — 4-8; IV — 8-16; V — 16-32; 1, 2, 3... 44 — номера на пробите.

Fig.1. Spatial distribution of manganese in the soils of the Sofia Lowland (background — 800 mg/kg; maximum admissible concentration — 3000 mg/kg):

Schematic geological map: 1 — Quaternary (deluvium, piedmont, alluvium sediments); 2 — Neogene (fluvio-lacustrine sediments — conglomerates, sands, silts, clays, lignite coal); 3a — Upper Cretaceous intrusions (syenites, granodiorites); 3b — Upper Cretaceous volcanics (andesite and andesite-basalt lavas); 4 — Triassic — Jurassic — Cretaceous (mainly marine terrigenous and terrigenous-carbonate sediments); 5 — Lower Carboniferous? (Stara Planina K-alkaline intrusions); 6 — Carboniferous — Permian — Lower Triassic (mostly continental terrigenous); 7 — Ordovician — Silurian — Devonian (mostly marine pelitic sediments); 8 — Precambrian? — Cambrian? (gneiss, granitgneiss, amphibolites, metadiabases, phyllitoid rocks); 9 — faults. Degrees of pollution of the soils with manganese (n — times above the background); 0 — background; I — 1.5-2; II — 2-4; III — 4-8; IV — 8-16; V — 16-32. 1, 2, 3, ..., 44 — numbers of samples.



Изследванията върху различни екологични проблеми на територията на Софийската котловина са извършвани от много институции: Министерството на околната среда, Министерството на земеделието, Министерството на здравеопазването, Комитета по геология и минерални ресурси, Института по почвование „Н. Пушкаров“, Националния център по хигиена, Столичната хигиенно-епидемиологична инспекция, Института по хидрология и метеорология, Географския институт и други институти на БАН. Малка част от резултатите обаче са публикувани и достъпни за ползване.

В района на оловно-цинковия завод в Курило, Казасов и др. (1971) са установили значително замърсяване на почвата с $Pb = 2400 \text{ mg/kg}$, $Zn = 1600 \text{ mg/kg}$ и $Cu = 230 \text{ mg/kg}$. Казасов и др. (1971) установяват и повищено количество тежки метали в почвената покривка в непосредствена близост до МК „Кремиковци“. Намаляването им в по-долните хоризонти показва, че замърсяването е техногенно, посредством аерозолите. Петров и др. (1983) отбелязват влиянието на хипергенните процеси върху геохимичния кръговрат и натрупването им значително над фона в ареала на рудник „Кремиковци“, хвостохранилището при Челопечене и суроотвала при Долни Богров: Pb – до 3000 mg/kg , Cu – до 2000 mg/kg . Райков и др. (1984) установяват в състава на хвоста 4400 mg/kg Pb и 1100 mg/kg Cu , а в почвите в непосредствена близост до хвостохранилището – 5000 mg/kg Pb , 510 mg/kg Cu , 2060 mg/kg Zn и 1490 mg/kg Mn .

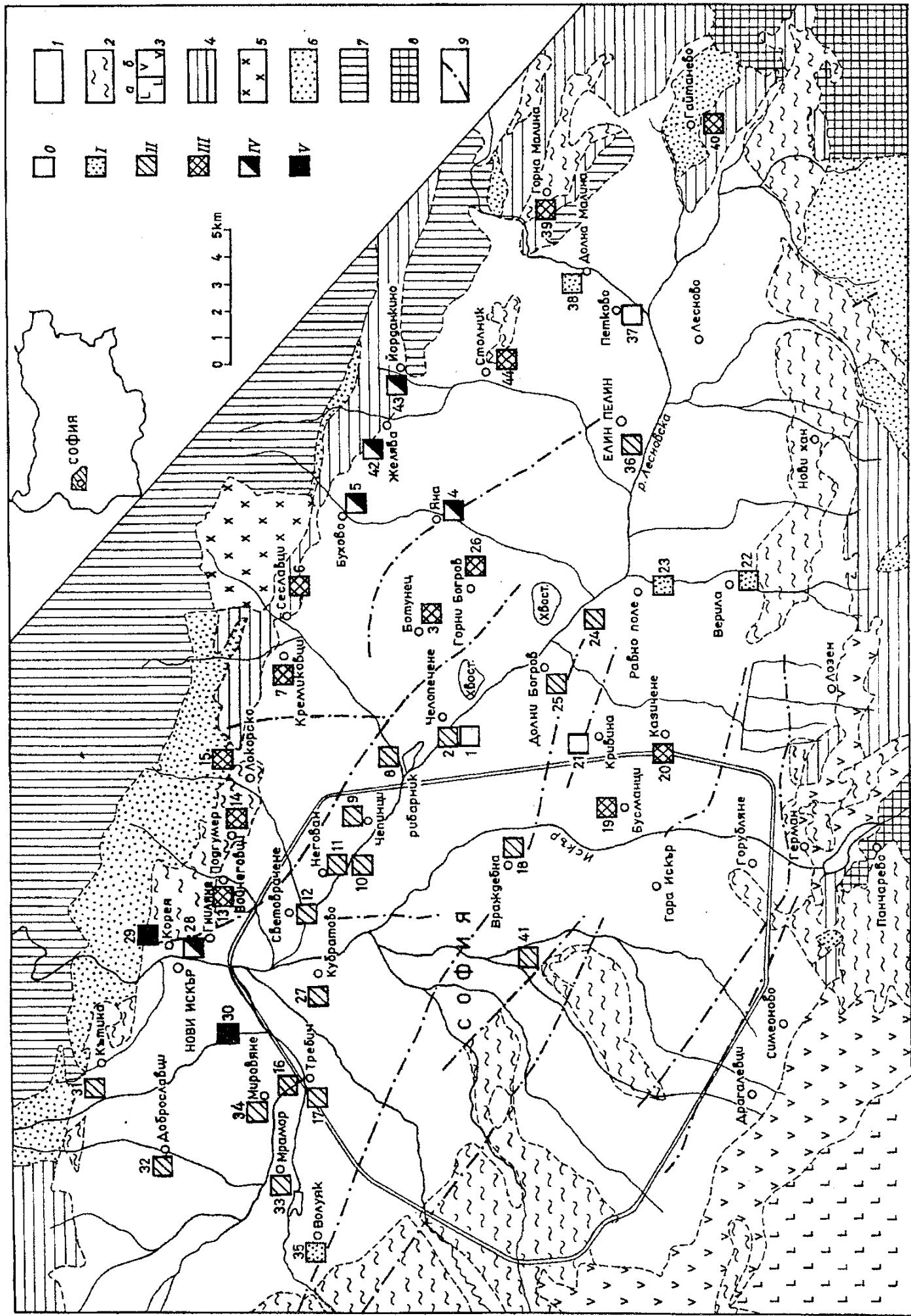
В Годишника за състоянието на природната среда на Република България – 1989 г. е показано замърсяване, нарушение и деградация на $4 \cdot 10^5 \text{ dka}$ почви в страната, в т.ч. $82 \cdot 10^3 \text{ dka}$ в Софийската котловина (по данни от 9 пункта). В приложение № 2 към Постановление на Министерския съвет № 50 от 10.03.1993 г. са оценени като замърсени с Pb над пределно допустимите концентрации (ПДК) около $2 \cdot 10^4 \text{ dka}$ земи в ареала на МК „Кремиковци“ на разстояние до 10 km . Техногенното влияние на комбината е проявено най-чувствително в посока на преобладаващите – западни и източни – ветрове, и то най-вече в първите 3–4 километра.

