

**ПУ „П. ХИЛЕНДАРСКИ”  
БИОЛОГИЧЕН ФАКУЛТЕТ  
Катедра “Екология и ООС”**

---

**Николина Петрова Грибачева**

**МОНИТОРИНГ НА АТМОСФЕРНО ЗАМЪРСЯВАНЕ  
С МЪХОВЕ В ЗАПАДНИ РОДОПИ**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**(ПРОЕКТ)**

**на дисертационен труд**  
за получаване на образователната и научната степен “доктор”  
научна специалност Екология и опазване на екосистемите

**Научни ръководители:** доц. д-р Гана Гечева,  
проф. д-р Лиляна Юркова<sup>†</sup>

**Рецензенти:**

Пловдив · 2017 г.

Дисертационният труд съдържа 140 страници като включва 6 таблици, 16 фигури, 15 снимки и 1 брой приложения. Цитирани са 255 литературни източника, от които 33 на кирилица и 222 на латиница.

Изследванията от дисертационния труд са проведени в Лабораторията в катедра „Аналитична химия“ на Химически Факултет при ПУ „Паисий Хилендарски“ – гр. Пловдив и в Лабораторията по неутронна физика, Обединен Институт за ядрени изследвания, Дубна, Русия.

Дисертационният труд е обсъден и насрочен за защита на разширено заседание на катедра «Екология и ООС», Биологически Факултет, ПУ «П. Хилендарски» (Протокол №175 от 15.03.2017 г.).

Защитата на дисертационния труд ще се състои на 22.05.2017 год. от 11 ч. в 14 аудитория на Биологическия факултет на ПУ „Паисий Хилендарски”, гр. Пловдив, ул.”Тодор Самодумов” №2 на открито заседание на Научното жури.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в Централна библиотека на ПУ „Паисий Хилендарски”.

*С благодарност към моите научни ръководители доц. д-р Гана Гечева и проф. д-р Лиляна Юркова за гласуваното доверие, възможността и помощта, и колегите, които ме подкрепиха при реализирането на този труд!*

**Автор: Николина Петрова Грибачева**

## **1. УВОД**

Съгласно данни на Съвместната програма за мониторинг и оценка на разпространението на замърсители на въздуха на далечни разстояния в Европа (ЕМЕР), България е един от основните източници на тежки метали в Югоизточна Европа. Страната ни остава лидер в ЕС и като страна с най-мръсен въздух.

За първи път биологичен мониторинг на въздуха с мъхове се провежда през 1968 г. България се включва в проекта Атмосферно отлагане на тежки метали в Европа чрез мъхове през 1995 г. като проектът в последствие е включен в Международна кооперативна програма Растителност (UN/ECE ICP Vegetation) – Европейско атмосферно замърсяване с тежки метали чрез мъхове. Картирането на атмосферното замърсяване на база данни от мъхове позволява прецизно определяне на качеството на въздуха.

Западни Родопи са с планински релеф и по географско разположение са граничен район на страната ни с Гърция. Територията им се характеризира с ниска средна гъстота на населението, липса на значими индустриални замърсители и висок процент на защитени територии и зони. Същевременно са налице находища на олово-цинкови руди със стопанско значение в района на Мадан, Рудозем, Лъки, както и на уранова руда в близост до гр. Смолян. Към момента няма публикувани данни за ефекта на локалните източници на въздействие, както и на потенциалния трансграничен пренос върху атмосферното замърсяване в избрания район на проучване.

Оценката на въздействието на местните и трансграничните фактори се очаква да има значение при управлението на качеството на атмосферния въздух, както на регионално, така и на национално ниво. Тя би дала и възможност за последващ мониторинг и установяване на тенденции в граничния район с Република Гърция.

Предлаганата методика и пространственият модел на мокрото и сухото отлагане на тежки метали и токсични елементи от атмосферата, оценено чрез мъхове биха могли да се прилагат като основа и в други райони на страната, в които има антропогенно въздействие, например в резултат на рудодобив или в които е налице потенциален риск от трансграничен пренос.

## **2. ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР**

Според Конвенцията за трансгранично замърсяване на въздуха на далечни разстояния в Европа: „замърсяването на въздуха“ означава въвеждането от човека, пряко или косвено, на вещества или енергия във въздушната среда, което носи след себе си вредни последствия от такъв характер като заплахата за здравето на хората, нанасяне на щети върху живите ресурси, екосистемите и материалните ценности, а също така нанасяване на щети на ценности на ландшафта или пречки за други законни видове за използване на околната среда.

Замърсяването на въздуха е глобален проблем, причинен от антропогенни източници като напр. индустриални производства и превозни средства, а също и естествени източници като праха, който постъпва вторично при изветрянето на почвата. Настоящите антропогенни емисии на метали са няколко пъти по-високи от техните естествени (Chmielewska & Spiegel, 2003).

Смята се, че годишно в атмосферата постъпват около 2000 мил. t естествени аерозоли и толкова я напускат, докато само 300 мил. t имат антропогенен произход. Тежките метали се отделят главно като резултат от различни горивни процеси и

## МОНИТОРИНГ НА АТМОСФЕРНО ЗАМЪРСЯВАНЕ С МЪХОВЕ В ЗАПАДНИ РОДОПИ

промишлени дейности като металургични комбинати и промишлености. Приносът на различните източници на емисии на тежки метали в цяла Европа се е променил през последните десетилетия (ЕЕА, 2012; Travníkov *et al.*, 2012).

Сухоземните мъхове поглъщат тежки метали предимно от атмосферни отлагания, тъй като те не разполагат с коренова система. През последните три десетилетия, мъховете се прилагат успешно като биомонитори за отлагане тежки метали в цяла Европа (Harmens *et al.*, 2008; 2010b). Използването на мъхове като монитори на атмосферно замърсяване за първи път се осъществява в Швеция (Rühling & Tyler 1968; 1970).

През последните десетилетия, мъховете се прилагат успешно като монитори на атмосферно отлагане на тежки метали (Harmens *et al.*, 2007, 2008b, 2010; Zechmeister *et al.*, 2003) в Европа. Екологичен мониторинг с мъхове от 1990 г. се провежда чрез наблюдение на сухото и мокрото атмосферно отлагане на 10 тежки метали и токсични елементи на всеки 5 години в повече от 30 страни (Harmens, 2007). През 1995 г. е направен опит България да се включи в Европейския проект “Биомониторинг на атмосферното сухо и мокро отлагане на тежки метали в Европа” под ръководството на Скандинавските страни (Rühling & Steinnes (eds), 1998). Европейската програма (ICP Vegetation) е изследователска програма, която се занимава с изучаване на въздействието на основните замърсители на въздуха върху култури и (полу)естествена растителност. В рамките на тази програма се осъществява Европейско изследване чрез мониторинг на мъхове, чиято основна цел, наред с останалите задачи, е да се характеризират пространствените и времеви тенденции чрез определяне на концентрацията на тежки метали и токсични елементи в мъхове в Европа (Frontasyeva *et al.*, 2014). За тази цел се прилага т.нар. “биомониторингова техника с мъхове”. Основен документ за прилагане на подхода, е ръководството за мониторинг на тежки метали, азот и устойчиви органични замърсители в европейските мъхове, публикувано от UNECE ICP Vegetation (Международна кооперативна програма Растителност – Европейско атмосферно замърсяване с тежки метали чрез мъхове (ICP Vegetation, 2015) като основните инструкции по ръководството остават непроменени от първата версия (Rühling, 1989).

Западните Родопи обхващат територия от 8732,1 km<sup>2</sup> (или 59,25%) и по-високата част на Родопите (Пенин, 2007). Средната им надморска височина е 1098 m, като повече от половината от площта им (51,9%) се заемат от земи с надморска височина между 1000 и 1600 m. Западни Родопи бяха избрани като район на проучване, тъй като обхващат територия с ниска средна гъстота на населението: 28,5 души km<sup>2</sup> (Gecheva *et al.*, 2016), слабо развита индустрия и висок процент на защитени територии (около 11%). Тук е разположена и КФС „Рожен“. Същевременно са налице значим брой стари и действащи мини.

В рамките на НСМОС към ИАОС в района на КФС „Рожен“ през 2010-2011 г. са приложени растителни фитомонитори (мъхове, лишей, мъртва горска постилка, кора от иглолистни дървета, хвойна - клонки, смърч – иглици), при които е определено съдържанието на следните тежки метали Pb, Zn, Cu и Cd (Изпълнителна агенция по околна среда, 2011). Не са посочени обаче, видовете мъхове, както и методите за пробонабиране и анализ.

Единственото научно изследване на територията на Западни Родопи, извършено през 2010 г. като част от програмата ICP-Vegetation включва 8 пункта, които са в близост до пунктовете, наблюдавани в рамките на настоящата дисертация, което показва необходимостта от детайлна мониторингова програма (Юркуова, непубл. данни).

## МОНИТОРИНГ НА АТМОСФЕРНО ЗАМЪРСЯВАНЕ С МЪХОВЕ В ЗАПАДНИ РОДОПИ

Съчетанието от фонове и повлияни пунктове, както и липсата на данни за отлагането на замърсители, обуслови интересът към обстойно проучване и изборът на Западни Родопи като пилотен фоново-импактен район за прилагане на биомониторинговия подход с мъхове.

### **3. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ**

Основната **цел** на настоящата дисертация е да се оцени атмосферното замърсяване на територията на Западни Родопи с помощта на мъхове в условията на пасивен мониторинг за периода 2014-2015 г. Във връзка с това са поставени следните **задачи**.

1. Избор на подходящи пунктове за наблюдение на територията на Западни Родопи и видове бриофити, които могат да формират представителна проба в тези пунктове с цел проследяване на биоаккумуляцията на 22 макро- и микроелементи (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Sr, V, Zn).
2. Оценка на атмосферното замърсяване в избраните пунктове въз основа на акумулационния капацитет на мъховете и съпоставка с наличните данни за България и Европа.
3. Установяване на взаимовръзка между локални антропогенни източници на замърсяване и акумулираните елементи в биомониторите.
4. Проследяване на потенциални промени в акумулираните макро- и микроелементи за период от 2 години.
5. Оценка на биоаккумуляцията на радиоактивните метали уран (U), торий (Th) и цезий (Cs), както и на още 15 редкоземни и други елементи: Cl, Sc, Ti, Br, Rb, I, Ba, La, Ce, Sm, Tb, Tm, Hf, Ta, W.
6. Съпоставка на прилаганите аналитични методи: спектрометрия с индуктивно свързана плазма (ICP-AES, ICP-MS) и неутронно активационен анализ (NAA) по 17 елемента (Na, Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Zn, As, Se, Sr, Cd, Sb).

### **4. РАЙОН НА ПРОУЧВАНЕ, МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ**

#### **Описание на пунктовете за пробонабиране**

Избраните пунктове за мониторинг с общ брой 15, включват два пункта в близост до стари уранови мини (№1, №9; Табл. 1<sup>1</sup>), три в обхвата на функциониращи оловно-цинкови рудници (№2, №3, №4), един до хвостохранилище (№5), а девет бяха приети като потенциални фонове при първоначалния анализ на източниците на въздействие (№6, №7, №8, №10, №11, №12, №13, №14, №15).

Във всеки от избраните пунктове бяха следвани методичните препоръки на ICP-V ръководството (Frontasyeva *et al.*, 2014), съгласно което всеки пункт илюстрира състоянието на площ от 1000 km<sup>2</sup> и бе събрана по една представителна проба на година, която включва минимум 2 подпроби в рамките на работна площадка с размер 50 x 50 m.

---

1

Номерацията на таблиците и фигурите, включени в автореферата (проект) съответства на последователността им в дисертационния труд.

МОНИТОРИНГ НА АТМОСФЕРНО ЗАМЪРСЯВАНЕ С МЪХОВЕ В ЗАПАДНИ РОДОПИ

Табл. 1. Избрани пунктове за мониторинг на територията на Западни Родопи.

№	пункт	най-близко населено място	координати		надм.в., m
			N	E	
1	с. Киселчово Рудник	с. Киселчово	41.53461	24.576694	1066
2	Дружба	гр. Лъки	41.76622	24.809278	1000
3	гр. Рудозем, шахта север	гр. Рудозем	41.50292	24.855611	930
4	гр. Мадан - шахта	гр. Мадан	41.46781	24.959278	788
5	ХХ Ерма река	с. Ерма река	41.42085	25.036028	580
6	с. Светулка Местността	с. Светулка	41.56639	25.101583	705
7	Белите брези яз. Цанков камък, град	гр. Ардино	41.57831	25.161667	930
8	Девин	гр. Девин	41.73703	24.419722	677
9	с. Барутин яз. Голям	с. Барутин	41.59006	24.148611	1040
10	Беглик	гр. Батак	41.81478	24.130528	1560
11	яз. Батак Местността	гр. Батак	41.95022	24.147694	1143
12	Юндола с.	с. Юндола	42.03417	23.907444	1070
13	Момчиловци Местността	с. Момчиловци	41.65906	24.774694	1215
14	Рожен	с. Проглед	41.67001	24.735722	1430
15	с. Бачково	с. Бачково	41.95001	24.868944	425

### Мъхове и пасивен биомониторинг

При пробосъбирането, транспорта, съхранението и предварителната обработка на пробите са следвани методичните препоръки на Европейската програма (ICP Vegetation, 2010).

