



**Списание за наука**

**„Ново знание“**

ISSN 2367-4598 (Online)

ISSN 1314-5703 (Print)

*Академично издателство „Талант“*

*Висше училище по агробизнес и развитие на  
регионите - Пловдив*

**New Knowledge**

**Journal of Science**

ISSN 2367-4598 (Online)

ISSN 1314-5703 (Print)

*Academic Publishing House „Talent“*

*University of Agribusiness and Rural Development  
Bulgaria*

<http://science.uard.bg>

## **ANALYTICAL OR SEMI-EMPIRICAL DETERMINATION OF THE SPEED CONSTANTS OF SORPTION, ABSORPTION OF HEAVY METALS IN THE SOIL-ROOT SYSTEM**

**Pavlina Naskova**

*Technical University - Varna, Bulgaria*

**Abstract:** In the process of hematopoiesis, mail acts as a powerful accumulator and transformer for many types of pollutants. The absorption of the first heavy metals by mail is determined by the process of distribution between two main phases - solid and liquid and is carried out through a number of processes. The mathematical determination of absorption is carried out with the availability of information about the stability of the constant and the absorption coefficient, which is common. The subject of the publication is a presentation of the possibilities for analytical or semi-empirical determination of the fastest sorption constants, the absorption of heavy metals and the volume parts of the solid phase of the root and mail.

**Keywords:** soil, heavy metals, absorption, mathematical model, clark.

# АНАЛИТИЧНО ИЛИ ПОЛУЕМПИРИЧНО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СКОРОСТНИТЕ КОНСТАНТИ НА СОРБЦИЯ, ПОГЛЪЩАНЕ НА ТЕЖКИ МЕТАЛИ В СИСТЕМАТА „ПОЧВА-КОРЕН“

Павлина Наскова

Технически университет - Варна

**Резюме:** В процесите на кръговрата на веществата почвата изпълнява ролята на мощен акумулатор и трансформатор по отношение на много видове замърсители. Поглъщането от почвата на повечето тежки метали се определя от процесите на разпределянето им между две основни фази – твърда и течна и се осъществява чрез редица процеси. Математическото определяне на поглъщането е свързано с наличието на информация за стойностите на константите и коефициентите на поглъщане, която често липсва. Обект на публикацията е представянето на възможности за аналитично или полуемпирично определяне на скоростните константи на сорбция, поглъщане на тежки метали и обемните части на твърдата фаза на корена и почвата.

**Ключови думи:** почва, тежки метали, поглъщане, математически модел, кларк.

## ВЪВЕДЕНИЕ

Все по-често се поставя въпросът за оценка на концентрацията на тежките метали и по-специално на оловото в определени растителни видове при наличие на техногенни аномалии, които се образуват край автомагистралите. Известно е, че концентрацията на олово нараства в повърхностния слой на земната кора, в която *кларкът* на този метал е равен на 16% [4]. В същия източник се твърди, че поради неравномерното разпределение на разсеяните елементи в земната кора (най – близко до логаритмично нормален закон) по – обективна оценка на нееднородността на разпределението на конкретния елемент може да бъде направена по въведения от В. И. Вернадски [4] показател „кларк на концентрация“, чието числено значение характеризира отклонението на съдържанието на елемента в изследваната проба от неговата стойност в литосферата.

Поставена е конкретна задача за оценка и прогнозиране на съдържанието (концентрацията) на тежки метали (олово, кадмий) в растителни фракции на растения, развиващи се на територии край пътища с интензивно движение. По конкретно става дума за съставяне на модел за определяне на прехода на олово в системата „почва-растение“ в крайпътни територии, конкретно със слънчоглед.

Изменението на концентрацията на химическите елементи в пространството е характерна черта на геохимическата структура на земната кора и има важно значение за състава на фотосинтезиращите организми на сушата на Земята. Фитоценозата поема разсеяното олово от разтворите и твърдата фаза и го въвлича в биогеологичния кръговрат на сушата, около 210,103 t/год [7]. Оловото може да постъпва в растенията, както от кореновата система, така и чрез листната петура от атмосферата. Същевременно оловото се отделя от зелените части на растенията с фитонцидите и други съединения, които частично се отнасят от вятъра или се измиват от дъждовете. В процесите на кръговрата на веществата почвата изпълнява ролята на мощен акумулатор, но за разлика от другите природни среди тя има и трансформиращи свойства по отношение на много видове замърсители. В нея

едновременно протичат такива процеси като миграция, сорбция на компонентите, трансформация на химичните форми, миграция по следващите звена на веригата и др.