Целта на настоящото изследване е: на базата на системно опробване на почвите и растенията в избрани пунктове в различни участъци на Софийската котловина, при отчитане на разположението на евентуалните източници на замърсяване, розата на ветровете, почвено-геохимичните условия и разпределението на най-популярните видове земеделски култури, да се очертаят зоните с различна степен на замърсяване и да се проследи миграцията и концентрирането на тежките метали при взаимодействието между източниците на замърсяване, почвите и растенията.

Кратка характеристика на изследваната територия

Основните данни за геологията, геоморфологията и другите природни условия на Софийската котловина са почерпани от Връблянски, Станев (1971), Казасов и др. (1971), Геоложката карта на България в M 1:100 000,

Фиг.2. Териториално разпределение на оловото в почвите в Софийската котловина (фон – 25 mg/kg ; пределно допустима концентрация – 70 mg/kg). Условни знаци – както на фиг. 1
Fig.2. Spatial distribution of lead in the soils of the Sofia Lowland (background – 25 mg/kg ; maximum admissible concentration – 70 mg/kg). Symbols as in Fig.1



листове София (Янев и др., 1992), Ботевград (Ангелов и др., 1992), Ихтиман (Илиев, Кацков, 1990), Перник (Загорчев и др., 1991) и Картата на почвите в Софийската агломерация (Йоловски, Хаджиянков, 1993).

Софийската котловина има форма на елипса, с дължина 70 km и ширина 20 km. Простира се от гр. Драгоман на запад до с. Саранци на изток. В по-тесен смисъл, тук се разглежда територията на изток от линията Костинброд—Баня, т.е. източната част на Софийското поле, където е разположена и самата столица. На юг се ограничава от пояс от разломни структури по северния ръб на Витоша и Лозенската планина, а на север — от Задбалканския дълбочинен разлом. Тя представлява стъпаловиден плиоценско-кватернерен грабен в Средногорската структурна зона, запълнен с делувиални, пролувиални, алувиални и езерно-блатни седименти — конгломерати, пясъци, алеврити и глини — с обща дебелина от 200 до 700 m.

Основата на Софийския басейн и оградните планини са изградени от метаморфни, седиментни, вулканогенно-седиментни, вулкански и интрузивни скали, представляващи цялостен разрез от предкамбрия до неогена (показани обобщено на фиг. 1—4).

Софийската котловина се пресича напречно от юг на север от р. Искър — с леви притоци: Слатинска, Перловец, Владайска, Суходолска, Какач, Кътинска и Блато (последната — с притоци Крива река, Сливнишка и Църна Бара) и десен приток — р. Лесновска с нейните многообразни притоци откъм Стара планина — Азмак, Макоцевска, Желявска, Буровица и откъм Средна гора — Стара река, Лесков дол, Габра, Верила, Лозенска. Силно развитата хидрографска мрежа фактически дренира всички геологически формации и видове скали, разкриващи се в оградните планини, принадлежащи към Старопланинската и Средногорската структурна зона. Като най-вероятни природни източници на тежки метали могат да бъдат долнопалеозойските шисти от Стара планина и горнокредните вулканити от Витоша, Лозенската планина и Люлин.

Котловината има доста еднообразен равнинен релеф, надморска височина 500—600 m в района на София и околностите, 600—700 m в района на Сливница—Драгоман и 700—850 m в подножията на планините. Климатът е умерено-континентален, с годишна сума на валежите 400—500 mm. Най-голяма повторяемост по време имат ветровете от запад, в по-малка степен от изток и от югоизток.

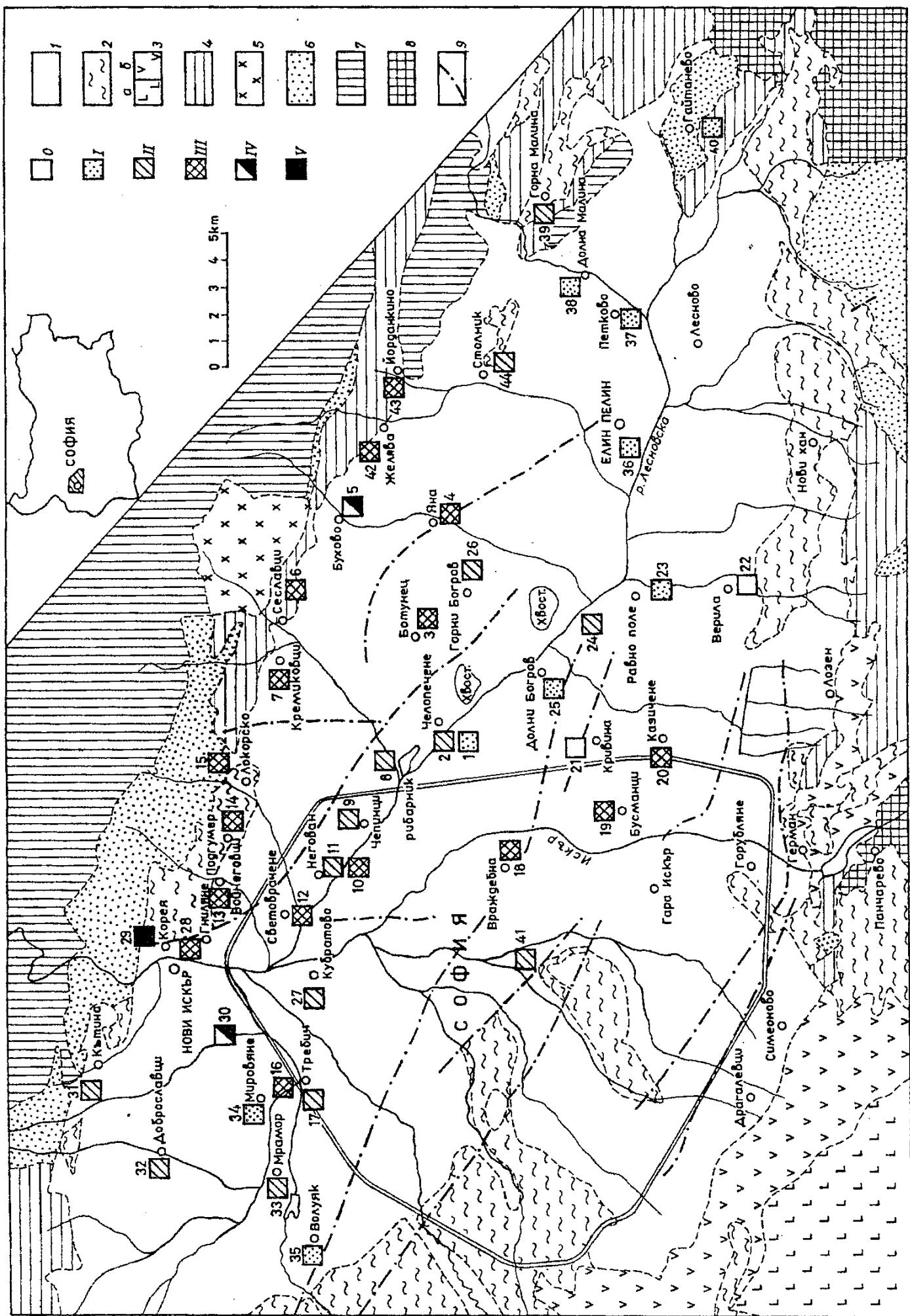
Съществуват четири вида почви, разпределени според картата на Йоловски, Хаджиянков (1993), както следва:

1. Канелени горски почви — по границата между котловината и оградните планини (вж. фиг. 1—4, преби 5, 6, 7, 15, 29, 39, 40, 42, 43).