#### Аналитични методи

Във всички проби от настоящото изследване елементите: P, K, Ca, S, Na, Mg, Mn, Fe, Al, Zn, Cu, Pb и Sr бяха определени по метода на атомно-емисионна спектроскопия с индуктивно свързана плазма (ICP-AES) в катедра “Аналитична химия и компютърна химия”, Химически факултет, ПУ „П. Хилендарски“. По ICP-MS бяха определени елементите: Cr, Co, Cd, V, Ni, As, Hg, Se, Sb.

Аналитичната прецизност беше осигурена с повторения петкратно отчитане на елементите във всяка проба, празни проби и стандартни разтвори със съответното аналитично качество (Merck). Използвани са стандартни материали - първият М2 (съдържащ повишени концентрации метали) и М3 с фонов нива (Steinnes *et al.*, 1997). Получените концентрации са изразени в  $\text{mg kg}^{-1}$  суха маса.

Съдържанието на As и Se в някои от пробите от 2014 г. беше под границата на определяне (LOQ), която бе: As  $0.5 \text{ mg kg}^{-1}$ , респективно за Se  $0.6 \text{ mg kg}^{-1}$ .

## МОНИТОРИНГ НА АТМОСФЕРНО ЗАМЪРСЯВАНЕ С МЪХОВЕ В ЗАПАДНИ РОДОПИ

Избрани растителни проби от 2015 г. (n=15) бяха подложени на сравнителен анализ по ICP и неутронно активационен анализ (NAA). При NAA бяха определени елементите: Na, Mg, Al, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Cd, Sb, I, Ba, Cs, La, Ce, Sm, Tb, Tm, Hf, Ta, W, Th, U. Анализът бе извършен в Лаборатория по неутронна физика, Обединен Институт за ядрени изследвания, Дубна, Русия. За достоверността на многоелементния анализ също се приложиха петкратно отчитане на всеки елемент във всяка проба, празни проби, реактиви и стандартни разтвори. Концентрациите на анализирания елементи са представени в  $\text{mg kg}^{-1}$ .

### Статистически методи

За оценка по взаимовръзките (зависимостите) между отделните химични елементи е приложен корелационен анализ. За оценка на разликите между различни статистически редове (независими извадки), е използван параметричния критерий на Student като Получените t-стойности са сравнени с критичните значения на критерия на Student при съответния брой степени на свобода (FG) и трите степени на вероятност ( $p \leq 0,05$ ,  $p \leq 0,01$ ,  $p \leq 0,001$ ). Статистически достоверните разлики са оценени съответно като осигурени (значими), добре осигурени (много значими) и много добре осигурени (много силно значими).

Линейната корелация, както t-критерия на Student са реализирани с компютърна програма Statistica (StatSoft Inc., 2004).

Използвани са методи на анализ на главните компоненти (Principal component analysis - PCA) в програмата CANOCO ver. 5 (ter Braak & Šmilauer, 2002). Преди провеждането на анализите, данните за елементния състав са трансформирани, като е използвана коренквадратна трансформация ( $x' = \log(x + 1)$ ).

Цветните контурни карти са изработени с ArcMAP, част от програма ArcGIS, интегрирана географска информационна система (GIS) и се основават на EMEP 50 x 50  $\text{m}^2$  мрежа, която показва средната концентрация на елементите за всяка проба

## 5. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

### Макро- и микроелементи

В низходящите редове на анализирания 22 елемента в тъканите на мъховете доминира калцият, с изключение на пробите от пунктовете при яз. Батак и с. Светулка, следван от калий, алуминий и фосфор. От микроелементите в най-големи количества се установява олово (n=8), следвано от стронций и ванадий (в по 3 пункта) и от мед (n=1). Прави впечатление, че в пунктовете, разположени на над 1000 m надм. в. оловото е изместено от ванадий и стронций. Ванадият се свързва предимно с автомобилният транспорт (ЕЕА, 2012;. Travnikov *et al.*, 2012), но в коментирания пункт поради ниската му интензивност, този фактор може да бъде пренебрегнат. Естествен източник на V са фосилните горива (въглища, битум, асфалт и др.) като повишени негови нива се свързват и със завишени концентрации на сяра (Rehder, 2008). Вероятен механизъм за вторично постъпване в живите организми е чрез процесите на разграждане, по-специално чрез акумулация от феноли, формирани при разграждане на лигнин, хумусни вещества, абсорбция от подпочвени води, в райони, в които водите преминават през богати на ванадий минерали. В този смисъл установеното натрупване на елемента в използвания биомонитор е по-вероятно да е резултат от фоновите нива на ванадий в проучваните територии. Стронцият е на предни позиции и в пробите от района на гр. Мадан и х. Белите брези. Този елемент постъпва главно от почвата и подобно на калция се

## МОНИТОРИНГ НА АТМОСФЕРНО ЗАМЪРСЯВАНЕ С МЪХОВЕ В ЗАПАДНИ РОДОПИ

акумулира от растителните организми с проводяща тъкан основно пасивно, но активно усвояване също е възможно (Isermann, 1981).

От анализираните 22 макро- и микроелементи през 2014 г. най-силно варира елементът V (72 пъти), следван от Cd (24 пъти) и Sb (22 пъти), Pb и Ni (15 пъти), следвани от Co (14 пъти), Zn (10 пъти), Fe (9 пъти), Mn, Cr и As (7 пъти), Sr (6 пъти), Ca, F, Al, Cu (3 пъти) (Табл. 3).

Табл. 3. Минимални, максимални концентрации и медиани, 2014 г.

Елемент, mg kg <sup>-1</sup>	минимум	максимум	медиана
<b>Al</b>	1711	6008	2726,45
<b>As</b>	< 0,5	3,4	1,98
<b>Ca</b>	4010	14475	7047,18
<b>Cd</b>	0,08	1,92	0,41
<b>Co</b>	0,2	2,8	0,37
<b>Cr</b>	1,5	10,5	2,16
<b>Cu</b>	3,8	11,3	5,20
<b>Fe</b>	399	3596	839,45
<b>Hg</b>	0,01	0,02	0,01
<b>K</b>	3400	6557	4846,10
<b>Mg</b>	812	1670	1286,84
<b>Mn</b>	42	302	111,73
<b>Na</b>	385	464	425,78
<b>Ni</b>	0,8	12	1,71
<b>P</b>	1062	3268	2006,59
<b>Pb</b>	4,30	60,1	11,34
<b>S</b>	706	1322	997,55
<b>Sb</b>	0,02	0,45	0,10
<b>Se</b>	<0,6	<0,6	н.п.
<b>Sr</b>	5,9	40,2	20,47
<b>V</b>	1,4	101	6,89
<b>Zn</b>	14,4	143	39,95

Анализът на неорганичния състав показва най-силно вариране на елемента As (72 пъти), следван от Pb (33 пъти) и Cr (22 пъти), V (14 пъти), Co и Ni (13 пъти), следвани от Fe (10 пъти), Mn (7 пъти), Al, Cd, Sb (5 пъти), Zn (4 пъти), K, Ca, P, Sr, Hg (3 пъти) (Табл. 4).



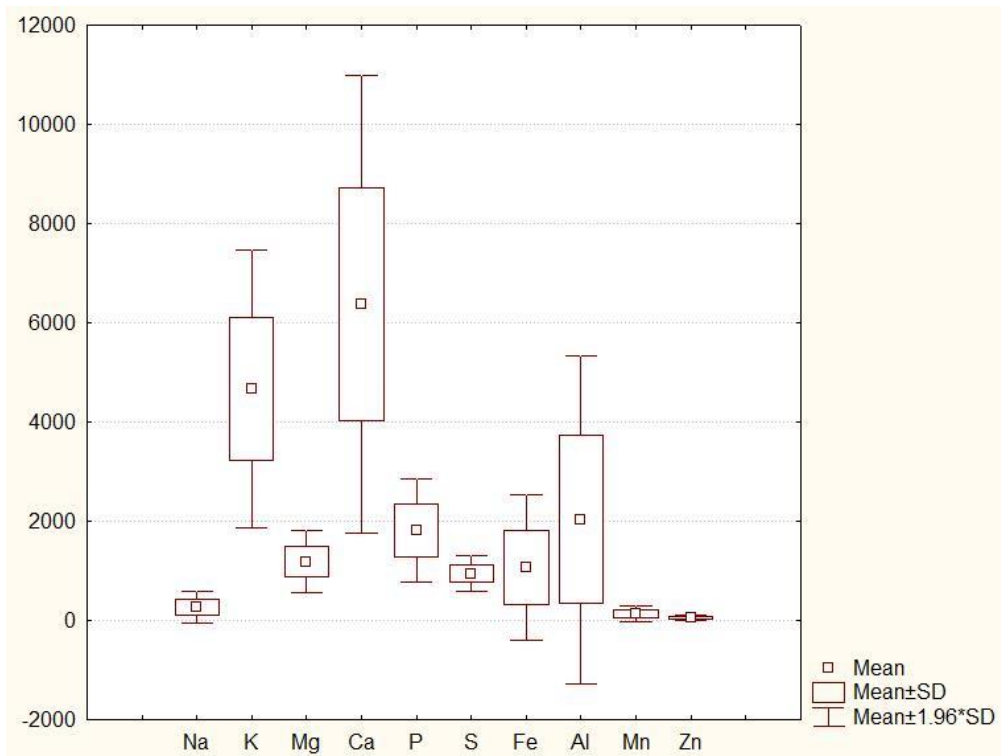
МОНИТОРИНГ НА АТМОСФЕРНО ЗАМЪРСЯВАНЕ С МЪХОВЕ В ЗАПАДНИ РОДОПИ

Табл. 4. Минимални, максимални концентрации и медиани, 2015 г.

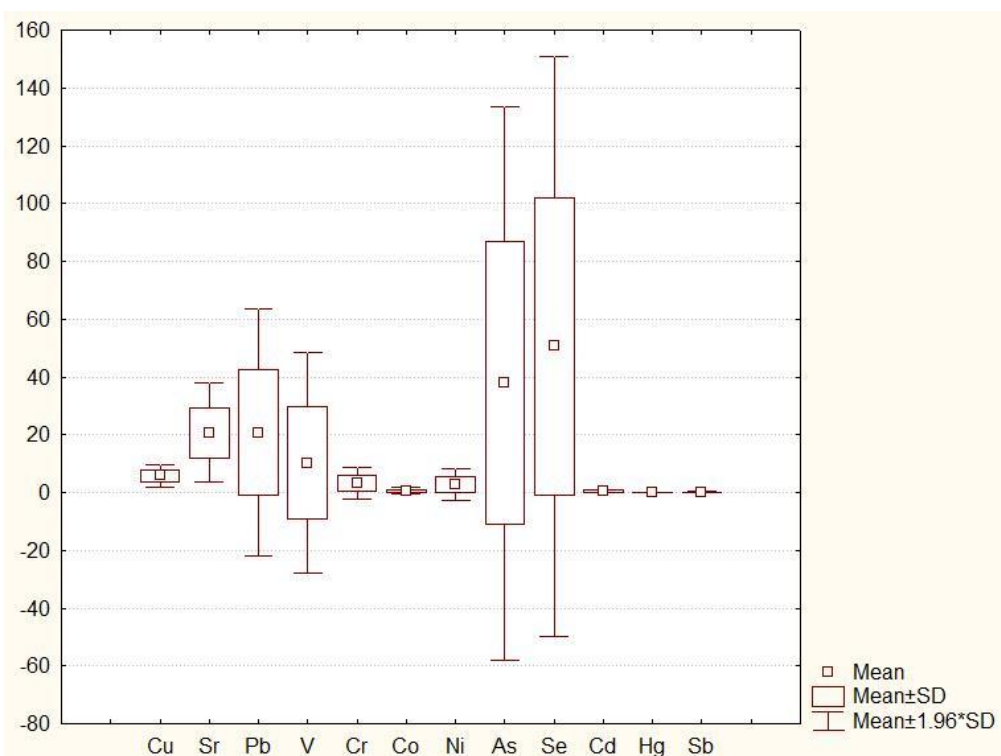
Елемент, mg kg <sup>-1</sup>	минимум	максимум	медиана
<b>Al</b>	182,8	1123	756,70
<b>As</b>	0,1	7,2	0,31
<b>Ca</b>	3787	11247	5560,09
<b>Cd</b>	0,13	0,72	0,38
<b>Co</b>	0,1	1,3	0,43
<b>Cr</b>	0,5	11	1,56
<b>Cu</b>	3,7	8,7	5,23
<b>Fe</b>	204	2201	829,92
<b>Hg</b>	0,018	0,063	0,04
<b>K</b>	2954	9991	4065,58
<b>Mg</b>	770	1540	1060,92
<b>Mn</b>	33	236	95,07
<b>Na</b>	76	130	96,48
<b>Ni</b>	0,8	10	2,59
<b>P</b>	923	2726	1720,35
<b>Pb</b>	1,6	99	10,91
<b>S</b>	671	1317	865,50
<b>Sb</b>	0,02	0,1	0,06
<b>Se</b>	0,1	0,3	0,19
<b>Sr</b>	10,4	33,4	15,85
<b>V</b>	0,5	6,9	2,58
<b>Zn</b>	21,3	89,5	40,15

Сравнението на нивата на макроелементите за периода 2014-2015 г. показва най-значими вариации при елементите калций (максимум 14474,9 mg kg<sup>-1</sup>; минимум 3786,9 mg kg<sup>-1</sup>; SD=2356,6), алуминий (максимум 6007,8 mg kg<sup>-1</sup>; минимум 182,8 mg kg<sup>-1</sup>; SD=1691,9) и калий (максимум 9991 mg kg<sup>-1</sup>; минимум 2954,1 mg kg<sup>-1</sup>; SD=1431,7) (Фиг. 3), а при микроелементите на селен (максимум 101 mg kg<sup>-1</sup>; минимум 0,06 mg kg<sup>-1</sup>; SD=51,3), арсен (максимум 101 mg kg<sup>-1</sup>; минимум 0,05 mg kg<sup>-1</sup>; SD=48,9), олово (максимум 99,4 mg kg<sup>-1</sup>; минимум 1,62 mg kg<sup>-1</sup>; SD=21,9) и ванадий (максимум 101,4 mg kg<sup>-1</sup>; минимум 0,51 mg kg<sup>-1</sup>; SD=19,5) (Фиг. 4).