Поглъщането от почвата на повечето тежки метали се определя от процесите на разпределянето им между две основни фази – твърда и течна и се осъществява чрез процесите сорбция – десорбция, утаяване – разтваряне и коагулация – пептизация. Влажността на почвата оказва силно влияние върху дифузията на йоните предизвиквайки изменение на коефициента на дифузия над 10 пъти. За определяне на този коефициент (D) се прилага второто уравнение на Фик [9, 16], описващо зависимостта на изменението на концентрацията на дифундиращия елемент C от времето t и дълбочината x:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

За неговото решаване е необходимо да са известни стойностите на константите и коефициентите на поглъщане. Конкретни сведения за стойностите липсват или са оскъдни в литературата. Срещат се някои качествени или обобщени данни, публикувани в различни изследвания, провеждани с различни цели. Много от тях освен, че са оскъдни са и противоречиви. Липсва и единна метрологична система – при определянето на количества и концентрации, различните автори използват различни единици (% , мкг/г, mg/kg, или посочват графики без количествени стойности). Това е причината за създаването на тази публикация, в която на база литературни източници са представени възможностите за аналитично или полуемпирично определяне на коефициентите. В предишни работи [13] е установено, че зависимостта (теоретична) между концентрациите на тежките метали в кореновата система е от вида:

$$E = \frac{\alpha a_1}{\beta a_2} = \frac{C_2}{C_1} = \frac{N_2}{N_1} \quad (2)$$

Коефициентът (2) отразява скоростта на натрупване на тежките метали в кореновата система на растенията.

По този начин теоретически е установена линейна зависимост между концентрациите на тежки метали в почвата и кореновата система на растенията. Конкретните числени стойности на линейния коефициент E зависят от вида на тежкия метал и от биологичните особености на растението, и те трябва да бъдат получени при съответни изследвания.

Уравнение (2) показва възможността за наличие на линейна връзка между концентрациите или количествата на тежки метали в твърдата фаза на почвата и кореновата система на растенията при стационарен режим. И в двата случая за решаването на задачата за вертикална миграция на тежки метали е необходимо познаването на :

-  $a_1, a_2$  - обемни части на твърдата фаза на почвата (почвени частици) и на кореновата система на растенията;

-  $\beta$  - скоростна константа на сорбция в твърдата фаза на почвата;

-  $\alpha$  - константа на поглъщане на кореновата система на растенията.

За решаване на задачите в динамика освен това са необходими и :

$a_0$  - обемна част на течната фаза на почвата;

A – концентрации в обемни единици на течната фаза в началния момент от време.

Решението не може да се търси в общия случай, а за конкретен вид на тежкия метал и на конкретни особености на почвата и растителния вид. Ако посочените по-горе константи и коефициенти са известни, може да бъде определено и конкретното значение на коефициента на натрупване на тежкия метал (в случая олово) в частите на растенията и по – специално в кореновата система.

## АНАЛИТИЧНО ИЛИ ПОЛУЕМПИРИЧНО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СКОРОСТНИТЕ КОНСТАНТИ НА СОРБЦИЯ, ПОГЛЪЩАНЕ НА ТЕЖКИ МЕТАЛИ И ОБЕМНИТЕ ЧАСТИ НА ТВЪРДАТА ФАЗА НА КОРЕНА И ПОЧВАТА

Всички изследователи безусловно приемат изключителната валидност на средните значения на относителното съдържание на химичните елементи в земната кора, получили по предложение на А.Е. Ферсман наименованието КЛАРК в чест на учения, разработил основите на количествената оценка на разпространението на химическите елементи. Необходимо е да се обърне внимание на това, че КЛАРК не е единица мярка, а важна величина в геохимията [7]. Анализът на значенията на кларките позволява да бъдат разбрани много от закономерностите на химическите елементи на Земята или в Слънчевата система. Кларките на елементите в земната кора се различават по повече от десет порядъка. В [7] се посочва, че кларкът определящ оловото е  $16 \cdot 10^{-4}$ , на кадмия  $0,16 \cdot 10^{-4}\%$ , на кислорода 48,1% (таблица 1).

**Таблица 1.** Кларки на химическите елементи в литосферата [7]

Химически елемент	Атомен номер	Средно съдържание, $1 \cdot 10^{-4} \%$	Химически елемент	Атомен номер	Средно съдържание, $1 \cdot 10^{-4} \%$
O	8	481 000	Mg	12	12 000
Si	14	399 000	Ti	22	3 300
Al	13	80 000	H	1	1 000
Fe	26	36 000	P	15	800
K	19	27 000	F	9	700
Ca	20	25 000	Mn	25	700
Na	11	22 000	Ba	56	680
S	16	400	Er	68	3.6
C	6	300	Yb	70	3.6
Sr	38	230	Hf	72	3.5
Rb	37	180	Sn	50	2.7
Cl	17	170	I	92	2.6
Zr	40	170	Be	4	2.5
Ce	58	83	Br	35	2.2
V	23	76	Ta	73	2.1
Zn	30	51	As	33	1.9
La	57	46	W	74	1.9
Yr	39	38	Ho	67	1.8
Cl	24	34	Tl	81	1.8
Nd	60	33	Eu	63	1.4
Li	3	30	Tb	65	1.4
N	7	26	Ge	32	1.3
Ni	28	26	Mo	42	1.3
Cu	29	22	Lu	71	1.1
Nb	41	20	I	53	0.5
Ga	31	18	Tu	69	0.3
Pb	82	16	In	49	0.25
Th	90	16	B	51	0.2
Sc	21	11	Cd	48	0.16
B	5	10	Se	34	0.14
Sm	62	9	Ag	47	0.088
Gd	64	9	Hg	80	0.033
Pr	59	7.9	Bi	83	0.010
Co	27	7.3	Au	79	0.0012
Dy	66	6.5	Te	52	0.0010
Cs	55	3.8	Re	75	0.0007