2. Излужени канелени почви — в преходната зона между ивицата на канелените горски почви и ивицата на алувиално-ливадните почви по долините на р. Искър и най-големите му притоци р. Лесновска и р. Блато (фиг. 1—4, преби 3, 4, 14, 26, 31, 38, 44).

3. Алувиално-ливадни почви — по долините на споменатите реки (фиг. 1—4, преби 1, 2, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 27, 28, 30, 32, 34, 36, 37).

Фиг. 3. Териториално разпределение на цинка в почвите в Софийската котловина (фон — 75 mg/kg; пределно допустима концентрация — 200 mg/kg). Условни знаци — както на фиг. 1
Fig. 3. Spatial distribution of zinc in the soils of the Sofia Lowland (background — 75 mg/kg; maximum admissible concentration — 200 mg/kg). Symbols as in Fig. 1



4. Смолници — в западната част на котловината (фиг.1—4, преби 16, 17, 33, 35, 41).

Естествената растителност е главно тревна. Срещат се топола и дъб, а на север — смърч и бор. От културните растения се отглеждат пшеница, ечемик, люцерна, царевица, домати, пипер, боб, зеле, картофи, моркови, цвекло, лук и др.

Материал и методика

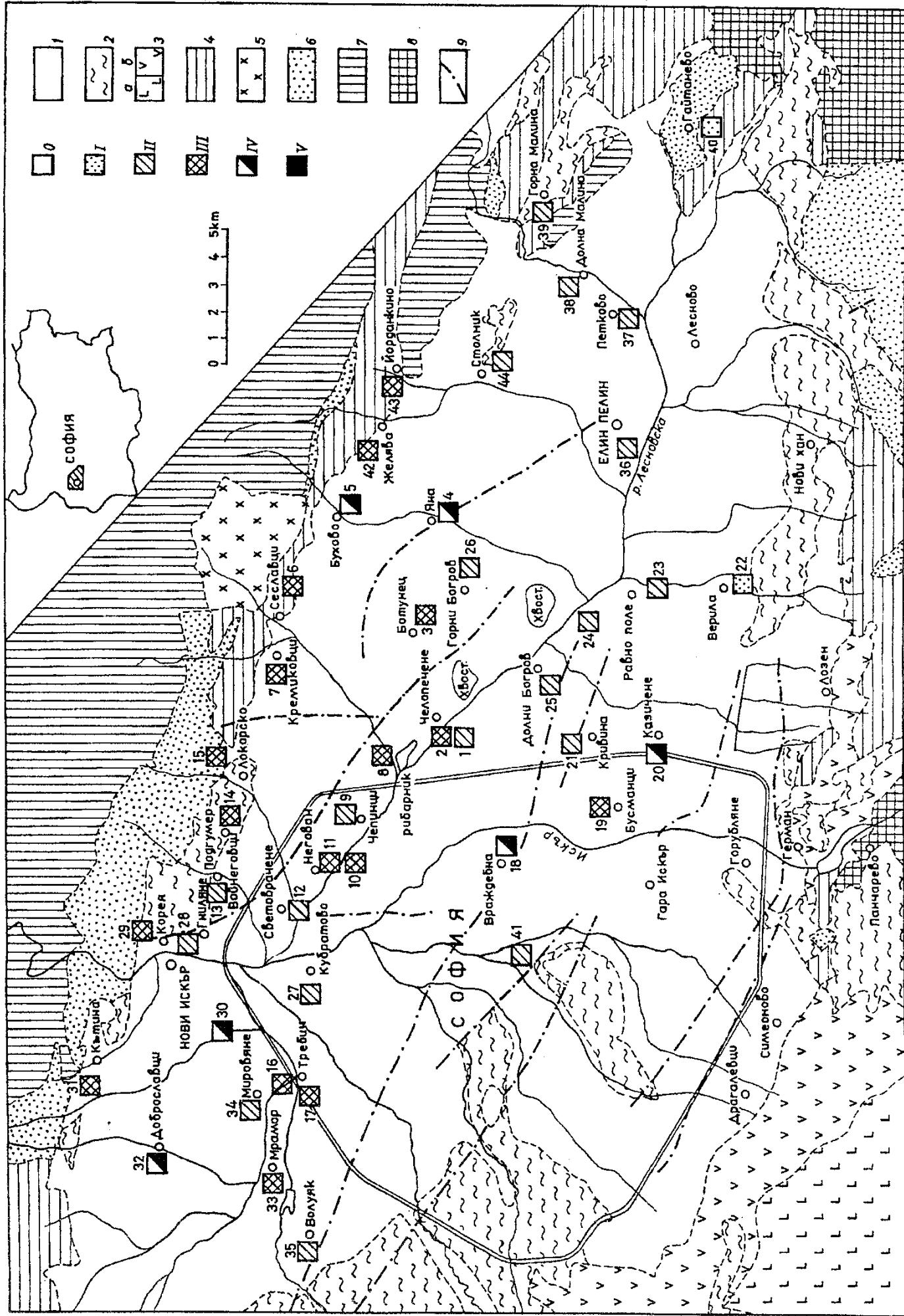
За целта на изследването на тежките метали в почвите и растенията бяха определени 44 пункта на опробване, разположени в различни участъци на Софийската котловина. Взети са преби от повърхностния почвен слой (0—20 см) и от всички видове селскостопански растения в близост до съответните почвени преби. Всяка почвена проба е сборна от по пет точки, разположени в четирите ъгъла и в центъра на квадрат със страна 100 м. От разположените близо растения са събрани преби от зелен фасул, зелен лук, картофи, чушки, домати, моркови, кръмно цвекло, захарно цвекло, камби, зеле, царевица, круши, ябълки, от които първите пет са разпространени и опробвани най-масово. Не са опробвани пшеницата и ечемикът, но за тях има данни от предишни изследвания (Узунов, 1989).

Почвените преби, във въздушно сухо състояние, след квартоване и стриване, са анализирани атомноабсорбционно за Mn, Pb, Zn и Cu. Освен общите съдържания на елементите, в пребите са определени и подвижните им форми — киселинно-разтворими в 1n-HNO₃, както и достъпните за растенията форми — в извлек с амониево-ацетатен буфер с pH = 4,8. Съдържанието на същите елементи в растенията е определено след опепеляването им и разтваряне на пепелта в концентрирана HNO₃.

Территориално разпределение на тежките метали в почвите

Разпределението на тежките метали в почвите е показано на фиг.1, 2, 3 и 4, на фона на една схематична геологичка карта и хидрографска мрежа на изследваната част от Софийската котловина. Пребите от почви и растения са взети в градините в самите населени пунктове или в земеделските блокове в непосредствена близост до тях. Почвените преби са означени с номера от 1 до 44, приблизителното им местоположение е показано с квадратчета, а съдържанието на металите в тях е дадено условно с растери, съответстващи на 6 степени на замърсяване по геометрична прогресия (Важенин, 1987): 0 — около фона (т.е. около средното съдържание на съответните метали в почвите в България); I — 1, 5-2; II — 2-4; III — 4-8; IV — 8-16; V — 16-32 пъти над фона. Фонът и замърсяването от I степен могат да се смятат за природни, от II

Фиг.4. Территориално разпределение на медта в почвите в Софийската котловина (фон — 30 mg/kg; пределно допустима концентрация — 120 mg/kg). Условни знаци — както на фиг. 1
Fig.4. Spatial distribution of copper in the soils of the Sofia Lowland (background — 30 mg/kg; maximum admissible concentration — 120 mg/kg). Symbols as in Fig.1



степен — определено за техногенни, а от III, IV и V степен — за техногенни, при които концентрацията на изследваните четири метала са над пределно допустимите граници за почвите; такива концентрации вече изискват насочване на вниманието към мерки или за възстановяване на земеделските земи, или за избор на подходящи селскостопански култури, или за премахване на източника на замърсяване (КОПС, 1979).

