

## АСПЕКТИ НА АНТРОПОГЕННАТА ДЕЙНОСТ ВЪРХУ КАЧЕСТВОТО НА ПОДЗЕМНИТЕ ВОДИ

Юлия Кирова , Пламен Нинов, Стефка Блъскова , Весела Райнова

Национален институт по Метеорология и Хидрология - БАН  
бул. Цариградско шосе 66, София 1784 , България  
E-mail: Plamen.Ninov@meteo.bg

### РЕЗЮМЕ

Като правило формирането на количеството и качеството на подземните води се обуславя от взаимодействието на основните естествени режимиобразуващи фактори, както и на антропогенните такива. Антропогенното въздействие се проявява многостранно : урбанизация, промишленост, селско стопанство и др. В конкретния случай за Софийската котловина, то вече е отразено като обща органична замърсеност на водите. Тя се изразява в покачване стойностите на перманганатната окисляемост, появата на нитрити, фосфати и амоний, предпоставка за изменения в окислително-редукционните параметри на системата почва- вода . Това изменение обуславя набогатяването на подземните води с вредните за човешкия организъм тежки метали като : Fe, Mn and Zn.

Урбанизацията оказва многостранно въздействие върху качеството на подземните води . Тя предопределя измененията в качеството на подземните води главно свързани със следните фактори, които могат да бъдат обхванати обобщено от следните дейности: актуализация на пригодността на сметищата за битови и индустриални отпадъци; обоснована наличност на пречиствателни станции и съответното им оборудване (третиращи канализационните утайки и производствени отпадъци); потенциалните интрузии на тежки метали предизвикани от почвеното набогатяване в даден регион вследствие атмосферното влияние от дейността на предопределящата индустриална корпорация.

Домакинските отпадъци са широко-спектърно био-деградивни. Просмукване в подземните води (протичане) може да бъде продиктувано от наличие на воден източник , равен или надвишаващ дебит 120 m<sup>3</sup> на метър или размера на септичната яма. Сnižаването (минимизирането) размера на приходното водното количество, както и елиминирането на водния приток са съществени за бавното разграждане на домакинските отпадъци . Това води до снижаване възможностите от проникване ( просмукване) на замърсители в подземните води. Потенциалът на от такъв вид протичания се повишава многократно при индустриалните отпадъци складиращи в сметищата, обхващащи : метални обломки ( скап ); киселини; отработени машинни масла; феноли; отпадъци от фармацевтичната индустрия и др. такива явяващи се вредни за човешкия организъм и здраве.

Водният отток от нетретиращи или само частично третиращи канализационни утайки допринася за покачването на микробиологичното и амониево съдържание в

подземните води добити от близко разположените експлоатационни сондажи. Обикновено причината е свързана с амортизирани канализационни тръби или недостатъчно добре оборудвани септични ями. В този общ случай, бактериалното неутрализиране е достатъчно ефективно..

Друг проблем се явява третирането на утайките от пречиствателните станции за отпадъчни води. Някои от тях се подлагат на процеса инсинирация, а други се разпростират като благоприятстващи растежа на културите, т.е като торове. В този случай обикновено повърхностната инфилтрация не довежда до сериозни последствия в качеството на подземните води поради процеса биодеградация, осъществяван в повърхностните почвени слоеве, както и в зоната на аерация.

Оттоците, предизвикани от непрекъснатото благоустройство на жилищните комплекси имат високо съдържание на прах, дължащо се на актуализацията на наличните пътни артерии, както и петролни разливи. Сам по себе си , този факт обхваща голямо множество от органични и токсични субстанции. Дори солевата пътна настилка през зимните месеци представлява един потенциален екологичен проблем. Подходящи за елиминирането им се явяват крайпътните канавки и наличните подземните дренажни перфорирани тръби.

Подземните водоносни хоризонти се явяват уязвими и по отношение на съхранението на отработеното гориво от индустриалните предприятия, така както и от множеството пътно преносими замърсители.