Разсеяните в земната кора елементи се разпределят неравномерно. Според Перельман [15] разпределението на химическите елементи се апроксимира най – често с нормален или близки до него закони на разпределение. Според същия източник Н.К.Разумовский е доказал през 1940г., че статистическото разпределение на оловото в земната кора се подчинява на логаритмично – нормален закон около средното значение, представляващо т.н. геохимичен фон. За количествена оценка на нееднородността на разпределение на химичните елементи се използва въведения от В.И.Вернадски [4] показател – кларк на концентрация  $K_k$  [6,14]. Числената стойност на този показател показва отклонението на съдържанието на съответния елемент в изследваната проба от кларка:

$$K_k = A / K \quad (3)$$

където:

A- съдържанието на химическия елемент в изследваната почвена проба;

K – кларк на елемента в литосферата.

Ако  $K_k > 1$  се приема, че изследваната проба е обогатена с конкретния елемент; ако  $K_k < 1$  се твърди, че почвената проба е с намалено съдържание на елемента по отношение на земната кора. В последния случай ( $K_k < 1$ ) за получаване на по – голяма контрастност Перельман предлага използването на показателя кларк на разсейване  $-K_p$ , който е реципрочен на  $K_k$ . Ако познаваме кларка на елемента и максималното значение на  $K_k$ , можем да установим границите в които дадения елемент се среща в ландшафта.

Така например в [8] се твърди, че кларкът на метала олово в незамърсените почви е 5-10 mg/kg. А.П. Виноградов [3] посочва, че кларкът на оловото в почвата е 10 mg/kg, Барсуков [2] определя фоновата концентрация на оловото за почвите в Русия 10-15 mg/kg, а според Г.Г. Морковкин [12] повишеното съдържание на олово в Приалейската степ е до два пъти по – голямо от медианния фон, който е 16 mg/kg. Очевидно е, че в цитираните случаи авторите са имали предвид средното съдържание на олово в почвите, което например за България се приема – 25mg/kg [1].

Поглъщането на разсеяните елементи от растителните видове ги прави участници в т.н. биологична миграция. Определянето на кларковете в живото вещество се затруднява от съществените колебания на концентрациите на химическите елементи в индивидуалните организми. Относителното съдържание на елементите може да се пресмята по принцип на различни основи: на живо (сурово) вещество на организмите, на суха биомаса или на зола т.е. на сумата от минералните вещества. Някои изследователи [7] използват данни за съдържанието на елементите в сухото органично вещество. Смята се, че това не е съвсем вярно, тъй като концентрацията на елемента в минералната маса на земната кора е по – правилно да се съпоставя с тяхната концентрация в минералната част на растенията т.е. в зола. Изхождайки от това някои учени предлагат интензивността на биологическото поглъщане на химическия елемент да се определя чрез отношението на неговото количество в зола към съдържанието му в почвата и литосферата. В последствие този показател е наречен от Перелман [15] коефициент на биологическо поглъщане, означаван като  $A_x$  или  $K_{БП}$ :

$$A_x = I_x / n_x = K_{БП} \quad (4)$$

където:

$I_x$  - съдържание на елемента x в зола на растението;

$n_x$  - съдържание на елемента в почвата или скалата.

Коефициентът на биологическо поглъщане  $A_x$  може да се използва в две форми:

1. По отношение на кларка на съответния микроелемент в литосферата, наречен кларк на концентрация в растенията (КК).

2. По отношение на местните средни съдържания в почвите

За характеризирание на общите биогеохимически особености на отделните растения и техните способности да натрупват Б. Б. Перельман [15] използва т.н. показател на обща биогенност (Б<sub>0</sub>), представляващ отношение на средните съдържания на елементите в зола на растенията на континентите към кларковете им в литосферата. Най – широко използвана е първата модификация на А<sub>x</sub> (уравнение 2)- отношение на съдържанието на елементите в зола на растението към тяхното съдържание в почвата [15].

Трябва да се има предвид обаче, че този показател отразява по – скоро потенциалната биогеохимична подвижност на елементите. В литературата са посочени и други форми на коефициенти на биологично поглъщане [11]. Н.Ф.Глазовска нарича отношението на елемента в сухото вещество на организма към кларка на биосферата – биотичност, който включва данните на разпространение на елемента не само в литосферата, но и в части от атмосферата и хидросферата. А.Л.Ковалевски въвежда понятията растително – почвен, растително – воден и растително – газов коефициенти на поглъщане. И все пак трябва да се има предвид, че „главният източник на елементи за растенията е твърдата фаза на почвата“ [15].