Наред с фигураните е дадена и таблица на съдържанията на металите в отделните пробы със съответните номера, местоположение и принадлежност към различните типове почви (табл. 1).

Манган

Съдържанието на мангана варира обикновено от 800 mg/kg до 4000 mg/kg, при фон 800 mg/kg и ПДК 3000 mg/kg. В отделни случаи то достига до 6800 mg/kg (проба № 4 — гара Яна), 13 000 mg/kg (№ 12 — Световрачене) и 14 000 mg/kg (№ 9 — Чепинци) (табл. 1).

Над III степен на замърсяване, т.е. над ПДК за почвите се очертават две техногенни зони: 1 — Ботунец, Яна, Кремиковци, Сеславци, Бухово, Желява, Йорданкино — вероятно, свързана с МК „Кремиковци“, и 2 — Световрачене, Негован, Чепинци — където може да се предполага влияние на завод „Лакпром“, Световрачене (фиг. 1).

Втора степен на замърсяване (от 2 до 4 пъти над фона) има в една тясна ивица на юг и на изток от Чепинци, Ботунец и Яна (Челопечене, Горни Богров, Елин Пелин, Столник), на запад от с. Кремиковци (Локорско, Подгумер, Войняговци и Гниляне) и на запад от Световрачене (Мировяне, Требич, Волуяк).

Най-чисти са най-южните участъци (Враждебна, Бусманци, Кривина, Долни Богров, Верила), най-източните участъци (Горна Малина, Долна Малина, Петково) и най-северозападните участъци (Нови Искър, Корея, Доброславци, Кътина).

Олово

Оловото варира от 30 до 300 mg/kg, в отделни случаи до 600 mg/kg (№ 30 — Нови Искър) и до 720 mg/kg (№ 29 — Корея), при фон 25 mg/kg и ПДК за почвите 70 mg/kg (табл. 1).

Очертават се три зони на замърсяване над III степен (с концентрации над ПДК): 1 — около МК „Кремиковци“ (Ботунец, Яна, Горни Богров, Кремиковци, Сеславци, Бухово, Желява, Йорданкино), но с удължен ореол на изток (до Столник и Горна Малина) и на северозапад (до Локорско, Войняговци и Подгумер); 2 — зоната на Нови Искър, Корея, Гниляне, вероятно свързана с бившия оловно-цинков завод „Курило“; 3 — зоната Бусманци — Казичене, вероятно свързана с комбината за обработка на цветни метали (КОЦМ) — гара Искър (фиг.2).

С II степен на замърсяване с Pb е зоната на запад от МК „Кремиковци“ (Челопечене, Чепинци, Негован, Световрачене), на юг от „Кремиковци“ (Долни Богров, Равно поле) и на запад и юг от „Курило“ (Кътина, Доброславци, Мрамор, Мировяне, Требич, Кубратово).

Най-чисти са най-югоизточният район — Верила, Петково, Долна Малина, и най-западният — Волуяк.

Таблица 1

Съдържание на тежките метали в почвите (a) в mg/kg и степен на извлечение на подвижните форми с In азотна киселина (b) и с амониево-ацетатен буфер (c) в % от изходното количество

Table 1

Content of heavy metals in the soils (a) in mg/kg, and percentage of mobil forms extractable with In nitric acid (b) and with ammonium-acetate buffer (c) in % of the total amount

№ на пробите	Местоположение	Mn			Pb			Zn			Cu		
		a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
I – Канелени горски почви													
5	Бужово	4000	68	12,2	260	49	10	750	46	9,2	336	29	3
6	Сеславци	3400	56	8,8	135	47	10,4	343	38	6,7	218	18	1,4
7	Кремиковци	3600	58	12,8	159	51	12,6	339	38	7,4	236	16	0,8
15	Локорско	2300	61	11,3	120	48	6,7	340	38	7,4	170	18	0,7
29	Корея (Курило)	1400	43	8,6	720	76	10,1	1400	47	7,8	200	27	2,2
39	Горна Малина	1500	46	8	178	67	8,4	180	36	7,8	100	17	1,2
40	Гайтанево	2500	52	8,4	145	46	4,8	150	32	6	60	23	1,5
42	Желява	3600	61	9,4	220	54	10	322	38	5,6	182	26	1,4
43	Йорданкино	3500	60	8,6	200	60	10	326	37	4,6	178	21	1,1
n=9	Средно х	2867	56	9,8	176	53	9,2	343	39	6,9	187	22	1,5
	с	970	8	1,8	47	8	2,5	181	5	1,4	78	5	0,7
II – Канелени излужени почви													
3	Ботунец	3600	42	5,8	138	54	13	379	42	10	240	19	1,6
4	Яна	6800	44	5,4	288	53	10	399	44	10,5	320	26	2,8
14	Войняговци	2100	52	10	288	53	10	399	44	10,5	320	26	2,8
26	Горни Бояров	2500	48	8	180	56	7,2	300	36	4,7	109	22	1,3
31	Кътина	1600	45	8,1	80	49	7,5	185	35	5,9	164	21	1,7
38	Долна Малина	1500	31	6,7	16	13	2,2	150	30	6,7	88	18	1,1
44	Столник	2700	48	7,4	200	54	8,1	300	33	6,7	120	18	0,9
n=7	Средно х	2971	44	7,3	153	50	7,8	302	38	7,9	180	20	1,5
	с	1833	7	1,6	83	6	3,3	95	7	2,4	83	3	0,7
III – Алувиално-ливадни почви													
1	Челопечене	1200	40	9,2	30	43	6,7	150	33	6,7	106	18	1,1
2	Челопечене	1800	50	7,2	85	50	4,7	295	41	6,8	240	19	–
8	Чепинци	3900	41	5,9	90	54	8,9	249	32	4,8	230	20	1,7
9	Чепинци	14000	64	4,7	90	52	7,8	265	34	5,7	120	19	0,9
10	Негован	3500	49	8,3	100	50	6	350	40	7,4	180	24	1,9

Цинк

Цинкът варира от 65 до 400 mg/kg, в отделни случаи достига до 700—750 mg/kg (Бухово, Нови Искър) и до 1400 mg/kg (Корея), при фон 75 mg/kg и ПДК 200 mg/kg (табл. 1).

Със замърсяване над III степен се оформят четири зони: 1 — около МК „Кремиковци“ (Яна, Ботунец, Кремиковци, Сеславци, Бухово, Желява, Йорданкино), с удължение на северозапад (Локорско, Войняговци, Подгумер); 2 — около завод „Лакпром“ (Световрачене, Негован); 3 — около завод „Курило“ (Нови Искър, Корея, Гниляне); 4 — около КОЦМ — гара Искър (Бусманци, Казичене) (фиг. 3).

С II (умерена) степен на замърсяване е една тясна ивица на юг и изток от ареала на МК „Кремиковци“ (Чепинци, Челопечене, Горни Богров, Столник, Горна Малина) и на запад от завод „Курило“ (Доброславци, Требич, Мрамор).