Независимо от факта, че сами по себе си изкопните ями не предизвикват замърсяване на подземните води, съхранението на горива и други подобни материали, истичанията от фиксирани и мобилни индустриални източници, както и съхранението на място на произведените канализационни утайки, представлява един потенциален риск относно уязвимите водоносни хоризонти т.е. безпрепятствено директно проникване до нивото на подземните води. Снабдяването на управата на предприятията с подходящи указания и нормативи би свалило до минимум очакваните неблагоприятни последиствия.

В областта София – град антропогенното въздействие върху качеството на подземните води се проявява многостранно (урбанизация, индустрия, селско стопанство и др.). Изследванията с цел ползотворното оползотворяване на подземните води е проведено главно в две направления: селскостопанска дейност и индустрия.

Списъкът на наблюдаваните ежемесечно пунктове на подземните води обхваща:

- 1—с. Герман
- 2 – кв. Враждебна
- 3—гр. Нови Искър
- 4– кв. Левски
- 5—кв. Орландовци
- 6—с. Световрачане
- 7—с. Челопечане

От всички активно въздействащи антропогенни фактори върху изследваните участъци на Софийското поле най-ярко се проявява влиянието от селскостопанската дейност, предизвикваща обща органична (в частност нитратна) замърсеност на кватернерния водоносен хоризонт. Както цяло хидрохимичния режим в наблюдаваните пунктове през пролетните месеци (преобладаващо месец май) регистрира повсеместно завишаване стойностите на перманганатната окисляемост ( ${}_2O_{Mn}$ ), поява на нитрити, фосфати, амоний и повишена метална наситеност – главно Fe и Mn, в редки случаи и Zn.

Вещественният състав на водите през пролетния период в районите с пряка селскостопанска дейност се предопределя от интензивното вертикално инфилтрационно подхранване през култивирани с различни видове торове почви. По отношение на нитратното замърсяване (с.Герман, кв. Враждебна, и с.Челопечане) е от съществено значение факта, че то протича на три етапа:

- миграция на азота през почвения слой;
- движение на постъпващите в подпочвения слой нитрати към установеното ниво на грунтового води (т.е. в зоната на аерация);
- движение в наситената зона.

През всеки един етап протичат специфични процеси (биологични, физични и физико-химични), върху които

влияят разнородни фактори: хетерогенност на геоложката среда; активната (ефективна) порестост на пласта; диапазона на изменение в нивото на подземните води; стойностите на показателите на конвективния пренос, дифузионните параметри и др. Много силно влияние върху миграционната способност на нитратите оказва и температурата. Тя е пряко свързана с активната дейност на растенията и микроорганизмите в почвения слой, създаваща т.нар. почвена бариера. На нея може да се разчита единствено през периода на вегетация на културните насаждения. Завишеното съдържание на нитрати през пролетния (предвегетационен) период, от своя страна води до снижаване кислородната концентрация (завишаване стойностите на перманганатната окисляемост  ${}_2O_{Mn}$ ) и съответна промяна в окислително-редукционния потенциал (Eh) на екологичната система. Този факт от своя страна провокира прехода в подземните води на значителни количества двувалентно желязо и разтворените форми на Mn, включващи свободните катиони на този метал и комплексните му съединения – предимно в анионна форма..

Аналогична картина, но по-слабо изразена, се проявява и през месец Септември. В края на лятото, поради забавения водообмен и продължителността на процесите на разтваряне, излужване и йонен обмен, общата минерализация на водите се завишава. Вследствие есенните дъждове, предизвикващи покачване на водното ниво, водите повторно се набогатяват с органични вещества (неусвоен от растенията, съдържащ се в почвата азот), както и на съдържание на тежки метали. Подземните води като цяло са пригодни за напояване, но предвид завишената минерализация и солевият им състав е препоръчително използване на ниски поливни норми с голяма честота.

По отношение употребата им в промишлеността е необходимо да се отчита факта, че водите са предимно умерено твърди и твърди; накипообразуващи, полупянообразуващи и кородиращи, т.е. изискват предварително омекотяване.