Данните за относителното съдържание на химическите елементи, приведени в различни източници са противоречиви, както поради различните обхвати, така и поради различните методи и единици на измерване. Според Доброволски [7], независимо от различията, данните на Боуен 1966г. и Романкевич за състава на фитомасата могат да се разглеждат като кларкове в живото вещество на сушата. Относителното съдържание на химическите елементи обаче не дава представа за количеството на елементите, съдържащи се в живото вещество на сушата. Пак в същия източник се цитират данни от Н.И.Базилевич и Л.Е. Родин(1967,1994), съгласно които естествената фитомаса на континентите до активното въздействие на човека е възлизала на  $6.25 \cdot 10^{12}$  t. (при пресмятане в сухо вещество  $2,5 \cdot 10^{11}$  t, в зол  $0,125 \cdot 10^{12}$  t.). Под въздействието на стопанската дейност на човека фитомасата се е съкратила с не по – малко от 25% и сега възлиза на около  $1,88 \cdot 10^{12}$  t. сухо вещество, в което се съдържат  $94 \cdot 10^9$  t. золни елементи. Смята се, че поради различните изходни бази, данните на Романкевич и Боуен, освен, че са недостатъчни по обхват се различават за едни и същи елементи [5].

Годишният прираст на растителната покривка на сушата до нарушаването и от човека се оценява на  $172 \cdot 10^9$  t. сухо вещество. Като се изхожда от тук могат да се определят количествата и концентрациите на главните елементи, които се поглъщат в ежегодния биологичен кръговрат от растенията.

В таблица 2 са приведени средните резултати от пресмятането на интензивността на биологичното поглъщане на главните химически елементи в два варианта – за сумарната площ на планетарната суша и на площ от  $1 \text{ km}^2$ .

Отбелязва се [7], че поради нестандартизираните способности за вземане и подготовка на пробите за анализ и различните методи за анализ е много трудно да бъде обобщена обширната аналитическа информация. Поради това средните стойности на концентрациите на разсеяните елементи в ежегодния растителен континентален прираст следва да се разглеждат като ориентировъчни значения, които впоследствие ще подлежат на корекции.

В таблица 3 са приведени средните стойности на концентрациите на разсеяните елементи в ежегодния прираст на растителността на сушата [7].

**Таблица 2.** Концентрация и интензивност на биологичното поглъщане на главните химически елементи от растителността на сушата

Химически елемент	Концентрация в суха фитомаса, % (по Х. Боуен)	Поглъщане от растителния прираст		Коефициент на биологично поглъщане
		На сушата $1 \cdot 10^5$ t/год	На $1 \text{ км}^2$ , t/год	
N	2,00	3450(2587)	28,78(21,5)	-
Ca	1,80	3105(2329)	25,9(19,4)	14,4
K	1,40	2415(1801)	20,1(15,0)	10,4
Si	0,50	862(840)	7,2(7,0)	0,3
S	0,34	586(440)	4,9(3,6)	170,0
Mg	0,32	552(414)	4,6(3,5)	5,3
P	0,23	397(297)	3,3(2,5)	57,3
Cl	0,20	345(259)	2,9(2,1)	235,3
Na	0,12	207(145)	1,7(1,2)	1,0
Al	0,05	86(65)	0,7(0,5)	0,1
Fe	0,02	34(26)	0,3(0,2)	0,1

*Забележка: В скоби е посочена масата на елемента, погълната от растителността намалена с 25% поради стопанската дейност на човека.*

**Таблица 3.** Концентрация на разсеяните елементи в ежегодния прираст на растенията на сушата

Химически елемент	Средна концентрация, мкг/г		
	в зола	в суха фитомаса	в жива фитомаса
Mn	4100	205,0	82,0
Zn	600	30,0	12,0
Sr	700	35,0	14,0
Ti	650	32,5	13,0
B	500	25,0	10,0
Ba	450	22,5	9,0
Cu	160	8,0	3,2
Zr	150	7,5	3,0
Rb	100	5,0	3,0
Br	80	4,0	1,6
F	70	3,5	1,4
Ni	40	2,0	0,8
Cr	35	1,8	0,7
V	30	1,5	0,6
Li	30	1,5	0,6
Pb	25	1,25	0,5
Co	10	0,5	0,2
La	15	0,8	0,3
Y	15	0,8	0,3
Mo	10	0,5	0,2
I	6	0,3	0,12
Sn	5	0,25	0,10
As	3	0,12	0,06
Cs	3	0,12	0,06
Be	2	0,10	0,04
Se	1	0,05	0,02
Ga	1	0,05	0,02
Cd	0,7	0,035	0,014
Ag	0,6	0,03	0,012
U	0,4	0,02	0,008
Hg	0,25	0,012	0,005