Най-чести са най-западният район (Мировяне, Волуяк) и най-южната ивица (Кривина, Долни Богров, Равно поле, Верила, Елин Пелин, Петково, Долна Малина, Гайтанево).

Мед

Медта варира от 60 до 340 mg/kg, при фон 30 mg/kg и ПДК 120 mg/kg (табл.1). Със замърсяване от III и по-висока степен се очертават четири зони: 1 — около МК „Кремиковци“ (Яна, Ботунец, Челопечене, Кремиковци, Бухово, Желява, Йорданкино), с продължение на северозапад (Локорско, Войняговци); 2 — около завод „Лакпром“ (Чепинци, Негован); 3 — около завод „Курило“ (Нови Искър, Корея, Доброславци, Кътина, Требич и Мрамор); 4 — около КОЦМ — гара Искър (Враждебна, Бусманци, Казичене) (фиг. 4).

С II степен на замърсяване са най-западните участъци Мировяне и Волуяк и ивицата на юг и изток от интензивната техногенна зона на „Кремиковци“ (Кривина, Долни Богров, Елин Пелин, Петково, Горна Малина, Долна Малина).

Най-чести са участъците Верила и Гайтанево — далече на юг и на изток от тази зона.

Фактори за разпределението на тежките метали в почвите

Обобщено казано, характерът на териториалното разпределение на тежките метали (фиг. 1—4) дава основание да се говори за преобладаващо въздействие на техногенния фактор в сравнение с природните фактори на територията на Софийската котловина. В ролята на източник на замърсяване най-ясно се очертава МК „Кремиковци“, с доста широк ореол за мангана, още по-голям за медта, още по-голям за цинка и най-обширен за оловото. Така съпоставени, четирите метала образуват един нарастващ ред на миграционна способност: Mn — Cu — Zn — Pb, който, с изключение на Mn, съответства на все по-високия коефициент на вариация: Cu — 46 %, Zn — 73 %, Pb — 97 %, все по-високата степен на разтворимост в 1n — HNO₃ (подвижна техногенна форма): Cu — 21 %, Zn — 36 %, Pb — 48 % и все по-висока степен на разтворимост в амониево-ацетатен буфер (усвоима за растенията форма): Cu — 1,5 %, Zn —

7,0 % (табл.1). Този ред е вероятен резултат от въздушната миграция на елементите под формата на сравнително разтворими аерозоли, особено що се отнася за оловото, като отпаден продукт.

Като други вероятни промишлени източници на замърсяване се проявяват завод „Лакпром“, Световрачене, с техногенна зона (ореол) за Mn, Zn и Cu, завод „Курило“ — с техногенна зона за Pb, Zn и Cu и КОЦМ, гара Искър, с техногенна зона за Pb, Zn и Cu. В тях, за разлика от техногенната зона на „Кремиковци“, най-широк ореол образува медта, което би могло да се обясни или с особености в технологията (с характерен отпаден продукт — мед?), или с по-интензивно прилагане на изкуствено торене и растителна защита (с привнос на Cu) в тези райони.

Хвостохранилището при Челопечене и сгуроотвалът при Долни Богров, посочени от Петров и др. (1983) и Райков и др. (1984) като източници на замърсяване, по всяка вероятност проявяват техногенното си влияние само в непосредствена близост до тях, докато на известно разстояние, до 1—2 km (например в опробваните пунктове 2 — Челопечене и 25 — Долни Богров) това влияние бързо отслабва. Вероятно същото важи и за рудник „Кремиковци“ между селата Кремиковци и Локорско, както и за табаните на рудника — около Локорско. Замърсяванията от III степен в Локорско, Войняговци и Подгумер (Pb, Zn и Cu) по-скоро са резултат от влиянието на МК „Кремиковци“, който изхвърля аерозоли на много по-големи разстояния, отколкото приземните източници — хвостохранилища, рудници и табани.

Влиянието на растителната защита и торенето на почвите, както и на автомобилния транспорт като техногенни фактори трудно може да се оцени количествено поради наслагването на други мощни източници, но те биха могли да бъдат една от причините за широкия ореол на разсейване съответно на медта и оловото.

Други фактори, които могат да се разглеждат като паралелно действащи или видоизменящи влиянието на техногения фактор за разпределението на тежките метали са: вятърът, ерозията, хидрографската мрежа, типът на почви, геоморфологията, геоложкият строеж на околните скали.

Вятърът — предимно източен и западен, по-рядко от югоизток — е довел до оформянето на ореолите на отделните елементи във вид на концентрично разположени елипси с посоки на удължение СЗ — ЮИ както за района на „Кремиковци“, така и за района на „Световрачене“ и на КОЦМ — гара Искър. Единствено изключение представлява ореолът около „Курило“ с ориентация ЮЗ — СИ (или тук става дума за съединяване с ореолите на „Кремиковци“ и „Световрачене“, или за намеса на хидрографския фактор).

Ерозията, хидрографският фактор и в по-общ смисъл дейността на повърхностните води може да се прояви в разпределението и преразпределението на техногенно натрупаните метали, особено като се има предвид, че голяма част от тях е в лесноразтворима форма. С по-добра ерозионна ремобилизация Петров и др. (1983) обясняват натрупването на тежките метали в ареала на рудник „Кремиковци“, хвостохранилището и сгуроотвала, но тук по-скоро може да се говори за редуване на въздушна и водна миграция и то на сравнително малки разстояния. Възможно е хидрографският фактор да има известен дял в натрупването на мangan в заблатените тераси на Стари Искър (р.Лесновска), и на мед в долината на р. Блато и нейния приток р. Църна Бара — на запад от „Курило“ (евентуален привнос на мед от вулканитите на Люлин).

Геоморфологията фактор вероятно също има някакво проявление, като оказва влияние за предимното разположение на участъците с висока степен на замърсяване в подножието на Стара планина, която би могла да служи като бариера откъм север за преносимите по протежението ѝ аерозоли.

Различните типове почви показват доста различни средни съдържания на елементите, но при високи вътрешни дисперсии (табл.1). В реда канелени горски почви — канелени излужени почви — алувиално-ливадни почви — смолници концентрацията на четирите метала постепенно намалява. Но като се има предвид последователното разположение на тези почви приблизително от север на юг, тази тенденция фактически наподобява влиянието на МК „Кремиковци“ и другите техногенни източници. То е най-силно в северната част на котловината, която съвпада със зоната на канелените горски почви, по-слабо в южната част, където преобладават алувиално-ливадните почви и най-слабо в смолниците, които са далече от техногенни източници. Действително в един и същи тип почви се срещат и много ниски, и много високи концентрации на един или друг елемент в зависимост от близостта на съответния пункт на опробване до техногенния източник (фиг. 1 — 4). И обратно, в различни почви се срещат еднакво високи концентрации в близост до техногенни източници.

Влиянието на геологията строеж на оградните планини, служещи за подхранваща провинция и определящи състава на делувия и речноезерните наноси, а оттам и състава на почвите в котловината, теоретически би могло да се изрази в по-високи съдържания на Cu в южните райони (вследствие на дренирането на кредните вулканити от Витоша и Люлин) и в по-високи съдържания на Mn в северните райони (вследствие на дренирането на допълнителната миграция на постъпилите в почвата метали), както и за натрупването на елементите в растенията. Според Важенин (1987) разтворимостта на съединенията на тежките метали при антропогенезата нараства 1,5—2 пъти. Според Жигалова съка и др. (1974) голяма част от тежките метали постъпват в разтворима форма. Съществено влияние върху подвижността на елементите оказва съвместното им постъпване от атмосферата с положителни и отрицателни йони, окиси на сярата и азота, сероводород, въглеводороди и други органични съединения. Тези вещества предизвикват изменение на физико-химичните свойства на почвата и повишена разтворимост на съединенията на тежките метали.