В околностите на гр. София проблемите свързани с рационалното оползотворяване на подземните води за напояване и в домакинските нужди са предизвикани главно от наднормената употреба на азотни торове. От една страна, това се дължи на ненавременна прекомерна употреба, предизвикваща в следствие нитратно просмукване и набогатяване на подземните води със съдържание на  $NO_3$  с усреднени концентрации от 50mg/l  $NO_3$  и надвишаващи ги такива. От друга страна следва да се подчертае влиянието на многостранните фактори касаещи подходящата акумулация от различните видове насаждения. В множеството случаи съдържанието на внесените N торове е от решаващо значение, но също толкова съществени се явяват и съдържанието на почвената влага, броя на слънчевите дни, дори и използването на хербициди. В повечето случаи акумулацията на нитратно съдържание в почвата се провежда в засушливи условия (снижаването на съдържанието на почвената

влага предполага и съответно снижение на нитратно редустанния ензим на микроорганизмите). При тези условия (Август- Септември) обикновено за напояване се използват и  $\text{NO}_3$  –обогатените подземни води. По този начин се завишава нитратното съдържание на земеделските култури. Възникващите въпроси имат комплексен характер, доколкото отсъстват твърдо установени норми относно допустимото нитратно съдържание в различните селскостопански насаждения. напр.  $3\text{g NO}_3 \text{ kg}^{-1}$  за пролетните салати , както и отсъствието на подходящи измервателни уреди (в това число и индикаторни лакмусни хартии).

В последно време, няма пряко установени данни за взаимовръзката между  $\text{NO}_3$ –то съдържание във водите и хранителната верига и проявата на на метаглобинемия, както и предполагаема такава по отношение на риск относно някои видове ракови заболявания, проявяващи се при приемане на завишени нитратни съдържания. Трябва обаче да се подчертае факта, че жителите в някои от околните на гр. София селища едновременно консумират сондажни (кладенчови) замърсени с нитрати води, както зеленчукови продукти , поради което са изложени на потенциалните негативни здравословни ефекти.

#### **Метаглобинемия**

Понастоящем между завишеното и консумираното нитратното съдържание и проявата на заболяването е установена връзка, дължаща се на недостатъчен кислороден пренос и най-често свързана с т.нар (blue-baby-syndrome) от която са потърпевши най-вече се явяват подрастващите деца. В проявата на болестта симптомите са свързани със снижаване кръвния кислородния пренос, изразяващ се в повсеместно посиняване (суанозис) на кожата, започващо от устната кухина, прасците и в последствие обхващащи цялото тяло. Като допълнение следва да се отчете, че медицинските изследвания доказват болестта метаглобин при съвместно присъствие във водите на желязо и нитрати. В човешкия организъм в условията на алкална среда, протича редуccionната реакция, т.е. прехода  $\text{NO}_3 - \text{NO}_2$  . Освободеният кислород окислява двувалентното желязо до  $\text{Fe}_3$  , което води до появата на метаксемоглобин, изразяващ се в отслабване на мускулите и разширяване на кръвоносните съдове. В този смисъл завишените стойности на Mn също така трябва да бъдат обект на внимание, тъй-като в наднормени количества предизвиква нарушаване жизнените функции и болестни състояния.

Като илюстративен пример могат да бъдат използвани, данните касаещи  $\text{NO}_3$  замърсяване на подземните води в селищата: Герман, Световрачане и Враждебна, надвишаващи допустимите норми от (  $22.6 \text{ mg/l NO}_3\text{- N}$  ). Надвишаването на тези стойности се дължи главно на прекомерната употреба на:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ; амониеви соли и т.нар. урея ( $\text{NH}_2\text{CO}$ ), които по своето същество са лесно разтворими. Съществуващите благоприятни условия за азотно набогатяване и завишено съдържание

на нитрати в подземните води се проявяват през пролетта и късната есен. Преобладаващо сондажните (бунарни) води през засушливите летни месеци се използват за напояването на наличните селскостопанските култури съставляващи част от веригата: използвана вода –растение- животински свят – човешко потребление и в редки случаи като питейна вода.