Според автора тези данни отразяват нивото на знанията за съдържанието на разсеяните елементи в ежегодния прираст на растителността на световната суша и могат да се използват за някои теоретически пресмятания или за еколого – биохимични прогнози. От сравнението на тези данни с данните от таблица 3 се вижда, че растителността не поглъща разсеяните елементи пропорционално на тяхното съдържание в земната кора. Г.Хътчинсън (1943г.) е изказал предположение, че акумулацията на елементите в растенията се определя от големината на йонния потенциал (валентността) на елемента. Според него елементите с нисък йонен потенциал, образуващи добре разтворими катиони и с висок потенциал, формиращи добре разтворими аниони, лесно се поглъщат от растенията, но тяхното закрепване във фитомасата не зависи пряко от големината на йонния потенциал. Тежките метали (като олово) лесно образуват стабилни комплексни съединения поради, което могат да се натрупват относително по – лесно в клетките.

### **ИЗСЛЕДВАНЕ НА ВЛИЯНИЕТО НА КОНКРЕТНИ РАСТИТЕЛНИ ВИДОВЕ И РАЗСЕЯНИТЕ ЕЛЕМЕНТИ ВЪРХУ ИНТЕНЗИВНОСТТА НА БИОЛОГИЧНО ПОГЛЪЩАНЕ**

Предварително е необходимо да се посочи, че сведенията за относителното съдържание на елементите в живото вещество не са достатъчни за оценка на интензивността на биологичното поглъщане. За да се оцени интензивността на биологично поглъщане на даден химичен елемент трябва да се сравни неговото съдържание в растенията и в източника, от който постъпва този елемент. Такова сравнение може да бъде направено чрез пресмятане на коефициента на биологично поглъщане  $A_x = K_{БП}$  като се използват данните от таблица 3 и таблица 1. За целта ще бъде определен например кой от двата елемента се поглъща по интензивно: титан, чието съдържание в сухата биомаса е  $32,5 \cdot 10^{-4}\%$  или молибден със съдържание едва  $0,5 \cdot 10^{-4}\%$ . Ще бъде пресметнат коефициента  $K_{БП}$ , характеризиращ интензивността на биологично поглъщане по данните от таблица 3 и таблица 1:

$$\text{на молибден: } K_{БП} = \frac{10}{1,3} = 7,7$$

$$\text{на титан: } K_{БП} = \frac{650}{3300} = 0,2$$

$$\text{за сравнение на оловото: } K_{БП} = \frac{25}{16} = 1,5$$

следователно молибденът се поглъща по интензивно от оловото и титана.

Глобалните значения на  $K_{БП}$  за континенталната растителност, приведени в таблица 4 показват значителна диференциация на разсеяните елементи в процеса на въвличането им в биогеологическия кръговрат. Интензивността на поглъщане се изменя в границите на три математически порядъка. По данните от таблицата елементите могат да бъдат разделени на две групи:

*Първа група*, чиято концентрация в зола е по – голяма отколкото в земната кора. Тук се включват бор, бром, йод, цинк, сребро ( $K_{БП} > 1$ ), мед, молибден, стронций, олово, кобалт и др. ( $1 < K_{БП} < 10$ ).

*Втора група* – елементи с ниска интензивност на поглъщане ( $K_{БП} < 1$ ).

Данните от таблица 4 показват, че интензивността на биологично поглъщане на разсеяните елементи не зависи от тяхното съдържание в земната кора.

**Таблица 4.** Интензивност на биологично поглъщане и ежегодно акумулиране на разсеяните елементи от растителността на сушата

Химически елемент	Коефициент на биологическо поглъщане	Акумулиране от годишния прираст на фитомасата	
		На сушата, хил. t/год	На 1/ km <sup>2</sup> , kg/год
Mn	6,86	41 400,0	345,0
Zn	11,76	5 160,0	43,00
Sr	3,04	6 020,0	50,10
Ti	0,20	5 590,0	46,60
B	50,00	4 300,0	35,80
Ba	0,66	3 870,0	32,30
Cu	2,27	1 376,0	11,50
Zr	0,88	1 290,0	10,80
Rb	0,56	860,0	7,20
Br	36,36	688,0	5,70
F	0,10	602,0	5,00
Ni	1,54	344,0	2,87
Cr	1,03	309,0	2,58
V	0,39	258,0	2,15
Li	1,00	258,0	2,15
Pb	1,50	215,0	1,79
La	0,33	137,6	1,15
Y	0,42	137,6	1,15
Co	1,37	86,0	0,72
Mo	7,7	86,0	0,72
I	12,00	51,6	0,43
Sn	1,85	43,0	0,36
As	1,58	20,6	0,17
Cs	0,79	20,6	0,17
Be	0,80	17,25	0,14
Se	0,7	8,6	0,072
Ga	0,05	8,6	0,072
Cd	4,40	8,6	0,072
Ag	12,50	5,16	0,043
U	0,15	3,44	0,029
Hg	7,58	2,06	0,017
Sb	0,50	0,86	0,007