## МОНИТОРИНГ НА АТМОСФЕРНО ЗАМЪРСЯВАНЕ С МЪХОВЕ В ЗАПАДНИ РОДОПИ



Фиг. 3. Бокс-плот диаграма на макроелементите, 2014-2015 г.



Фиг. 4. Бокс-плот диаграма на микроелементите, 2014-2015 г.

Сравнението на отчетените нива в концентрациите на тежките метали и токсичните елементи (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, V, Zn) на територията на Западни Родопи, и последните налични данни за страната и Европа (данните от последното проведено проучване ICP Vegetation 2015/2016 предстои да се публикуват най-рано в края на 2017 г.), представени на Табл. 5, могат да бъдат обобщени, както следва.

## МОНИТОРИНГ НА АТМОСФЕРНО ЗАМЪРСЯВАНЕ С МЪХОВЕ В ЗАПАДНИ РОДОПИ

Медианите на тежките метали и токсичните елементи в Западни Родопи за периода 2014-2015 г. са значително по-високи от всички медиани за България и Европа към 2010 г., с изключение на мед.

Направеното сравнение показва, че разликата между максималните концентрации в Европа и Западни Родопи са най-големи за никел (71 пъти) и мед (61 пъти). Максималните нива на хром са 27 пъти по-високи при изследванията, проведени в Европа, а за кадмий и цинк, максималните нива в Европа превишават тези в Западни Родопи съответно с 12 и 10 пъти. За елементите желязо и арсен, разликата достига съответно 8 и 7 пъти. За останалите елементи проучванията показват 5 и по-малки от 5 пъти разлики между максималните стойности. Изключение по отношение на максималните концентрации на територията на Западни Родопи прави ванадий, чиито стойности са 2 пъти по-високи от тези в Европа.

Измерените минимални концентрации за района на Западни Родопи през 2014-2015 г. са по-високи от докладваните минимални за страната и континента. Минималната стойност на Al (яз. Батак) е около 2 пъти по-ниска от концентрацията, измерена за България и близо 7 пъти по-висока от тази за Европа през 2010 г. (Yurukova *et al.*, 2014). Минималната концентрация на арсен (яз. Батак, с. Барутин) е сходна с минималната за България през 2010 г. и 5 пъти по-висока от тази за Европа през 2010 г. Минималните стойности на Cd в Западни Родопи също надвишават минималните за Европа близо 5 пъти. Минимумът на елемента хром (с. Барутин) е значително по-висок от измерените минимални стойности за България (2 пъти) и Европа (27 пъти). Минималната стойност на мед (с. Барутин) надвишава тази за България близо 2 пъти, а за Европа 16 пъти. Минимумът на желязо е по-висок от този за Европа (8 пъти). Минималните концентрации за никел са сходни с минималните за България и приблизително 6 пъти по-високи от минималните за Европа. Минималната концентрация на Pb (с. Барутин) е 6 пъти по-висока от тази в Европа за 2010 г. и приблизително сходни с тези измерени в България. Минималните концентрации на ванадий са близо 5 пъти по-високи от тези, измерени в Европа. Стойностите за Zn са значително по-високи от минимално измерените през 2010 г. в Европа (24 пъти) и България (близо 2 пъти).

Табл. 5. Тежки метали и токсични елементи, анализирани в мъхове на територията на Западни Родопи, България и Европа (\* - по Yurukova et al. (2014); \*\* - обработени данни от 28 Европейски страни по Harmens et al. (2008)).

Елемент, mg kg <sup>-1</sup>	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	V	Zn
<b>Зап. Родопи 2014-2015</b>										
Брой пунктове	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Минимум	183	0,1	0,08	0,47	3,7	204	0,81	1,6	0,51	14
Максимум	6008	7,2	1,9	11	11	3596	12	99	101	143
Средно	2030	1,3	0,46	3,2	5,8	1073	3,0	21	10	47
Медиана	1417	0,42	0,40	2,1	5,2	835	2,1	11	3,0	40
<b>България 2010-2011*</b>										
Брой пунктове	129	60	129	129	129	129	129	129	129	129
Минимум	402	0,15	0,043	0,72	2	307	0,84	1,69	0,96	8,22
Максимум	8886	10,8	7,75	38,1	270	8546	82,1	333	22,4	286
Средно	1493	1,08	0,39	3,46	12,2	1534	4,37	16,8	3,96	30,6
Медиана	1245	0,63	0,21	2,06	7,01	1101	2,61	8	3,07	22,2
<b>Европа 2010-2011**</b>										
Брой пунктове	3707	3624	4350	4223	4170	4119	4171	4174	4137	4398
Минимум	25	0,02	0,003	0,11	0,23	27	0,14	0,27	0,11	0,6
Максимум	34400	51,1	24	293	672	29500	857	333	58,3	1440
Средно	1049	0,38	0,31	3,21	8,58	848	3,47	6,27	2,33	35,2
Медиана	534	0,2	0,15	1,45	5,67	416	1,57	3,11	1,37	30,8

## МОНИТОРИНГ НА АТМОСФЕРНО ЗАМЪРСЯВАНЕ С МЪХОВЕ В ЗАПАДНИ РОДОПИ

Най-голям брой положителни корелации са установени при елементите Fe, Al и Cu ( $n=9$ ;  $p<0,05$ ), следвани от елементите Sb ( $n=7$ ); Na, Mg, Ca, Co ( $n=6$ ); Se, V, Cd ( $n=5$ ); Cr и Ni ( $n=4$ ); K, P, S, As, Zn, Pb ( $n=3$ ); As с 2 и една при Mn (с макроелемента K).

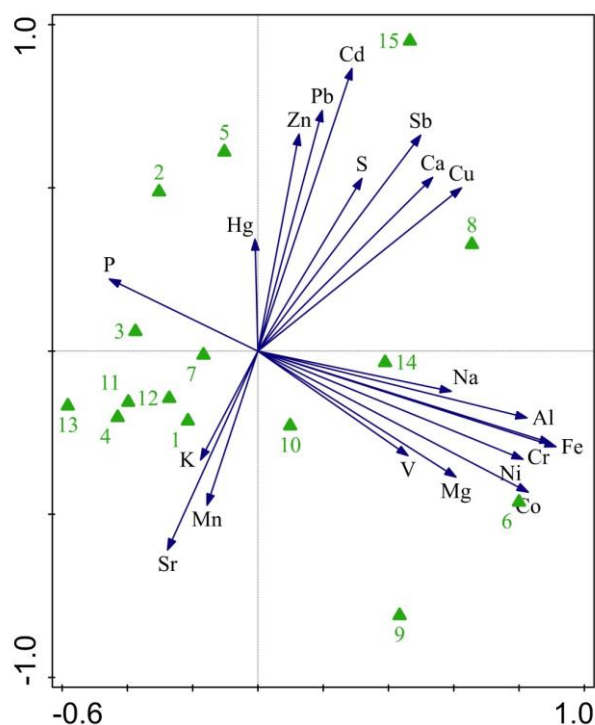
Прави впечатление положителната корелация между тежките метали цинк, мед, олово и кадмий.

Елементът Hg корелира отрицателно с 6 елемента, най-силно със Se ( $-0,88$ ;  $p<0,05$ ) Na ( $-0,86$ ;  $p<0,05$ ), следвани от Al, As, K и P. Стронцият също има една отрицателна корелационна зависимост с елемента Sb.

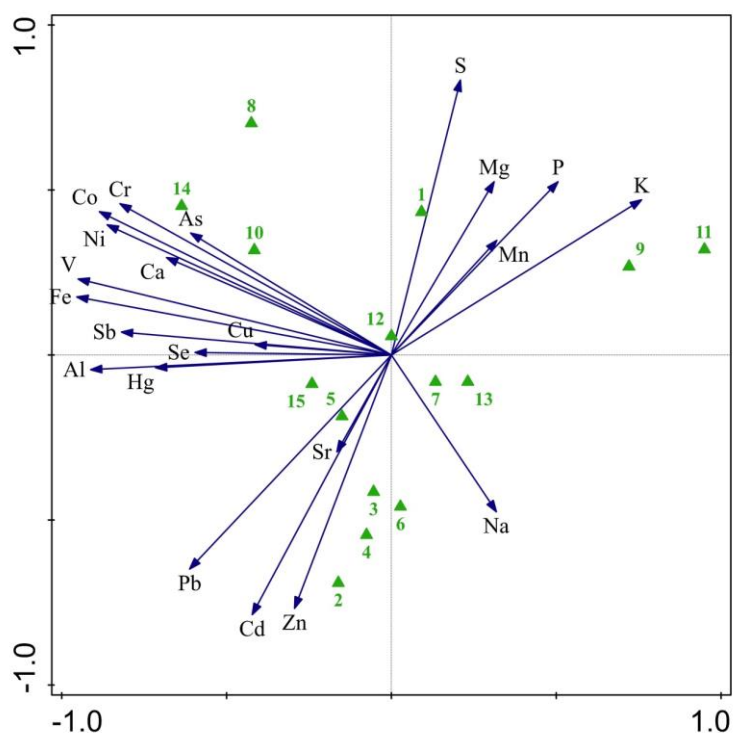
### Макро- и микроелементи: оценка по пунктове

Приложеният линеен ординационен анализ на данните (анализ на главните компоненти - Principal Component Analysis, PCA) (Фиг. 5) показва, че първата ординационна ос (eigenvalue 0,305) корелира положително с елементите Al, Co, Cr, Fe, Mg, Na, Ni и V, а втората (eigenvalue 0,232) с Ca, Cd, Cu, Hg, Pb, S, Sb и Zn. Районите със близки до средните нива на анализирания елементи са разположени в долната половина на диаграмата (пунктове 7, 11, 12, 13, 4, 1, 10 и 14). В долната дясна част на фигурата са локализирани двата пункта под въздействие на серпентинити, докато в горният край на диаграмата са пунктовете под най-силен натиск от рудодобив и рудопереработка (пунктове 2, 5 и 15).

Ординационният анализ на наблюдаваните елементи през 2015 г. показва аналогични резултати. Първата ос корелира (0,420) с 12 макро- и микроелемента, докато втората ос корелира положително (0,200) с макроелементите K, Mg, Mn, P и S. В долната лява част на ординационната диаграма ясно са локализирани пунктовете със значимо антропогенно въздействие (15, 5, 3, 4 и 2), при които има силно изразено повишено атмосферно отлагане, по-специално на стронций, олово, кадмий и цинк (Фиг. 6).



Фиг. 5. Ординационна диаграма (приложен линеен анализ - PCA), 2014 г.



Фиг. 6. Ординационна диаграма (приложен линеен анализ - PCA), 2015 г.

Въз основа на предходното национално изследване в периода 2010-2011 г. (Юрукова, непубл. данни) би могло да се направи сравнение с 8 пункта, които са в близост до пунктовете, наблюдавани в рамките на настоящата дисертация. За пункт рудник Дружба е направено сравнение с данни за 2 пункта, отстоящи съответно на 3 и 15 km. Първият при с. Здравец се характеризира с концентрации на анализирани елементи между 2 и 3 пъти по-високи през периода 2010-2011 г. с изключение на оловото, чиито стойности са 5 пъти по-високи през 2015 г. Вторият пункт по пътя за Кръстова гора обаче е с нива на анализирани елементи по-ниски от получените от нас. През 2015 г. концентрациите на елемента ванадий са 88 пъти по-високи в сравнение с тези измерени през 2010-2011 г. Същото се отнася и за олово (20 пъти), цинк (8 пъти), кадмий (5 пъти), мед, хром, желязо и никел (2 пъти). Останалите елементи са с прибилизително близки стойности.

Пунктът при гр. Рудозем също е сравнен с 2 пункта на разстояние около 8 km като при този при с. Чепинци концентрациите на елементите цинк и олово са 4 пъти по-ниски в сравнение с пробите от 2015 г. Това важи и за кадмий и арсен (3 пъти), никел (2 пъти). Концентрациите на останалите елементи са със сходни стойности през двата периода на отчитане. Следващият пункт при с. Елховец обаче е с нива на всички елементи, анализирани през 2010-2011 г. по-високи от тези отчетени през 2015 г. Най-силно е изразена разликата на елемента мед, чийто концентрации са 11 пъти по-високи, следван от арсен (3 пъти) и хром (2 пъти).