По тези съображения, в настоящото изследване всички почвени преби са третирани паралелно с $1n\text{--HNO}_3$ и амониево-ацетатен буфер с $\text{pH}=4,8$ за определяне съответно на киселинно-разтворимите форми и достъпните за растенията форми. Резултатите са изложени в табл.1 (в % от изходното общо количество на елементите в съответните преби).

Киселинно-разтворимата форма на мангана варира от 31 до 68 % (средно 48%), на оловото — от 36 до 76 % (средно 48 %), на цинка — от 20 до 50 %

Подвижни форми на тежките метали в почвите

Високата степен на подвижност на елементите е фактор за разширяване на зоните на влияние на източниците на замърсяване (за допълнителната миграция на постъпилите в почвата метали), както и за натрупването на елементите в растенията. Според Важенин (1987) разтворимостта на съединенията на тежките метали при антропогенезата нараства 1,5—2 пъти. Според Жигалова съка и др. (1974) голяма част от тежките метали постъпват в разтворима форма. Съществено влияние върху подвижността на елементите оказва съвместното им постъпване от атмосферата с положителни и отрицателни йони, окиси на сярата и азота, сероводород, въглеводороди и други органични съединения. Тези вещества предизвикват изменение на физико-химичните свойства на почвата и повишена разтворимост на съединенията на тежките метали.

По тези съображения, в настоящото изследване всички почвени преби са третирани паралелно с $1n\text{--HNO}_3$ и амониево-ацетатен буфер с $\text{pH}=4,8$ за определяне съответно на киселинно-разтворимите форми и достъпните за растенията форми. Резултатите са изложени в табл.1 (в % от изходното общо количество на елементите в съответните преби).

Киселинно-разтворимата форма на мангана варира от 31 до 68 % (средно 48%), на оловото — от 36 до 76 % (средно 48 %), на цинка — от 20 до 50 %

(средно 36 %) и на медта – от 10 до 34 % (средно 21 %). Този ред доста точно съответства на реда, в който се подреждат елементите по коефициент на вариация: Mn – 100 %, Pb – 97 %, Zn – 73 %, Cu – 46 % и по големина на ореола на замърсяване около МК „Кремиковци“ (т.е. по степен на подвижност и неравномерност).

Извлекаемата с амониево-ацетатен буфер форма на елементите (т.е. достъпната за растенията форма) се изменя, както следва: за мангана – от 4,7 до 12,8 % (средно 8,5 %), за оловото – от 1,8 до 13,6 % (средно 7,0 %), за цинка – от 4,6 до 10,9 % (средно 7,0 %), за медта – от 0 до 3,6 % (средно 1,5 %). Този ред в общи линии повтаря реда на подвижност по киселинно-разтворими форми.

Систематизирани по типове почви, тези данни показват една най-обща тенденция към намаление на степента на извличане на подвижните форми (киселинно-разтворимите и достъпните за растенията форми) в реда: канелени горски почви – канелени излужени почви – алувиално-ливадни почви – смолници (табл.1). Както видяхме в предишния раздел, в същия ред намаляват и съдържанията на изследваните метали в почвите (при това паралелно със степента на въздействие на техногенните източници).

Фактически степента на извличане на подвижните форми – с 1н– HNO_3 и с амониево-ацетатен буфер – определено зависи от общото (изходно) съдържание на елементите в почвите и в крайна сметка от степента на замърсяване. Както се вижда от табл.1, киселинно-разтворимата форма, преизчислена по групи проби с различна степен на замърсяване (от фоново съдържание до V степен) расте постепенно, както следва: за Mn – от 41 до 59 %, за Pb – от 33 до 70 %, за Zn – от 22 до 47 % и за Cu – от 19 до 29 %.

Оттук се налагат два извода: първо, че различията в степента на извличане на подвижните форми в четирите типа почви се дължат преди всичко на различните концентрации на тежките метали в тях (и съответно на различната степен на техногенно въздействие) и второ, че самите подвижни форми са пряк индикатор за техногенното въздействие върху почвите.

Тежки метали в растенията

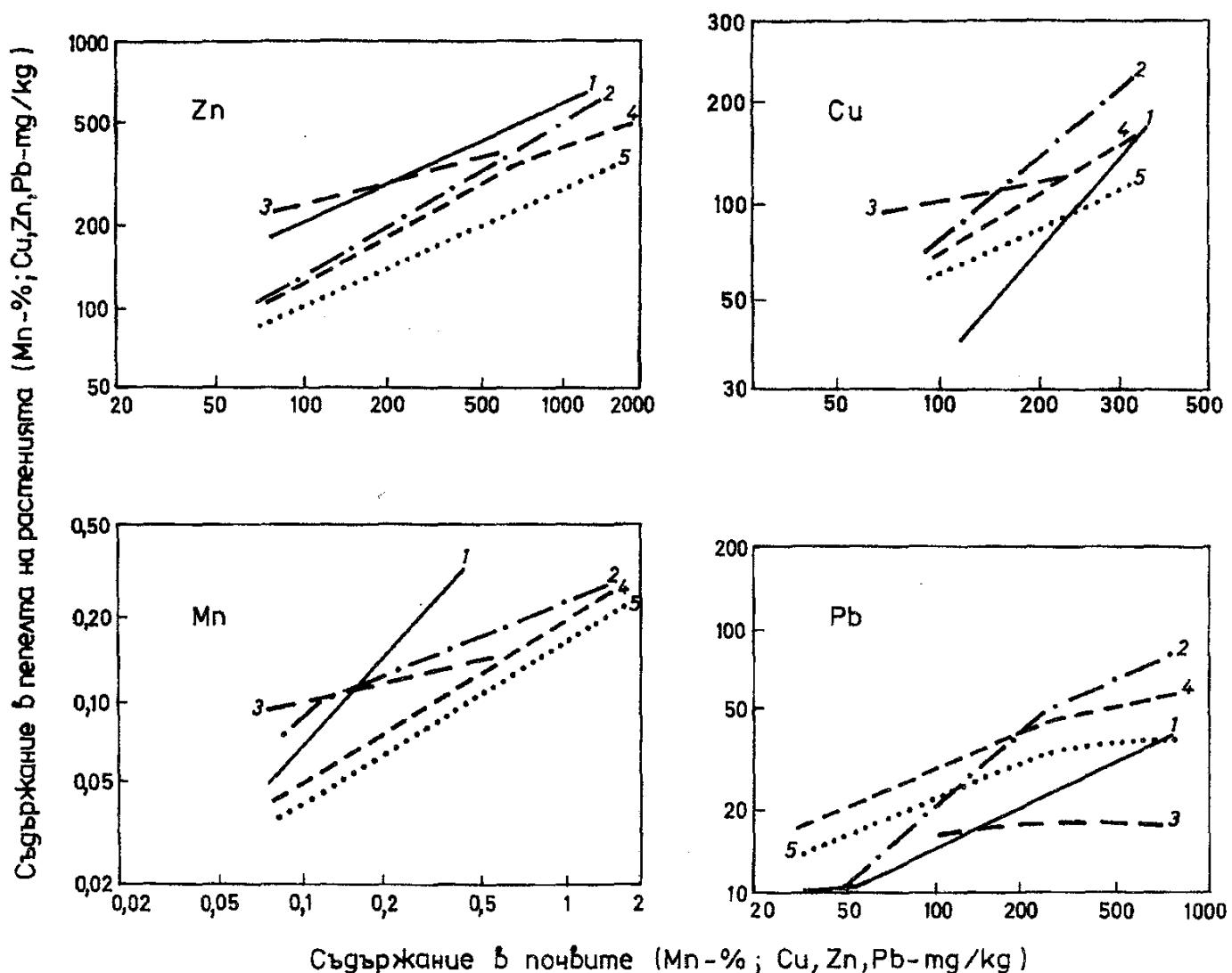
Известна е биологическата роля на мангана, медта и цинка в процесите на фотосинтезата, синтезата на нуклеиновите киселини и белтъчните вещества, фиксирането и обмяната на азота и въглеводородите, активирането на окислиително-редукционните процеси. Съдържанието на достъпни за растенията форми на тези елементи е фактор за развитието на растенията. Но излишъкът от тези форми в почвите създава предпоставки за тяхното опасно натрупване в растенията. Оловото от своя страна не е необходимо на растенията. Дори незначителното присъствие на подвижно олово в почвата може да бъде вредно в някои случаи.