При разрешаването на конкретни задачи е важно да се определи доколко биологичните особености на различните растителни видове оказва влияние върху интензивността на поглъщане на конкретно изследваните тежки метали, в случая олово. За целта ще може да се използват данните от изследванията на В. Доброволски [7], имащи за цел определянето на коефициентите на биологично поглъщане в различни климатични и почвени зони на някои типични растителни видове. В Доброволски [7] са представени съвместни графики на коефициентите на поглъщане на 15 вида метали от пет растителни вида на Колския полуостров. При изследваните четири вида тундрова растителност (боровинка, житни, лишей, зелени мъхове) са получени стойности на коефициента на поглъщане на оловото между 5 и 11,5. За изследваните видове растителност от северната тайга (листа на ела, листа на бреза, боровинка, житни) коефициентът на поглъщане на оловото се изменя в границите от 3 до 11.

В същия източник са представени стойностите на коефициента на поглъщане на оловото за четири растителни вида или техни части (кора на ела, листа на ела, мъх, листа и тънки клонки на боровинка), растящи на два вида почви на Карелия:

- горски почви –  $1,8 < K_B < 6$

- гнайсови почви –  $2,5 < K_B < 4$

Представени са още графики, получени от Л.Е.Савелъева (1979г.) за интензивността на биологическо поглъщане на метали от три растителни вида характерни за средноруските степи (детелина, житни, треви). За коефициента на поглъщане на оловото са получени:

- в надземна част –  $2,8 < K_B < 3,8$
- в кореновата система –  $0,2 < K_B < 0,3$

Съществено контрастиращи с тези данни са получени в резултат на изследвания на типични тундрови растителни видове, публикувани от В.В. Доброволски през 1963г. За да се определи интензивността на биологическо поглъщане на оловото от растителни видове, типични за Хибинските тундри са използвани обобщени графики на този показател за различни метали [7]. Обект на изследване са лишайи, мъхове(бриофити), житни треви и каменоломки - *Saxifra* варира в границите от 150 до 400.

В същия източник се прави изводът:” Интензивно се поглъщат цинк, манган, мед, олово, за които стойностите на  $K_{BP}$  се променят от 2-3 до 20-30” [5].

По изследвания на В.В. Доброволски преведени през 1973г. е установено, че концентрацията на олово в тропическите растителни видове е:

- за тревна растителност 34 мкг/г
- за акациев клони 21 мкг/г

Съответните стойности на коефициента на биологично поглъщане на оловото са:

- за тревна растителност  $K_{BP}=1,5$ ;
- за акациев клони  $K_{BP}=0,9$

От всички тези данни се вижда, че резултатите за интензивността на биологично поглъщане на олово от различни растителни видове, характерни за различни климатични и почвени условия са много съществено различаващи се (до три математически порядъка), а освен това са и недостатъчни за аналитично определяне на линейния коефициент на зависимостта между концентрациите на метала в почвата и в растителността.

В [10] са публикувани резултати от изследване на влиянието на концентрацията на метали в растения върху техните продуктивност и жизнеспособност. А.Л.Ковалевски след обобщаването на голям фактически материал стига до предположението, че в някои растения (или в техни органи или тъкани) се наблюдава много интензивно нарастване на концентрацията на определени микроелементи без при това да се достига до определени граници. В други растения при достигане на определени нива на концентрация на елементите, започват да действат механизми, препятстващи по нататъшното поглъщане. Изследователят нарича тези пределни нива физиологически бариери на поглъщане и в зависимост от това разглежда два типа на поглъщане – ограничено и неограничено. Той твърди, че ограниченото поглъщане е присъщо предимно на зелените опадващи части и репродуктивните органи на растенията, а неограничено – за корените, кората, стъблените възли на житните растения, а понякога и за дървесината. Той привежда обаче и противоречащите си изводи – докато концентрацията на молибден в корените на клена и габъра е по – голяма, то при дъба и калината концентрацията в зелените части е по – голяма.

По-важно е предположението, че концентрацията на микроелементите в растенията зависи от редица фактори, като съдържание на елементите в почвообразуващите скали, техния минерологичен състав, типа почва, релефа, нивото на водите в грунта, морфологичните особености на растенията, особеностите на вегетацията им и др.

Разликата в концентрацията на микроелементите в различните фракции на растенията във фоновите участъци не превишава 10 пъти, докато в условията на биогеохимичните аномалии те достигат до 100 и повече. Контрастността на разпределението на определен метал в органите и тъканите на растенията се дължи до голяма степен на съдържанието му в околната атмосфера и почвата.