Пунктът ХХ Ерма река може да бъде съпоставен също с 2 пункта като данните от граничната зона с Гърция (отстояние 20 km) през 2010-2011 г. са по-високи за желязо (6 пъти), алуминий (5 пъти), никел и ванадий (3 пъти), мед (2 пъти). Единствено концентрациите на арсен са 5 пъти по-високи през 2015 г. Вторият пункт при самия гр. Златоград, на отстояние 16 km, има по-високи стойности на арсен (4 пъти) и алуминий (2 пъти). През 2015 г. концентрациите на елемента цинк са 3 пъти по-високи, както и на желязо, никел, олово, кадмий и ванадий (2 пъти).

## МОНИТОРИНГ НА АТМОСФЕРНО ЗАМЪРСЯВАНЕ С МЪХОВЕ В ЗАПАДНИ РОДОПИ

Пунктът при с. Бачково показва по-високи нива на Cd (6 пъти) и As (4 пъти) през 2015 г. Нивата на никел са 5 пъти по-високи през 2010-2011 г. Същото се отнася и за алуминий (4 пъти), мед и желязо (2 пъти). За периода 2010-2011 г. в района се запазват сравнително високи нива на олово.

Пунктът при с. Киселчово е с повишени нива на елемента арсен (3 пъти) през 2015 г. сравнени с тези от 2010-2011 г. Същото се отнася за нивата на мед, желязо, ванадий, цинк и никел, които са 2 пъти по-високи. Изключение прави кадмия, чийто стойности (2 пъти) са по-високи през 2010-2011 г. Концентрациите на останалите елементи са приблизително сходни.

В обобщение, могат да бъдат изведени следните потенциални фактори за по-високите концентрации, измерени в мъхове в някои пунктове на територията на Западни Родопи:

1. Наличие на природни геохимични аномалии, които са свързани с рудодобив и които оказват влияние за елементи кадмий и олово. Въз основа на ефекта на тези природни геохимични аномалии, проучен от Kuikin (2003), може да се предположи увеличаване на концентрацията на Cd и Pb в анализирани проби от мъхове на проучваната територия. Разликата между нивата на кадмий в районите на открити рудници (пунктове рудник Дружба, гр. Лъки, рудник Рудозем, рудник Мадан; хвостохранилище Ерма река, с. Барутин), стари мини (с. Киселчово) и оловно-цинкови руди и обогатителни фабрики, в сравнение с по-слабо повлияни пунктове е средно 15 пъти. При елемента олово тази разлика е 24 пъти.

2. Влияние на серпентинити, особено по отношение на никел, чийто максимум за Западни Родопи е отчетен в пункта при с. Светулка.

3. Повишаване на броя на инсталациите за отопление, използващи нискокачествени въглища (Cd и Pb): с. Момчиловци, яз. Батак. Битовото отопление в много български села и някои градове се осъществява най-вече от нискокачествени въглища.

4. Трансграничен пренос, т.е. югоизточен Европейски градиент, например за метали като Sr които се асоциират с пренос на въздушни маси.

Спадът на емисиите и отлагането на тежки метали в цяла Европа е довело до намаляване на концентрацията на тежки метали в мъхове от 1990 г. насам, като намалението продължава за всички метали между 2005 г. и 2010 г. За много метали най-голям спад настъпва в периода между 1990 и 1995 г. (или 2000 г.). Много източници на емисии са станали по-чисти, например чрез използване на филтри или други по-добри налични технологии, чрез замяна на въглища с газ като източник на гориво, или поетапно прекратяване на използването на оловен бензин в много части на Европа. В допълнение, някои много замърсяващи локални емитери са били спрени от 1990 г. насам, и по-специално в Източна Европа. За приоритетни метали кадмий, олово и живак спадът в концентрацията в мъхове от 1990 г. (или 1995 г., за живак) е във връзка със споразумението на ЕМЕР за намаляване на атмосферното отлагане на метали (Travnikov *et al.*, 2012 г.). От 1990 г., концентрацията на метали в мъхове е намаляла най-много за олово (77%), ванадий (57%), желязо (52%) и кадмий (51%), следвани от хром (43%), цинк (34%) и никел (33%). Най-нисък спад се наблюдава за мед (11%). За арсен и живак, концентрацията в мъхове е намаляла с 26% и 23% съответно от 1995 г. насам.

През 2015 г. с оглед наличието на уранови мини в близост до с. Барутин и с. Киселчово на територията на Западни Родопи, бе извършен анализ и за съдържанието на радиоактивните метали уран (U), торий (Th) и цезий (Cs), както и на още 15 рядкоземни и други елементи. Най-високи концентрации на уран и торий

са измерени в района на с. Киселчово: 0,38 и 0,68 mg kg<sup>-1</sup>, а максимална концентрация от цезий (0,81 mg kg<sup>-1</sup>) е установена в пункта при яз. Голям Беглик.

Максималната концентрация на уран в България, измерена при пробонабиране през 2005 г. е 6,23 mg kg<sup>-1</sup> (Marinova *et al.*, 2010), която сравнена с установения максимум за Западни Родопи е близо 17 пъти по-висока. За Македония максималната концентрация е 1,45 mg kg<sup>-1</sup>, а Румъния 1,36 mg kg<sup>-1</sup>, които съответно са 4 и 3 пъти по-високи от тези в Западни Родопи. В същото време обаче, концентрацията на уран в Западни Родопи е 3 пъти по-висока от измерената максимална в Норвегия (0,138 mg kg<sup>-1</sup>). Високи нива на уран са измерени също и при Рожен (0,30 mg kg<sup>-1</sup>), яз. Цанков камък (0,25 mg kg<sup>-1</sup>) и яз. Голям Беглик (0,15 mg kg<sup>-1</sup>). За Сърбия максималните стойности на цезий (18,2 mg kg<sup>-1</sup>) са 22 пъти по-високи от тези отчетени в Западни Родопи. За България (5,71 mg kg<sup>-1</sup>) и Румъния (3,4 mg kg<sup>-1</sup>), максималната концентрация е съответно 7 и 4 пъти по-висока сравнена с тази измерена в района на Западни Родопи. Концентрацията на цезий за Западни Родопи е приблизително сходна с тази в Норвегия (0,87 mg kg<sup>-1</sup>). За елемента торий максималните нива измерени в България са 23 mg kg<sup>-1</sup> или 34 пъти по-високи от тези в Западни Родопи. Концентрацията на торий в изследваната от нас територия е съответно 11 и 6 пъти по-ниска от максималната измерена в Македония (7,6 mg kg<sup>-1</sup>) и Румъния (4,16 mg kg<sup>-1</sup>). За Норвегия отчетените максимални нива (0,24 mg kg<sup>-1</sup>) са 3 пъти по-ниски сравнени с тези за Западни Родопи. Най-високи максимални концентрации на скандий са измерени в района на яз. Голям Беглик – 0,83 mg kg<sup>-1</sup>, които са 9 пъти по-ниски от нивата за България (7,2 mg kg<sup>-1</sup>), 8 пъти по-ниски от установените в Македония (6,79 mg kg<sup>-1</sup>), 7 и 5 пъти по-ниски от максималните концентрации, измерени съответно в Румъния (6,13 mg kg<sup>-1</sup>) и Сърбия (4,13 mg kg<sup>-1</sup>). Същевременно концентрацията измерена в Западни Родопи е 4 пъти по-висока в сравнение с измерената в Норвегия (0,22 mg kg<sup>-1</sup>). В пункт яз. Голям Беглик е регистрирана и максимална стойност за елемента титан (303 mg kg<sup>-1</sup>): 9 пъти по-ниска стойност от тази за България (2590 mg kg<sup>-1</sup>), 4 пъти по-ниска от тази в Македония (1379 mg kg<sup>-1</sup>), и 5 пъти по-висока от тази за Норвегия (66,4 mg kg<sup>-1</sup>). Концентрацията на бром е най-висока в района на с. Киселчово (4,4 mg kg<sup>-1</sup>). Тази концентрация е 5 пъти по-ниска в сравнение с данните за Румъния (20,9 mg kg<sup>-1</sup>) и Норвегия (20,3 mg kg<sup>-1</sup>) и 4 пъти по-ниска от тази в Сърбия (18,4 mg kg<sup>-1</sup>) и цяла България (18 mg kg<sup>-1</sup>). В пункт с. Киселчово е установена максимална концентрация на рубидий от 26,5 mg kg<sup>-1</sup>, т.е. 5 пъти по-ниска концентрация от тази измерена в Румъния (135 mg kg<sup>-1</sup>) и 3 пъти по-ниска от тази в Македония (87 mg kg<sup>-1</sup>). Елементът йод е с максимални нива при с. Киселчово (1,6 mg kg<sup>-1</sup>). Тези нива са 26 пъти и 4 пъти по-ниски от измерените съответно за Норвегия (41,7 mg kg<sup>-1</sup>) и страната (6,31 mg kg<sup>-1</sup>). В Румъния максималната концентрация на барий е 658 mg kg<sup>-1</sup>, а България 294 mg kg<sup>-1</sup>. Тези концентрации са 6 и 3 пъти по-високи от максималната измерена в района на с. Киселчово, Западни Родопи (103 mg kg<sup>-1</sup>). Максималната концентрация на лантан измерена в района на яз. Цанков камък (2,2 mg kg<sup>-1</sup>) е 28 пъти по-ниска от максимума за България (61,7 mg kg<sup>-1</sup>), 10 пъти по-ниска от максимума за Македония (22 mg kg<sup>-1</sup>) и 7 пъти по-ниска от тази за Румъния 15,2 mg kg<sup>-1</sup>. Елементът церий има максимална концентрация при пункт яз. Голям Беглик (4,2 mg kg<sup>-1</sup>) и тя е 34 пъти по-ниска от измерената в България от 143 mg kg<sup>-1</sup> и 10 пъти по-ниска от тези в Македония (42,5 mg kg<sup>-1</sup>) и Румъния (42 mg kg<sup>-1</sup>).

Можем да обобщим, че максимални нива на 7 от допълнително анализирани елементи (Sc, Ti, Cs, Ce, Sm, Tb и W) се установяват в пункт яз. Голям Беглик, на 6 от тях в пункт с. Киселчово (U, Th, Ba, I, Rb, Br) и 3 (Tm, Hf и Ta) в района на местността Рожен.



## МОНИТОРИНГ НА АТМОСФЕРНО ЗАМЪРСЯВАНЕ С МЪХОВЕ В ЗАПАДНИ РОДОПИ

Минимални нива на трите радиоактивни метала са установени при с. Барутин за цезий ( $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ ); за торий ( $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ ) и уран ( $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ ) в пробите от пункта при яз. Батак.

Положителна корелация е установена между биоаккумуляция на торий и уран ( $R^2=0,957$ ).

От анализирани допълнителни елементи най-силно варира елементът U (32 пъти), следван от Hf (23 пъти) и Sc (19 пъти), Cs и W (16 пъти), следвани от Th (14 пъти), Sm и Tb (13 пъти), Ta (12 пъти), La (10 пъти), Tm (8 пъти), Ti, Ba, и Ce (7 пъти), Cl (4 пъти), Br и Rb (5 пъти) и I (3 пъти).

Табл. 6. Минимални, максимални концентрации и медиани на допълнително анализирани 18 елемента, 2015 г.

Елемент, $\text{mg kg}^{-1}$	минимум	максимум	медиана
Cl	50,2	211	100
Sc	0,042	0,83	0,29
Ti	25	303	106
Br	0,90	4,4	2,5
Rb	5,2	26,5	9,6
I	0,63	1,6	1,2
Ba	15,5	103	44,8
Cs	0,05	0,81	0,36
La	0,23	2,2	0,83
Ce	0,6	4,2	1,77
Sm	0,03	0,38	0,134
Tb	0,004	0,05	0,018
Tm	0,004	0,03	0,014
Hf	0,013	0,3	0,106
Ta	0,006	0,07	0,024
W	0,02	0,32	0,093
Th	0,05	0,68	0,21
U	0,012	0,38	0,073

### Макро- и микроелементи: оценка по години

Сравнението на резултатите от двете години на пробонабиране показва по-високи нива през 2014 г. на 11 елемента (Na, Ca, Al, Mn, Sr, Zn, Pb, V, As, Se, Sb). Концентрациите на натрий са средно с 4 пъти по-високи във всички в сравнение с тези, анализирани през 2015 г. Всички стойности на елемента Ca също са завишени през първата година като най-значима е разликата в тъканите на биомонитора от пункта при с. Бачково, където концентрацията на е 3 пъти по-висока. Със стойности между 2 (пункт №11) и 13 пъти (пункт №9) по-високи през коментираната година е и алуминият. Аналогично е състоянието и при Mn като най-сериозни различия са установени при пункт № 7 хижа Белите брези и пункт № 6 село Светулка, където

разликите съответно са 4 и 10 пъти. Във всички проби от 2014 г. са регистрирани по-високи нива и на Se като най-значима разлика (6 пъти) е характерна за пункт № 9 с. Барутин и пункт № 11 яз. Батак.