За да се изследва взаимодействието между растенията и почвите, в избранныте за опробване пунктове бяха събрани преби от виреещите наоколо селскостопански растения.

Най-пълно са опробвани три вида растения: зелен лук, чушки и домати. Преби от тях са събрани от всички пунктове по два надлъжни профила (СЗ – ЮИ) и три напречни профила (С – Ю). Освен тях доста често са срещани и

събиращи зелен фасул и картофи. Общо за тези пет вида растения са построени графики на зависимост на съдържанието на всеки елемент в пепелта на растенията от съдържанието му в съответните почви (фиг. 5). В хода на опробването на почвите освен споменатите пет вида растения са срещани и опробвани порядко още 8 вида растения: захарно цвекло, зеле, кръмно цвекло, царевица, чушки-камби, моркови, круши и ябълки. Данните от всички 13 вида растения са представени в табл. 2 — с минималните и максималните съдържания в пепелта на растенията и в съответните почви и съотношенията на техните различни като показател на зависимостта между тях.

Зависимостта между съдържанието на Mn, Pb, Zn и Cu в почвите и съответно в пепелта на петте най-разпространени растения — зелен фасул, зелен лук, чушки-камби, домати и картофи (фиг.5) показва, че общо взето в пределите на намерените концентрации не съществуват физиологически бариери. Това се изразява в строго правите линии на графиките. Известно отклонение правят само манганът в зеления лук — при съдържание в почвите над 0,1 % и оловото



Фиг.5. Зависимост между съдържанието на тежките метали в почвите и в пепелта на растенията:
1 — зелен фасул; 2 — зелен лук; 3 — картофи; 4 — чушки; 5 — домати

Fig.5. Dependence between the contents of heavy metals in the soils and in the ash of plants:
1 — green haricot; 2 — green onions; 3 — potatoes; 4 — capsicum; 5 — tomatoes.

Таблица 2

Изменение на съдържанието на тежките метали в пепелта на растенията ($y_{min} - y_{max}$) в зависимост от съдържанието им в почвите ($x_{min} - x_{max}$), в mg/kg

Table 2

Variations of the content of heavy metals in the plant ash ($y_{min} - y_{max}$) depending on their content in the soils ($x_{min} - x_{max}$), in mg/kg

Растения	Mn		Pb		Zn		Cu	
	$(y_{min} - y_{max}) / (x_{min} - x_{max})$	$\Delta y / \Delta x$	$(y_{min} - y_{max}) / (x_{min} - x_{max})$	$\Delta y / \Delta x$	$(y_{min} - y_{max}) / (x_{min} - x_{max})$	$\Delta y / \Delta x$	$(y_{min} - y_{max}) / (x_{min} - x_{max})$	$\Delta y / \Delta x$
Захарно цвекло	400 — 2300 2000 — 6800	0,40 0,25	19 — 80 90 — 280	0,32 0,33	340 — 520 270 — 400	1,38 0,35	86 — 134 230 — 320	0,60 0,30
Зеле 800 — 4000	200 — 1000	0,25	19 — 96 30 — 260	0,33 0,04	200 — 440 70 — 750	0,35 0,38	49 — 126 85 — 340	0,30 0,74
Зелен фасул	400 — 3500 800 — 4000	0,97 0,44	10 — 40 30 — 720	0,04 0,03	200 — 700 80 — 1400	0,38 0,49	30 — 200 100 — 330	0,74 0,35
Кръмно цвекло	900 — 2300 800 — 4000	0,44 0,08	13 — 22 4 — 9	0,03 0,08	270 — 575 80 — 700	0,49 3,55	129 — 205 100 — 330	0,35 1,53
Царевица	250 — 300 3400 — 4000	0,08	90 — 150	0,08	407 — 940 250 — 400	70 — 270 100 — 230	70 — 270 100 — 230	1,00 1,00
Зелен лук	600 — 3000 800 — 14000	0,18	10 — 80 50 — 720	0,10	100 — 600 70 — 1400	0,35	70 — 280 90 — 300	0,50
Чушки- капии	400 — 2800 800 — 14000	0,18	18 — 60 30 — 720	0,06	100 — 500 70 — 1400	0,30	70 — 170 100 — 300	0,37
Чушки- камби	200 — 800 1200 — 14000	0,05	6 — 22 60 — 180	0,13	182 — 304 100 — 350	0,49	70 — 137 80 — 260	0,23
Домати	300 — 2400 800 — 14000	0,16	14 — 40 30 — 720	0,04	80 — 350 70 — 1400	0,20	60 — 110 100 — 320	0,10
Картофи	900 — 1500 800 — 4000	0,19	16 — 18 100 — 720	0,003	240 — 400 80 — 700	0,26	100 — 120 60 — 250	0,23
Моркови	100 — 300 800 — 4000	0,06	7 — 19 100 — 300	0,06	177 — 250 80 — 1400	0,06	65 — 120 90 — 330	0,23
Круши	100 — 200 1200 — 4000	0,04	9 — 23 30 — 260	0,06	160 — 210 150 — 750	0,08	79 — 282 110 — 340	0,88
Ябълки	100 — 300 1200 — 6800	0,04	14 — 23 36 — 280	0,04	94 — 111 70 — 400	0,05	64 — 118 75 — 320	0,22

в зеления лук, чушките и доматите — при съдържание в почвите над 200 mg/kg. Но и в тези случаи не може да се говори за истински физиологически бариери, тъй като положителната зависимост между съдържанията в растенията и в почвите продължава да съществува и след тези точки, макар и в по-малка степен.

Правата зависимост на съдържанията на елементите в пепелта на растенията от съдържанието им в съответните почви е значителен факт в геохимичната екология, тъй като при непрекъснато повишаване на концентрацията на елементите в почвите е възможно достигането на токсични концентрации в растенията. Измежду петте вида растения, разгледани във фиг.5, най-силна зависимост от съдържанията в почвите (т.е. най-силно наклонени графики) показват зеленият фасул и зеленият лук, по-слаба зависимост — чушките и доматите и най-слаба зависимост — картофите. В същия ред би трябвало да се разглежда и рисъкът за достигане на ПДК за отделните растения (Б ольшаков и др., 1978) — като живи организми и след това като храна на животните и човека.