В резултат на изследванията си върху 16 вида растения А.Л.Ковалевски [10] привежда експериментални зависимости, показващи изменението на съдържанието на олово в корените и в надземните части в зависимост от съдържанието му в почвата. В корените се наблюдава прогресивно нарастващо поглъщане на метала от безбарьерен тип (от 0,001% до 0,1%). В клоните на дърветата и в надземните части на тревистите растения се наблюдава по – слабо изявена зависимост с бариерна стойност около 0,002%. Концентрацията на олово в почвата по време на експеримента е била в границите от 0,001% до 15. След апроксимация на експерименталните зависимости в най – съществените им части по метода на най- малките квадрати се получават уравненията:

- линейно уравнение между концентрациите на олово в почвата и в корените (в<sup>0</sup>):

$$C_{кор} = 0,001 + 0,3C_{почв} \quad (5)$$

- линейно уравнение между концентрациите на олово в почвата и в надземната част на растенията:

$$C_{надз} = 0,001 + 0,1C_{почв} \quad (6)$$

В [11] са изследвани измененията на коефициентите на натрупване на олово в растенията в Белгородска област  $K_n$ . Този коефициент се въвежда като отношение на концентрациите на олово в растенията  $C_{раст}$  и в почвата  $C_{почв}$ , т.е.  $K_n = C_{раст} / C_{почв}$ . Целта на изследването е била изучаване на съдържанието на олово в надземните части на растенията, развиващи се в химически замърсени територии, почви и природни води и оценка на влиянието на натрупаното олово в надземната фитомаса. Работите са били проведени в райони, наситени с промишлени и миннодобивни производства, върху характерни видове тревисти растения и почвени образци в непосредствена близост до предполагаемите замърсители. Съдържанието на олово в почвените и растителните проби се определя потенциометрично след сухо изпепеляване при температура 450 °С. Проведени са общо над 120 елемент – анализа. Установено е, че съдържанието на олово в изследваните райони превишава ПДК 1,44 пъти. Това може да се обясни с предположението, че оловото се внася на повърхността на почвата предимно в резултат на антропогенната дейност, а не е наследство от местни природни източници.

Сравнението на средните концентрации на оловото в почвата със съдържанието му в надземните части е показало, че концентрациите в наземните части са по – ниски от тези в почвата. Значението на коефициента на натрупване на оловото на изследваните растителни видове (дяволска уста *Leonurus quinquelobatus Gili*, вратига *Tanacetum vulgare L.*, зърнастецът *Rhamnus cathartica L.*, и др.) е в границите 0,017-0,026, което според авторите говори за относително благополучна екологична обстановка в района. За сравнение са приведени примери за съдържанието на олово и кадмий в почвите в Московска област, които са съответно (16-18) mg/kg и (0,03-0,7) mg/kg суха почва. Резултатите от подобни изследвания на почви в Кавказ са: за олово (13-36) mg/kg, за кадмий (0,07-0,53) mg/kg.

Концентрацията на тези метали в почвите на планински масиви в Чехия са: за олово (95-550) mg/kg, за кадмий (0,05-3)mg/kg, които обаче рязко се намаляват (от 10 до 40 пъти) по профила на почвата. Това показва, че основната маса на тези метали в горния почвен слой на техногенните почви е за сметка на антропогенно постъпване.

Съдържанието на Pb и Cd във фитомасата (предимно тревиста) варира в границите : Pb- (0,5- 17,5) mg/kg, Cd- (0,01 – 0,87) mg/kg суха растителна маса. Концентрацията на изследваните тежки метали в последователността: „растение – корен – почва” е: за Pb- (2,1- 2,6 – 4,0), Cd- (0,14 – 0,20 – 0,26) по средно претеглени стойности.

Направен е опит за определяне на връзката между коефициента на натрупване на съдържанието на метала в почвата:

$$\text{За Pb: } \ln(K_n) = 0,02 - 0,84 \ln(C_{\text{почв}}) \quad (7)$$

$$\text{За Cd: } \ln(K_n) = -1,66 - 0,78 \ln(C_{\text{почв}}) \quad (8)$$

където:

$$K_n = \frac{C_p}{C_n}; \quad C_p - \text{концентрация на метала в растенията; } C_n - \text{концентрация на метала}$$

в почвата; брой на опитите = 160.

Установено е, че при  $C_n = \text{ПДК} = (20-30) \text{ mg/kg}$  се получава  $K_n = 0,6$  – за Pb при  $C_n = \text{ПДК} = 5 \text{ mg/kg}$  се получава  $K_n = 0,5$  за Cd.

Опитът с уравнение (7) и (8) е некоректен и неуместен от математическа гледна точка тъй като и във функцията и в аргумента фигурират стойностите на една и съща величина  $C_n$ . В този смисъл на тези уравнения не може да се гледа като на функционална зависимост на концентрациите на метала в почвата и в растението.

Конкретни сведения за стойностите на константите и коефициентите на поглъщане липсват или са оскъдни в литературата. Срещат се някои качествени или обобщени данни, публикувани в различни изследвания, провеждани с различни цели. Много от тях освен, че са оскъдни са и противоречиви. Липсва и единна метрологична система – при определянето на количества и концентрации, различните автори използват различни единици (% , мкг/г, mg/kg, или посочват графики без количествени стойности).