Като цяло тази тенденция е валидна и за As, Sr, Zn, Pb и V с изключение на единични пунктове на наблюдение. За елемента антимоон нивата са по-високи в преобладаващата част от пунктовете, особено силно изразени в пункт № 8 град Девин и пункт № 11 яз. Батак.

Елементът Cd се характеризира с по-високи концентрации в половината от пунктовете през 2014 г. при най-голяма разлика от 5 пъти (пункт № 15 с. Бачково).

Със сходни стойности през двете години се характеризират елементите Cr, Cu, K, P, Mg и S.

По-високи нива през 2015 г. са установени за Co, Fe, Hg и Ni. При елемента кобалт изключение правят пробите от пунктове № 6 и № 9 (с. Светулка, с. Барутин), в които концентрациите са 9 и 7 пъти по-високи през първата година. В тъканите на биомонитора от с. Барутин, желязото и никелът също са с по-високи концентрации през 2014 г.

Нивата на  $10^{-\text{те}}$  тежки метала и токсични елементи за двете години на наблюдение са представени на цветни контурни карти по-долу (Фиг. 7 - Фиг. 16). Варирането на концентрациите на елементите през този период може да се обвърже със състава и концентрациите на тези елементи във валежите, тъй като при мъховете е характерно усвояване на вещества от валежите и утаените частици от атмосферата. Друг важен фактор за установените разлики в нивата е времето на контакт (Holmberg, 2006), тъй като вътреклетъчната локация на елементите се определя от афинитета на един елемент за подходящо транспортно място, от присъствието на друг потенциално конкурентен елемент и от степента на обменност на мястото. В този процес освен атмосферата, източник на елементи може да бъде и бриофита сам по себе си чрез процеса на вътрешен обмен.

### **Сравнение на методите на анализ (ICP, NAA)**

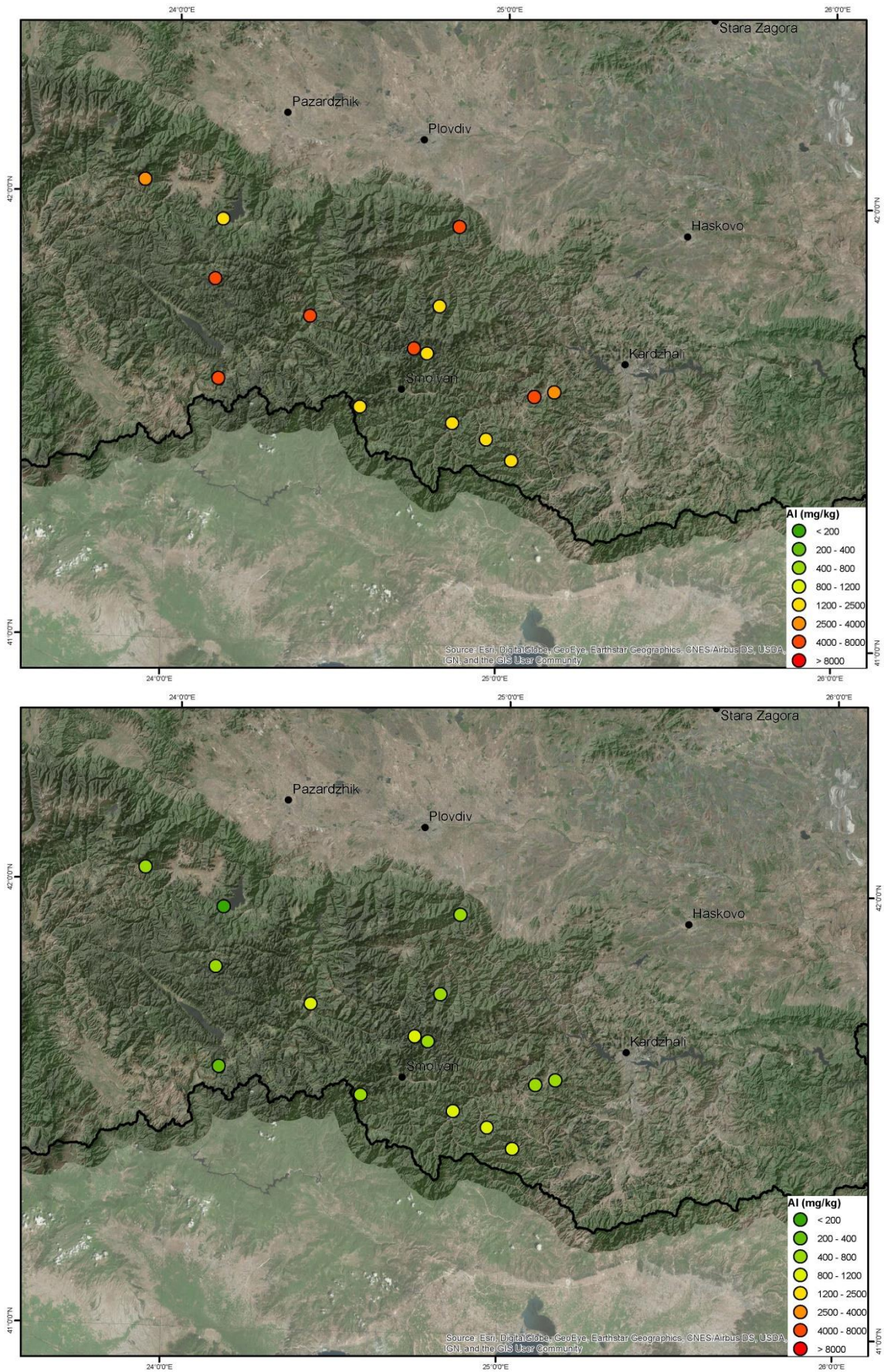
Анализът включва 17 елемента от 15 пункта при пробонабирането през 2015 г. При редица от елементите, по-точно K, Mn, Fe, Ni, V, Co, Zn, As, Se, няма статистически достоверна разлика между концентрациите, получени по двата метода на анализ.

Елементът Na е с по-високи стойности до 3 пъти във всички проби, измерени по метода NAA. Подобен резултат се установява и за макроелементите магнезий и алуминий, при които средно 2 пъти са по-високи нивата в тъканите на мъховете, анализирани чрез NAA метода (максимална разлика при Mg 4, съответно при Al 6 пъти). Концентрациите на Sr също са до 3 пъти по-високи при пробите, анализирани чрез NAA. Това е валидно при по-малки различия и за Ca и Cr.

С най-висока степен на достоверност ( $p < 0,001$ ) са разликите в концентрациите, получени при ICP и NAA методите при елементите, Mg ( $t = -8,1$ ), Na ( $t = -4,5$ ) и Al ( $t = -4,1$ ), следвани от Ca ( $t = -2,6$ ;  $p < 0,01$ ) и Sb ( $t = -2,6$ ;  $p < 0,05$ ) и Sr ( $t = -2,3$ ;  $p < 0,05$ ). По-високи концентрации за Cr и Al, анализирани чрез NAA метода са установени от Smodiš & Bleise (2007).

Следва да се подчертае, че единствено при Cd, концентрациите измерени чрез ICP метода са значимо по-високи ( $t = 6,7$ ;  $p < 0,001$ ).

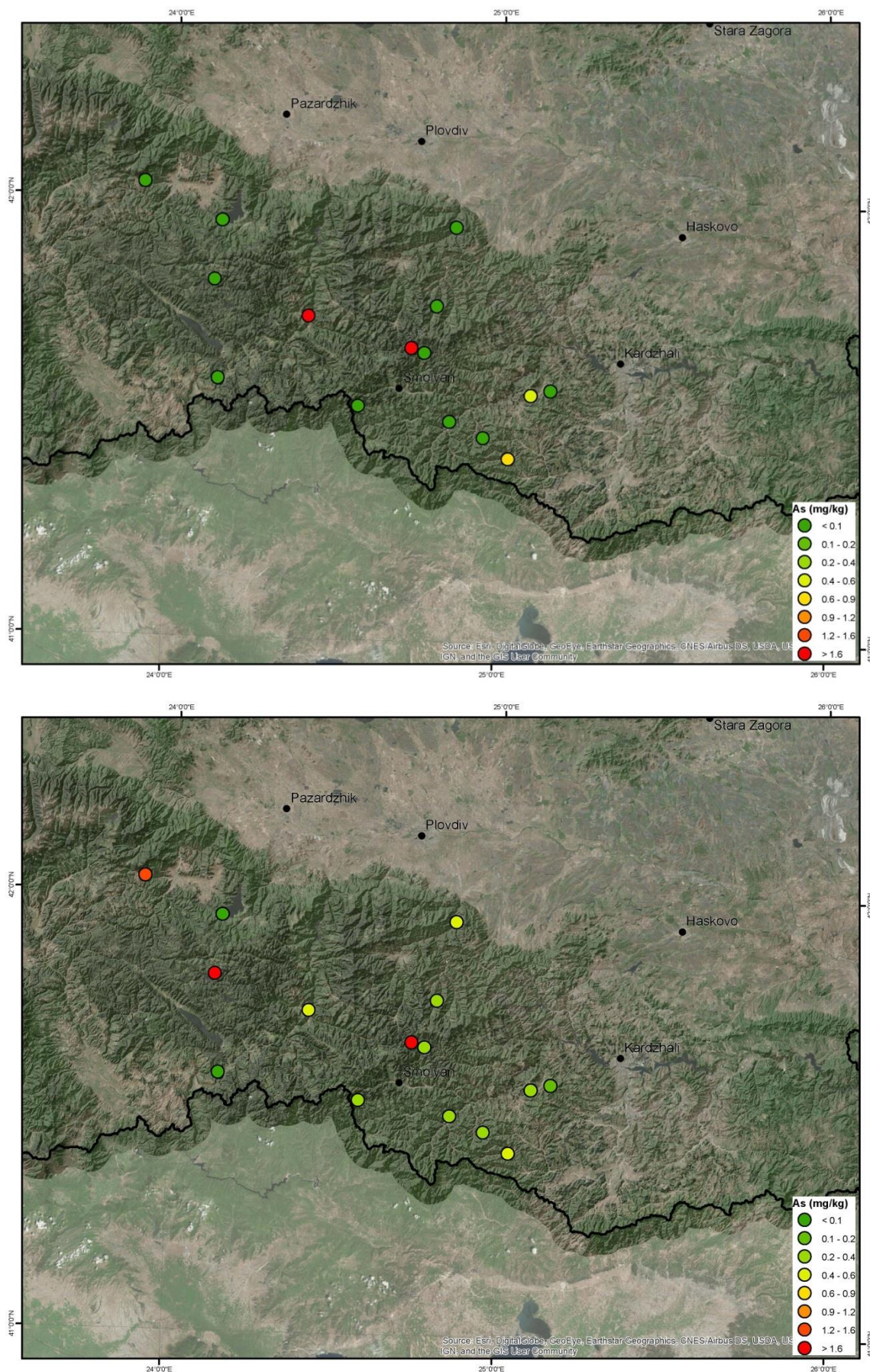
# МОНИТОРИНГ НА АТМОСФЕРНО ЗАМЪРСЯВАНЕ С МЪХОВЕ В ЗАПАДНИ РОДОПИ



Фиг. 7. Нива на Al на територията на Западни Родопи, горе: 2014 г., долу: 2015 г.



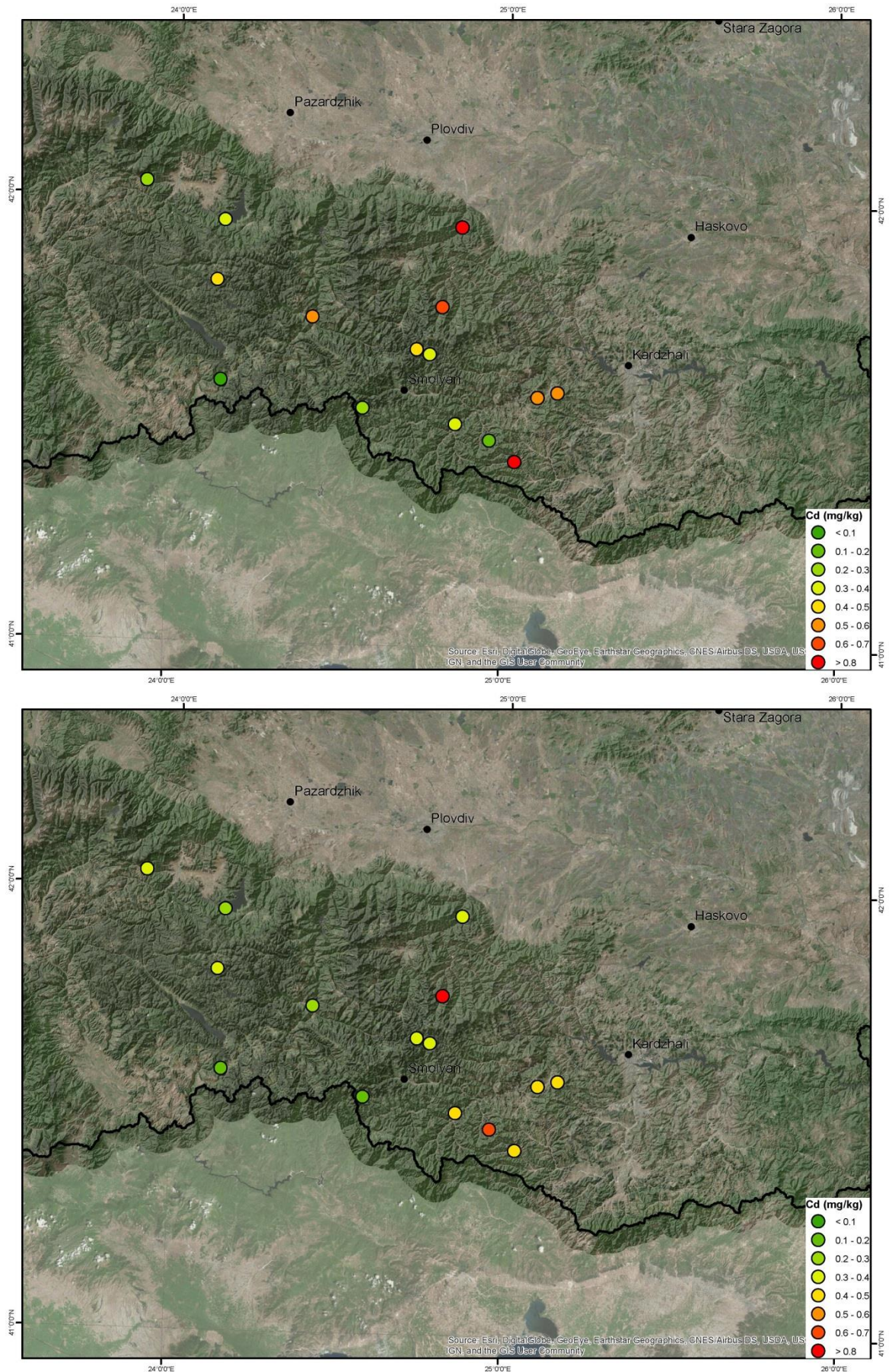
## МОНИТОРИНГ НА АТМОСФЕРНО ЗАМЪРСЯВАНЕ С МЪХОВЕ В ЗАПАДНИ РОДОПИ