Данните за всички 13 опробвани вида растения и съответните почви са съпоставени в табл. 2. Растенията са подредени по степен на зависимост на съдържанието на елементите в пепелта на растенията от тяхното съдържание в почвите. Тази зависимост логично може да се изрази чрез съотношението $\Delta y / \Delta x$, където Δy е диапазонът на съдържанието на елемента в пепелта на растението, Δx — диапазонът на съдържанието му в почвата. Като най-обобщен модел тази величина представлява tga , т.е. наклона на линията на зависимост в съответната координатна система $x-y$.

Подредени по този признак, растенията се групират така:

I — захарно цвекло и зеле — които се характеризират с високи стойности на натрупване на четирите елемента;

II — зелен фасул, кръмно цвекло, зелен лук и чушки-капии — които показват афинитет към Zn, Cu и Mn (но са сравнително индиферентни към оловото);

III — чушки-камби, домати и особено царевица — с афинитет към Zn и Cu;

IV — картофи — с афинитет към Zn и до известна степен Mn;

V — моркови, круши и ябълки — с афинитет към Cu.

Един по-цялостен поглед върху табл. 2 дава представа за голямото разнообразие от данни за съдържанието на елементите в пепелта на растенията — в зависимост от вида на растенията, характера на елементите, тяхното съдържание в почвите и наличието на подвижни форми, в т.ч. и на достъпни за растенията форми. Цинкът в пепелта на изследваните растения варира от 80 до 940 mg/kg, медта — от 30 до 280 mg/kg, мanganът — от 100 до 3500 mg/kg, оловото — от 4 до 96 mg/kg. Отнесени към съдържанията на елементите в съответните почви, тези величини дават следните коефициенти на биологическо поглъщане: за Zn — от 0,18 до 2,35, за Cu — от 0,30 до 1,17, за Mn — от 0,04 до 1,12 и за Pb — от 0,02 до 0,37. Получените коефициенти, макар и с известно занижение, се вписват в класификацията на Перelman (1966), според която цинкът заедно с K, Ca, Mg и Na се характеризира като елемент със силно биологическо поглъщане (с коефициент $n = 10n$), медта и мanganът заедно с Ni, Co и др. — като елемент със средно биологическо поглъщане ($0,1n-n$) и оловото заедно с Rb, Ti, V, Cr, Fe — като елемент със слабо биологическо поглъщане ($0,01n - 0,1n$).

Установените концентрации на елементите в пепелта на растенията, преизчислени на суха органична маса, дори и с максималните си стойности, не достигат в нито един конкретен случай ПДК за растенията (Болшаков и др., 1978). Обаче установените прави зависимости между съдържанията в растенията и в почвите, сравнително високите степени на извлечение на достъпни за растенията форми и безбарьерното натрупване на елементите създават предпоставки за достигане на ПДК в определени случаи на силно замърсяване на почвите.

Заключение

Установена е пространствена връзка на замърсяването на почвите с основните техногенни източници в Софийската котловина (преди всичко с МК „Кремиковци“, в по-малка степен с бившия оловно-цинков завод „Курило“, „Лакпром“ — Световрачене, комбината за цветни метали — гара Искър и в още по-малка степен — с хвостохранилището при Челопечене, сгуроотвала при Дол-

ни Богров и рудник „Кремиковци“). Природните фактори оказват известно допълнително влияние върху характера на териториалното разпределение на металите (измежду тях най-значителна е ролята на вятъра). Високата степен на подвижност на елементите създава възможност за разширяване на зоните на влияние на източниците на замърсяване. Установените различия в степента на извлечане на подвижните форми в четирите типа почви се определят най-вече от различията в общото съдържание на елементите в тях. Оттук следва, че подвижните форми са пряк индикатор за техногенното въздействие върху почвите.

Установената права зависимост на съдържанията на елементите в пепелта на растенията от съдържанията им в съответните почви е значителен факт в геохимичната екология, тъй като при непрекъснато повишаване на концентрацията на елементите в почвите е възможно достигането на пределно допустимите концентрации в растенията.

Получените резултати могат да се използват за решаването на теоретични и приложни екогохимични въпроси, както и при организацията на контрола на замърсяването на околната среда в сходни на Софийската котловина обекти.

Литература

- Ангелов, В., К. Илиев, И. Хайдутов, И. Сапунов, П. Чумаченко, Д. Чунев, Р. Маринова, И. Русанов, С. Янев. 1992. Геологка карта на България в М 1:100 000. Картен лист Ботевград.
- Большаков, В. А., Н. Я. Гальпер, Г. А. Клименко, Т. И. Пычкина, Е. В. Башта. 1978. Загрязнение почв и растительности тяжелыми металлами. Обзорная информация. М., ВАСХНИЛ, 52 с.
- Важенин, И. Г. 1987. Методические рекомендации по обследованию и картографированию почвенного покрова по уровням загрязненности промышленными выбросами. М., ВАСХНИЛ, 26 с.
- Връблянски, Б., И. Станев. 1971. Софийски грабен. — В: Тектонски строеж на България (отг. ред. И. Йовчев). С., Техника, 558 с.
- Годишник за състоянието на природната среда на Република България — 1989 г. (отг. ред. Ц. Михайлов). 1991. С., М-во на околната среда, 369 с.
- Доброволский, В. В. 1983. География микроэлементов: глобальное рассеяние. М., Мысль, 272 с.
- Жигаловская, Т. Н., Э. П. Маханько, А. И. Шилина. 1974. Микроэлементы в природных водах и атмосфере. — Тр. Инст. эксперим. метеор., 2. М., Гидрометеоиздат, 182—185.
- Загорчев, И., Р. Маринова, Д. Чунев. 1991. Геологка карта на България в М 1:100 000. Картен лист Перник.
- Илиев, К., Н. Кацков. 1990. Геологка карта на България в М 1: 100 000. Картен лист Ихтиман.
- Йолевски, М., А. Хаджианков. 1993. Карта на почвите в Софийската агломерация в М 1:300 000. — В: Атлас София и Софийска агломерация (гл. ред. К. Андреев). С., Картография ЕООД.
- Казасов, П., Т. Йорданов, А. Найденов. 1971. Проучване върху замърсяването на околната среда в района на МК „Кремиковци“ и отражението му върху здравето на населението. Доклад. С., ХЕИ, 166 с.
- КОПС. 1979. Наредба № 3: Норми относно допустимото съдържание на вредни вещества в почвата. — Държ. вестник, бр. 36, 1979.

- Перельман, А. И. 1966. Геохимия ландшафта. М., Высш. школа, 392 с.
- Петров, П., Т. Кънdev, В. Великов. 1983. Изследване химизма на ландшафтите в някои обекти на СМК „Л. И. Брежнев“. — Год. СУ, Геол.-геогр. фак., 77, № 2, 96—114.
- Постановление № 50 на Министерския съвет от 10.03.1993. Приложение № 2 — Списък на екологично замърсените земеделски земи от промишлена дейност. — Държ. вестник, бр. 24, 1993.
- Райков, Л., Х. Чулдzhийн, Л. Файтонджиев, М. Михайлов, А. Брашнарова. 1984. Проблеми на замърсяването на почвите. С., Земиздат, 276 с.
- Узунов, К. 1989. Влияние предприятия черной металлургии на загрязнение почв, растительности и вод тяжелыми металлами. Автореф. канд. диссертации. М., Московский университет, 27 с.
- Янев, С., Р. Димитрова, Д. Чунев, Ц. Цанков, Д. Тронков, И. Сапунов, П. Чумаченко, В. Ангелов, И. Русанов, И. Хайдутов, Т. Николов, П. Петров. 1992. Геологичка карта на България в M 1:100 000. Картен лист София.

Одобрена на 20.05.1996 г.

Accepted May 20, 1996