За установяване на конкретния вид на модела е необходимо провеждането на специални статистически изследвания на базата на конкретни експерименти.

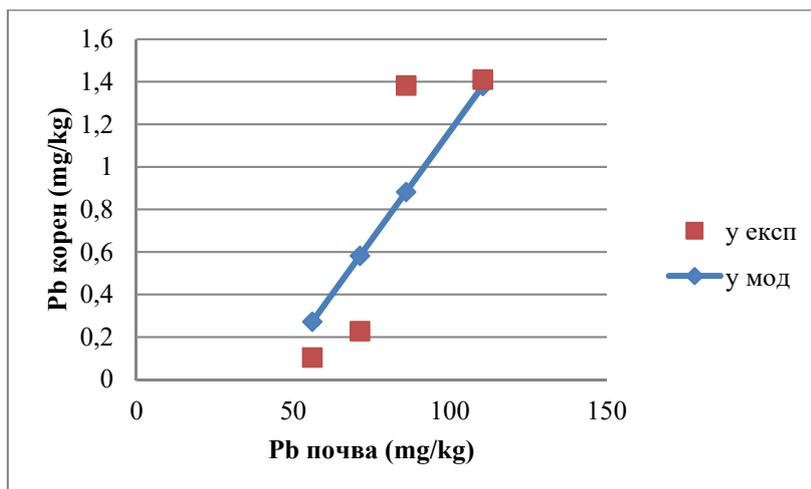
По метода на най-малките квадрати е получена конкретната зависимост за миграцията на оловото в системата „почва-корен“ при слънчогледа:

Апроксимация на експерименталните данни

Линейна апроксимация:

$$y = -0,8712 + 0,0204 \cdot x \quad (9)$$

$$\sigma = 0,3180$$



**Фиг. 1.** Слънчоглед – миграция на олово „почва-корен“

## **ИЗВОДИ**

Определянето на стойностите на константите и коефициентите на поглъщане в конкретна задача е труден процес поради липсата на достатъчно информация в литературните източници или противоречивата такава. С цел максимална точност при определяне на търсения коефициент в модела е необходимо натрупване и използването на експериментални данни – общи или за конкретен растителен вид. Това ще гарантира точност на определянето на скоростните константи на сорбция, поглъщане на тежки метали и обменните части на твърдата фаза на корена и почвата.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Байков Б., М. Гугува, Ю. Георгиева, Б. Захаринов, Абдул карим Халак, Х. Христов, Д. Пенков. Преценка на критериите с оглед обективизиране биоаккумуляция на кадмий и олово в хранителна верига от пасищен тип. Пети международен симпозиум. 2004, 32- 37с .
2. Барсуков В.С., Физиолого-генетические аспекты устойчивости растений к тяжелым металлам: Аналитический обзор СО РАМ, ГПНТБ, Институт почвоведения и агрохимии. Новосибирск, 1997. 63 с.
3. Венцел Е., “Теория вероятностей”, Москва, “Наука”, 1969, 572 с.
4. Вернадский В.И., Биосфера. Л.: Науч. хим.-техн. изд-во, 1940, 146 с.
5. Димитракиев Д., Недев, А., Кръстева, С. Оценяване и намаляване на вредното въздействие на транспортните системи върху околната среда, В сб. Международна транспортна система, ИК „Ларгосиит“ – Варна, 2013, 256-296 с.
6. Димитров Ан., Екология на автомобилния транспорт, изд.ТУ –Варна, 2006 г.
7. Добровольский В.В., Основы биогеохимии, Издательский центр Академия, 2003, 400 с.
8. Донев К., Екологичен мениджмънт в Пристнище Варна: закони и практически аспекти, Варна: Институт по воден транспорт-ЕООД , 93-105 с.
9. Ефремов И.В., Моделирование почвенно – растительных систем. М. Изд ЛКИ 2008. с. 152.
10. Каменова Ст., Замърсяване на атмосферата и въздействие върху екосистемите. Учебник. ТУ Варна 2001.
11. Каменова Ст., Ж.Бекярова. Екологичната цена на автомобилизацията ни, Транспорт, екология – устойчиво развитие, 2006.
12. Малчева Б., Почвено – микробиологични показатели за установяване статуса на антропогенни почви на територията на Община София , Дисертационен труд, ЛТУ- София , 2011, 189с.
13. Наскова, П.(2017) Математически модел за оценка на съдържанието на тежки метали в почвата по косвени признаци на растенията. Списание за наука „Ново знание" Vol. 6, N 3, 2017: стр149-160, ISSN 2367-4598 (Online)
14. Общ план за развитие на Община Варна( 2007-2013)
15. Перельман А. И., Геохимия. Высшая школа, Москва 1989, 342 с.
16. Семевский Ф. Н., Семенов С. М. Математическое моделирование экологических процессов. Л. Гидрометеиздат 1969, 183 с.