Фиг. 8. Нива на As на територията на Западни Родопи, горе: 2014 г., долу: 2015 г.



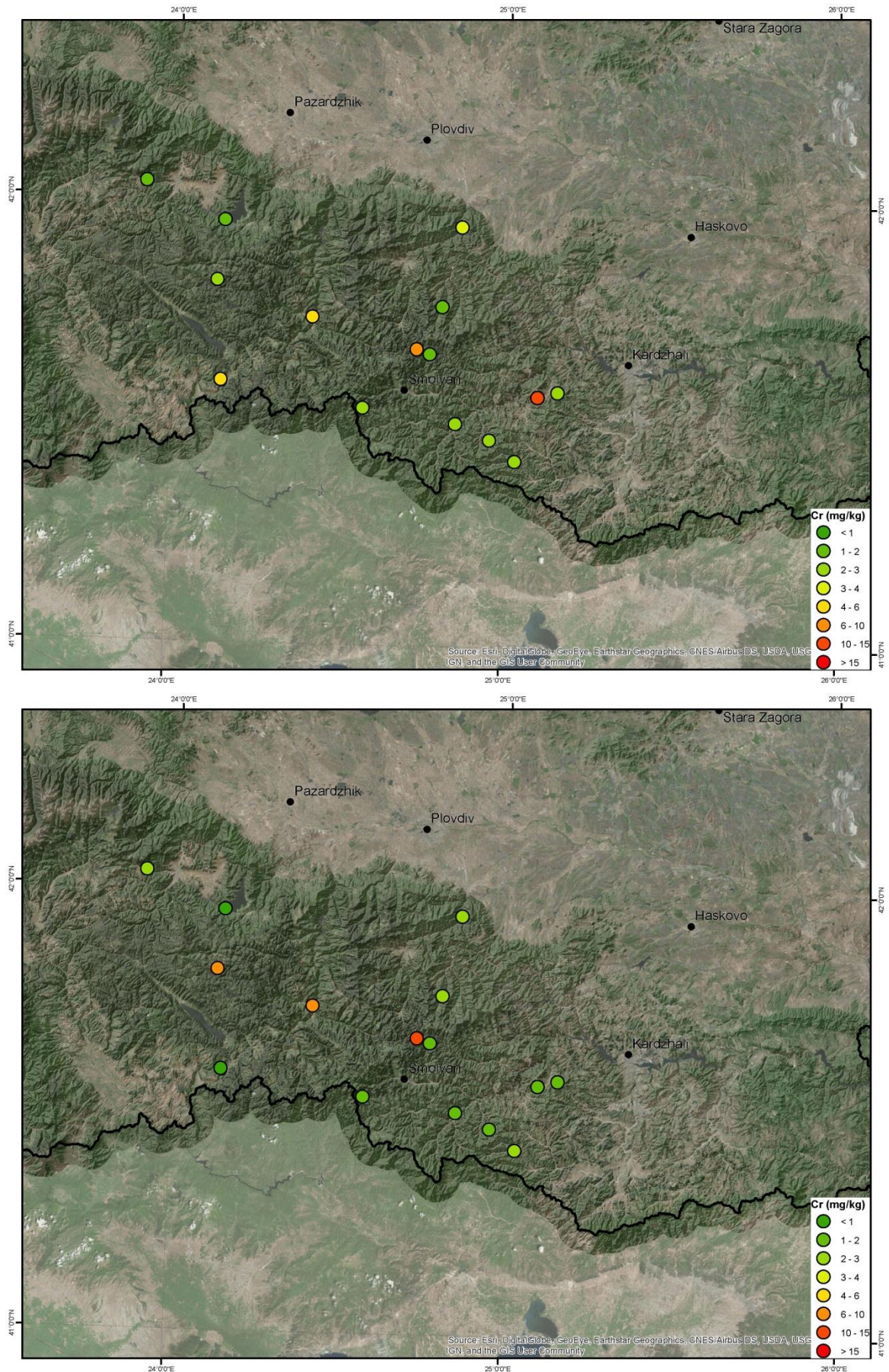
# МОНИТОРИНГ НА АТМОСФЕРНО ЗАМЪРСЯВАНЕ С МЪХОВЕ В ЗАПАДНИ РОДОПИ



Фиг. 9. Нива на Cd на територията на Западни Родопи, горе: 2014 г., долу: 2015 г.



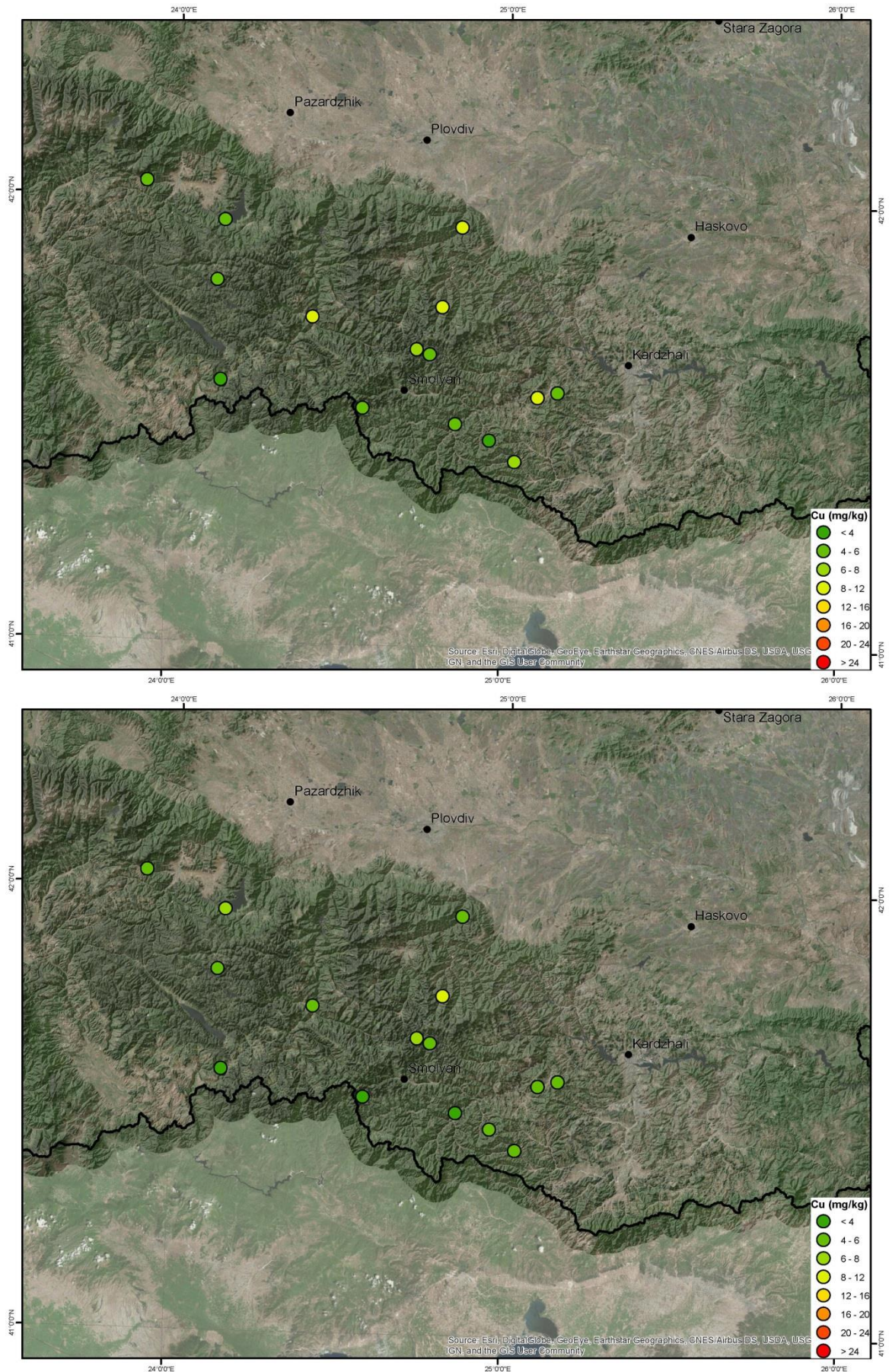
МОНИТОРИНГ НА АТМОСФЕРНО ЗАМЪРСЯВАНЕ С МЪХОВЕ В ЗАПАДНИ РОДОПИ



Фиг. 10. Нива на Cr на територията на Западни Родопи, горе: 2014 г., долу: 2015 г.



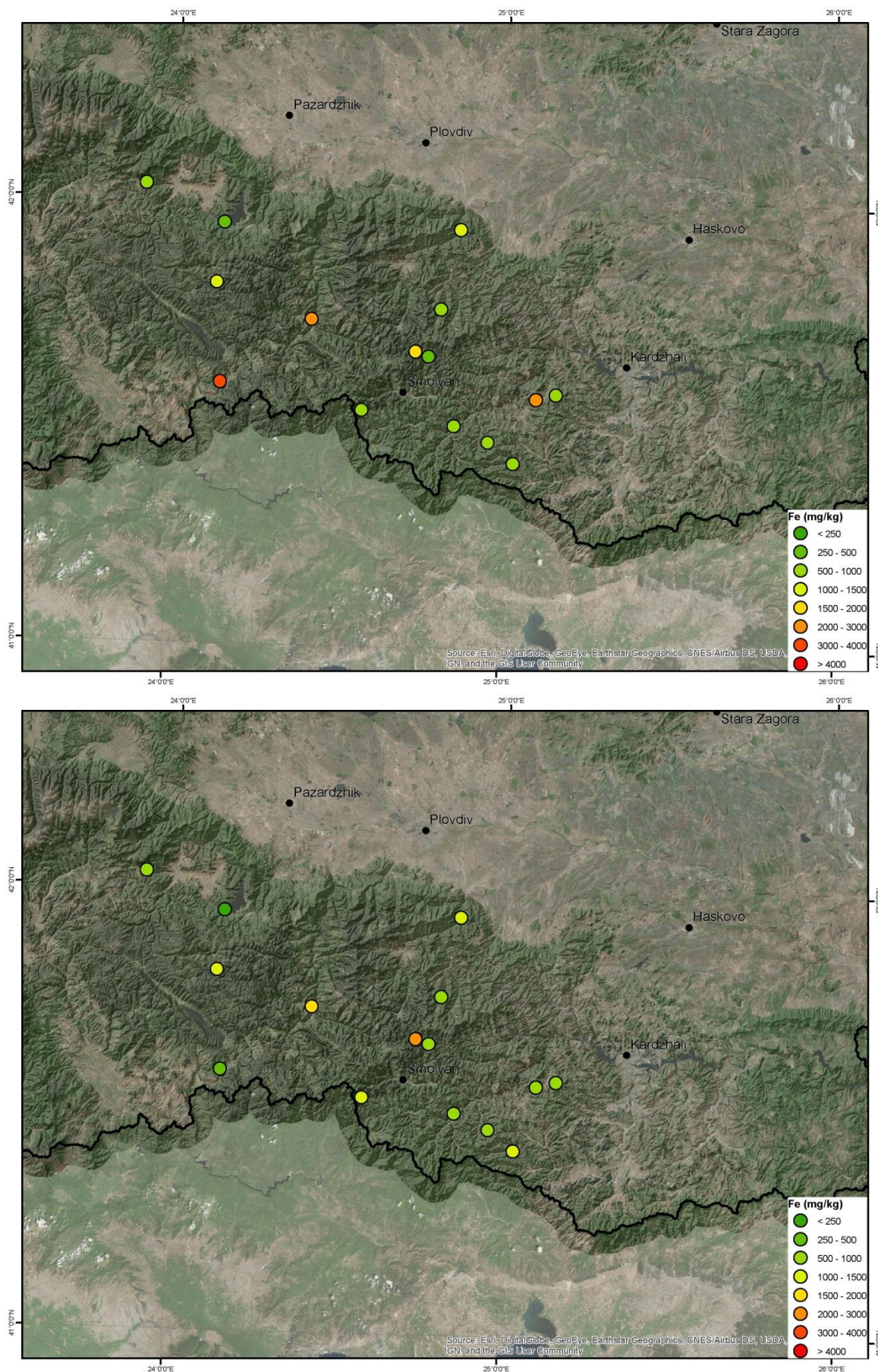
МОНИТОРИНГ НА АТМОСФЕРНО ЗАМЪРСЯВАНЕ С МЪХОВЕ В ЗАПАДНИ РОДОПИ



Фиг. 11. Нива на Cu на територията на Западни Родопи, горе: 2014 г., долу: 2015 г.



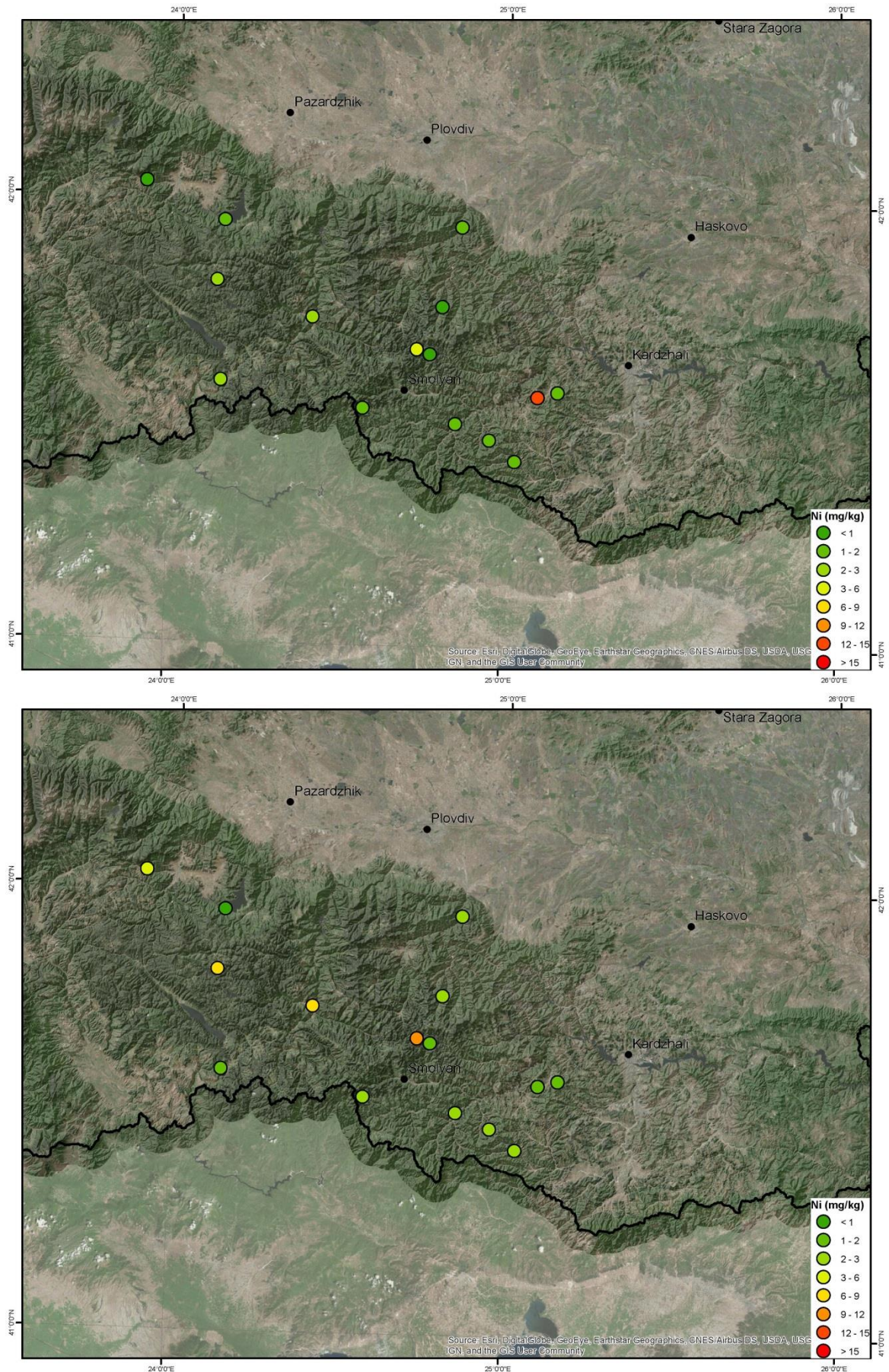
# МОНИТОРИНГ НА АТМОСФЕРНО ЗАМЪРСЯВАНЕ С МЪХОВЕ В ЗАПАДНИ РОДОПИ



Фиг. 12. Нива на Fe на територията на Западни Родопи, горе: 2014 г., долу: 2015 г.



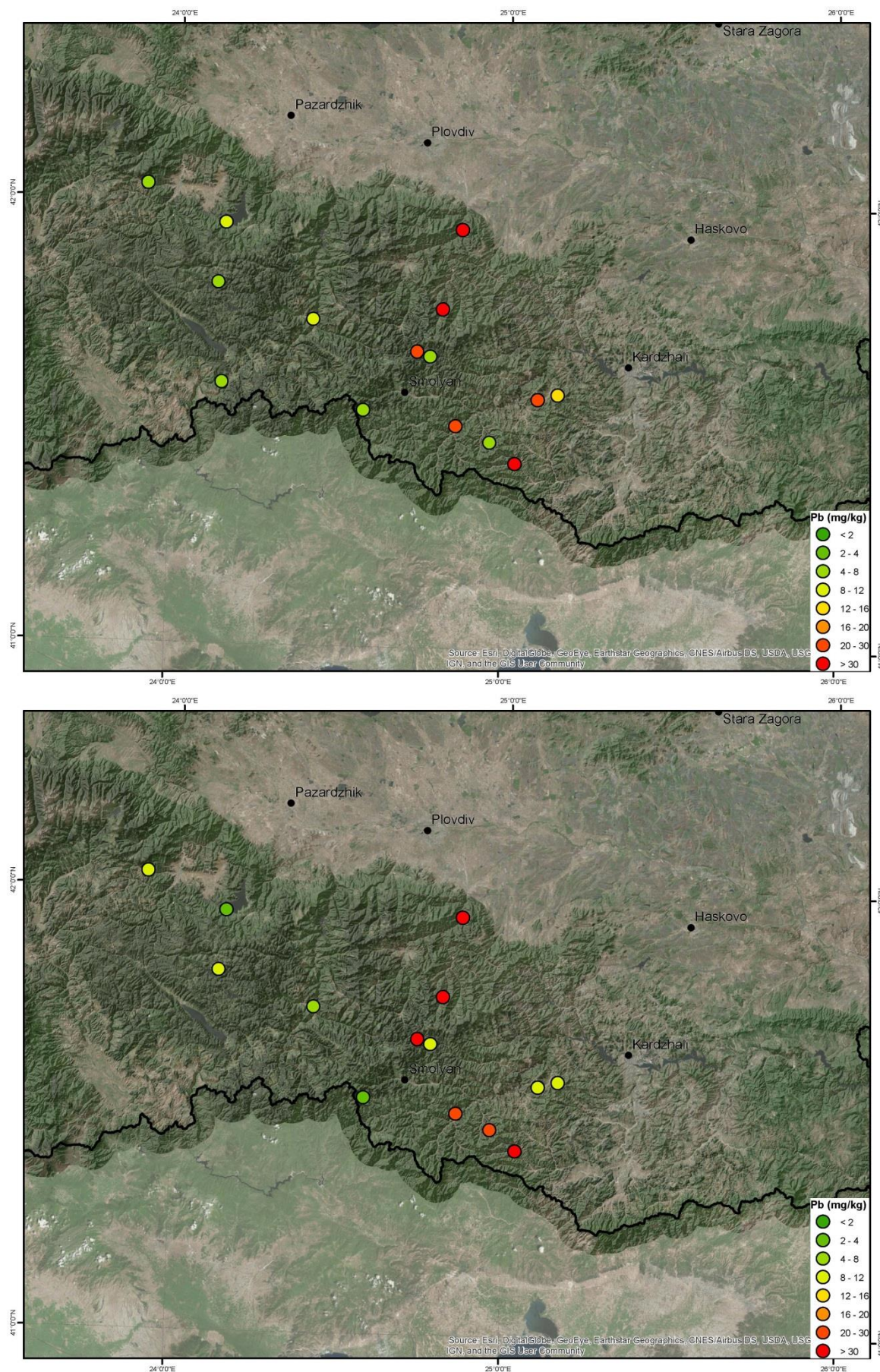
# МОНИТОРИНГ НА АТМОСФЕРНО ЗАМЪРСЯВАНЕ С МЪХОВЕ В ЗАПАДНИ РОДОПИ



Фиг. 13. Нива на Ni на територията на Западни Родопи, горе: 2014 г., долу: 2015 г.



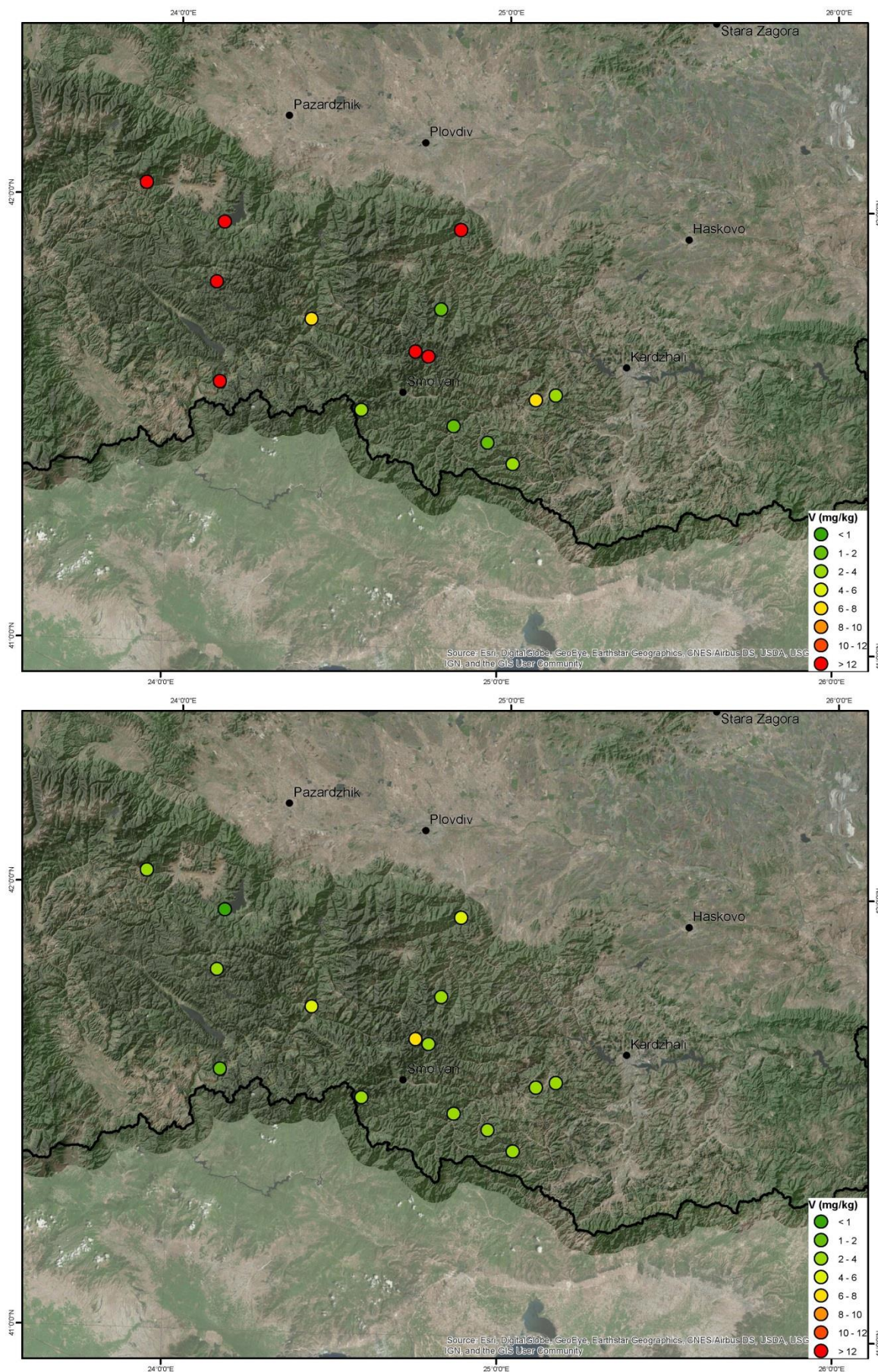
# МОНИТОРИНГ НА АТМОСФЕРНО ЗАМЪРСЯВАНЕ С МЪХОВЕ В ЗАПАДНИ РОДОПИ



Фиг. 14. Нива на Рb на територията на Западни Родопи, горе: 2014 г., долу: 2015 г.



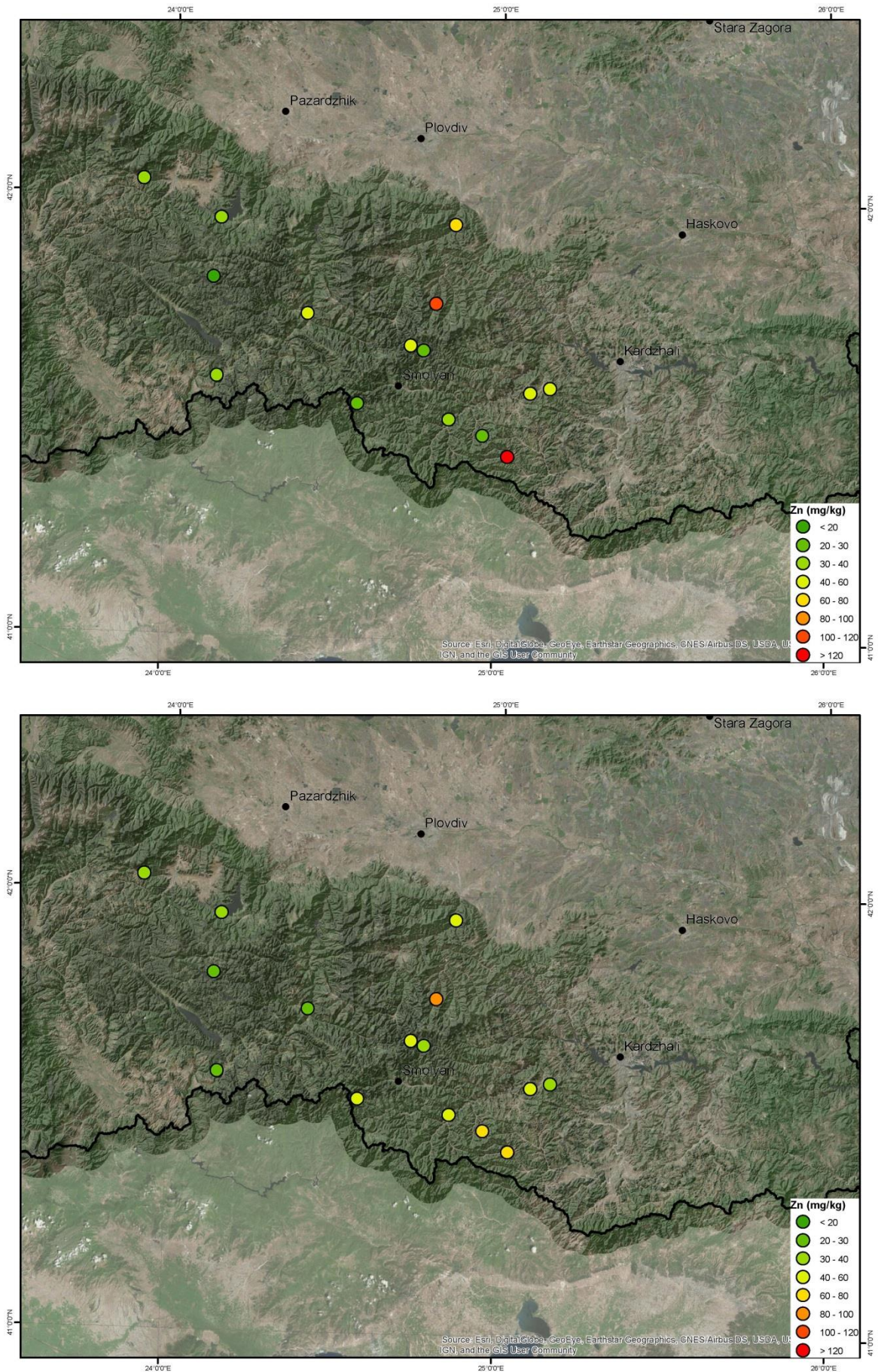
# МОНИТОРИНГ НА АТМОСФЕРНО ЗАМЪРСЯВАНЕ С МЪХОВЕ В ЗАПАДНИ РОДОПИ



Фиг. 15. Нива на V на територията на Западни Родопи, горе: 2014 г., долу: 2015 г.



# МОНИТОРИНГ НА АТМОСФЕРНО ЗАМЪРСЯВАНЕ С МЪХОВЕ В ЗАПАДНИ РОДОПИ



Фиг. 16. Нива на Zn на територията на Западни Родопи, горе: 2014 г., долу: 2015 г.

## **6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В избраните 15 пункта от проучваната територия за целите на мониторинга на атмосферно отлагане на тежки метали и токсични елементи бе възможно да се формират представителни проби от вида *Hypnum cupressiforme*. Изключение прави един пункт (при с. Барутин), където представителна проба бе събрана от *Homalothecium lutescens*, който за първи път бе приложен като биомонитор. Резултатите от проведения мониторинг и по-специално специфичния акумулационен капацитет показват, че и двата вида биомонитори успешно могат да се използват за оценка на атмосферно замърсяване.

Резултатите от проучването на акумулацията на 22 макро- и микроелементи в 30 броя проби може да се обобщат, както следва. От макроелементите доминират калций, калий, алуминий и фосфор; от микроелементите в най-големи количества се установява олово.

Сравнението на нивата на макроелементите за двете години на мониторинг показва най-значими вариации при калций, алуминий и калий, а при микроелементите на селен, арсен, олово и ванадий.

Оценката на атмосферното замърсяване в избраните пунктове въз основа на акумулационния капацитет на мъховете и съпоставката с наличните данни за България и Европа показва, че медианите на тежките метали и токсичните елементи в Западни Родопи за периода 2014-2015 г. са значително по-високи от медианите за България и за Европа с изключение на мед. В допълнение минималните стойности за страната и континента са значително по-ниски от измерените минимални концентрации за проучвания район. От максималните концентрации, единствено тази на ванадий е 2 пъти по-висока от публикуваната за Европа.

Установени са по 9 достоверни положителни корелации при елементите Fe, Al и Cu; 7 при Sb; 6 при Na, Mg, Ca и Co; 5 при Se, V и Cd; 4 при Cr и Ni; 3 при K, P, S, As, Zn и Pb; 2 при As и една при Mn. Отрицателна корелация е установена при Hg с 6 елемента и при стронций с един елемент.

Въз основа на получените резултати в рамките на настоящата дисертация може да се обобщят следните взаимовръзки между локалните източници на замърсяване и акумулираните елементи в биомониторите. Характерните за Западни Родопи геохимични аномалии, представляващи натрупване на определени минерали са илюстрирани от т.нар. „горещи точки“ в близост до открити рудници и стари мини: рудник Дружба при гр. Лъки, рудник Рудозем, рудник Мадан, ХХ Ерма река, с. Барутин, с. Киселчово. В други пунктове като с. Светулка, на база елементния състав в тъканите на биомониторите, се отчита влияние на серпентинити, особено по отношение на Ni.

Друга взаимовръзка е установена между повишаване на броя на инсталациите за отопление, използващи нискокачествени въглища в района на с. Момчиловци и яз. Батак и въздействие по отношение на елементите Cd и Pb.

Извън локалните източници, ефект оказва и трансграничният пренос, известен като югоизточен Европейски градиент, например за метали като Cr.

По-високи нива на основната част макро- и микроелементи е регистрирана през първата година на наблюдение. През 2015 г. са установени по-високи нива само за 4 елемента: Co, Fe, Hg и Ni. При елемента кобалт изключение правят проби от два пункта (с. Светулка, с. Барутин), като при втория пункт това е валидно и за желязо, и никел.

Въз основа на гореизложеното при проучване на райони, за които липсват предходни данни, както и в които има наличие на локални източници на

## МОНИТОРИНГ НА АТМОСФЕРНО ЗАМЪРСЯВАНЕ С МЪХОВЕ В ЗАПАДНИ РОДОПИ

замърсяване, пробонабирането се препоръчва да се извършва ежегодно за период от 3 години, с оглед установяване на тенденциите и средните нива.

Най-високи концентрации на уран и торий са измерени в района на с. Киселчово, максимална концентрация на цезий при яз. Голям Беглик. Минимални нива на трите метала са установени при с. Барутин за цезий; за торий и уран в пробите от пункта при яз. Батак. При радиоактивните елементи е установена положителна корелация между торий и уран.

Установени са по-високи нива на 6 елемента (Mg, Na, Al, Ca, Sb, Sr) при анализиране на пробите от биомонитори по метода на NAA като с най-висока степен на достоверност ( $p < 0,001$ ) са разликите в концентрациите на Mg, Na и Al. Изключение прави елементът кадмий. При подобни проучвания спектрометрията с индуктивно свързана плазма (ICP-AES, ICP-MS) е по-подходяща в сравнение с неутронно активационния анализ (NAA) поради възможността да бъдат анализирани с достатъчна точност макроелементи с важна физиологична роля като например Mg, Na, както и микроелементи като Sb и Sr.



## 7. Справка за приносите на дисертационния труд

### Приноси за целите на биомониторинга

7.1. За първи път е проведено детайлно изследване на биоаккумуляцията на 22 макро- и микроелемента в мъхове на територията на Западни Родопи и оценка на атмосферното отлагане на тежки метали и токсични елементи. В допълнение е анализирано натрупването в биомониторите и на 18 редкоземни и радиоактивни елементи.

7.2. Видът *Homalothecium lutescens* за първи път бе успешно приложен като биомонитор за оценка на атмосферно отлагане.

### Приноси с научно-приложен характер

7.3. Включване на цялата територия на Западни Родопи в Международната мрежа за изследване и оценка на мокрото и сухото отлагане на тежки метали и токсични елементи от атмосферата оценено чрез подходящи видове мъхове – Международна Кооперативна Програма Растителност, Работна група за ефектите по Конвенцията за Далечен Трансграничен пренос на въздушното замърсяване; и провеждане на наблюдение, анализ и оценка.

7.4. За първи път територията на Западни Родопи е представена с цветни контурни карти, отразяващи пространственото атмосферно замърсяване.

7.5. Определени са 5 пункта с повишен риск на натоварване с тежки метали и токсични елементи (As, Cd, Pb, Zn): Рудник Дружба, Рудник Рудозем, Рудник Мадан, ХХ Ерма река и района на с. Бачково.

Получените резултати отразяват въздействието на минно-добивната дейност в района на ХХ Ерма река, Мадански руден район, Рудоземски руден район, с. Киселчово и могат да се използват като основа при изследвания в други рудодобивни райони на страната.

7.6. Оценено е натрупването на радиоактивните елементи U, Cs, Th в проби от 15 пункта в Западни Родопи и е потвърдена приложимостта на мъховете като биомонитори на радиоактивни елементи.

### Методични приноси

7.7. За първи път в България бе възможно да се направи сравнение по двата основни метода на анализиране на съдържанието на елементите в тъканите на биомониторите: ICP и NAA.

7.8. Това е първото проучване с мъхове, което проследява ефекта от точкови източници на замърсяване в продължение на 2 последователни години с оглед разграничение между случайните природни вариации и новите тенденции.

**Списък на публикациите по темата на дисертацията:**

1. **Gribacheva N.**, L. Yurukova\*<sup>†</sup>, G. Gecheva. *Atmospheric pollution trends in Bulgaria within European moss survey*. Proceedings of the Bulgarian Academy of Sciences, Tome 69, No 2, **2016**: 151-154, IF.
2. Gecheva G., **N. Gribacheva**, L. Yurukova<sup>†</sup>, V. Stefanova, V. Kmetov, M. Frontasyeva, G. Popgeorgiev. *Atmospheric pollution assessment with mosses in Western Rhodopes, Bulgaria*. Journal of Bioscience and Biotechnology, 5(2) **2016**: 125-128, ISSN 1314-6246

**Участия в конференции с материали по темата на дисертацията:**

1. **Gribacheva N.**, L. Yurukova<sup>†</sup>, G. Gecheva. *Potential threats for air pollution in Western Rhodopes: a review*. **2014**. Seminar of Ecology with international participation, 24-25 April, 2014, Sofia, Bulgaria. Poster.
2. **Грибачева Н.**, Г. Гечева. *Мониторинг на атмосферно замърсяване с мъхове в Западни Родопи*. **2015**. Пловдивски университет „Пайсий Хилендарски“, филиал Смолян, 22 април 2015 г. Публична лекция.
3. Gecheva G., L. Yurukova<sup>†</sup>, **N. Gribacheva**. *Temporal trends in Bulgaria within the European moss surveys*. **2016**. ICP Vegetation 29<sup>th</sup> Task Force Meeting, 29<sup>th</sup> February – 4<sup>th</sup> March, Dubna (Russian Federation). Poster.
4. **Gribacheva N.**, G. Gecheva. *Moss-based assessment of atmospheric heavy metal deposition in Whestern Rhodopes, Bulgaria*. **2016**. Second National Scientific Conference with International Participation, 13-14 October, 2016, Smolyan, Bulgaria. Oral presentation.