Друг съществен съпътстващ проблем, свързан с качеството на подземните води, е свързан с атмосферното замърсяване, дължащо се на различните по характер и вид производствени дейности от действащите индустриални предприятия. Например металургичния комбинат Кремиковци изпуска в атмосферния въздух приблизително 44000 тона прах. Тежките метали в атмосферните имисии попадат в почвения слой предимно посредством валежите. Като цяло почвите вече са набогатени с арсен , манган и олово, с максимално установено съдържание в горната част на почвения разрез. Този факт поражда следните по-главни следствия:

От една страна тежките метали се явяват токсични[Г] за почвените микроорганизми и снижават размера на растителния потенциал и продуктивност. Това се определя от специфичните химични форми на тежките метали, моментът на въздействие, както и степента на тяхната разтворимост т.е изява като :

- единични или комплексни съединения в поровия разтвор;
- йонообменни форми;
- степен на свързаност с органични субстанции;
- включени и съутаяващи се под формата на окиси, карбонати и фосфати и формиращи вторични минерални образувания;
- йони изграждащи кристалинната решетка на първичните минерали.

Различните видове форми на проява на тежките метали зависи от температурата и стойността на рН на почвената среда като снижението и довежда до тяхната по-мобилна изява.

Изменението в концентрацията на разтворимите форми се осъществява чрез дифузия, както и чрез реакции с останалите почвени компоненти, биотичните форми се подлагат на разграждане (декомпозиране), а неразтворимите проникващи в почвения профил представляват пряка потенциална опасност за състоянието на подземните води.

Обикновено замърсяването на подземните води се констатира ненавременно т.е. след осъществено проникване на даден инградиент във водоносния хоризонт. Нелогично се явява поддържането на мониторинг върху състоянието на подземните води без да се отчетат концентрациите на потенциалните замърсители в зоната на аерация, като се взима предвид съответно цялата налична информация от мястото на опробване, както и лабораторно получена такава относно: съдържанието на

почвена влага, концентрации в почвените извлекци в това число и газовия пренос. В допълнение би следвало да се определят: количеството инфилтриращи се води, коефициента на разпределение и миграционните характеристики за дадения компонент в ненаситената зона. Многообразните особености на поровата среда в почвения профил следва също да бъдат отчетени.

Понастоящем нивото на подземните води в конкретния Кремиковски район приблизително средно варира между 7.50 - 8.25 м дълбочина и установената концентрация Мп в тях надвишава допустимата норма според БДС 2823-83. Изследванията за съдържание на тежки метали в почвата обхващат елементите: манган, цинк, олово, кадмий и арсен. Някои от тях проявяват наднормено завишени допустими нива {the maximum permissible levels (MPL)}.

Изследванията са проведени в землищата на селата: Горни Богров, Яна и кв. Рудника, съобразно преобладаващата посока на вятъра т.е. източен и източно-североизточен. По отношение на първоизброените селища данните касаят три дълбочини в почвения профил, а именно: 0-40, 40-80 и 80-120 cm, а за кв. Рудника съответните дълбочини са: 0-40 и 40-80 cm.

Обобщено почвите са набогатени с арсен, манган и олово, като съдържанията на арсен в землищата на селата Горни Богров и Яна надвишават допустимите (MPL) от порядъка на четири-пет пъти. В кв. Рудника концентрациите на арсен и манган са в рамките на допустимите норми. Отбелязано е двукратно-трикратно превишение на Мп над (MPL) в селата Горни Богров и Яна. Най-високо съдържание на манган е констатирано в района на с.Яна в повърхностните почвени слоеве, което постепенно се снижава в дълбочина. В разглеждания район установеното оловно съдържание показва тенденции към понижение, съобразно разстоянието от действащия индустриален комбинат. В разглежданите селища почвените съдържания на мед и кадмий са под нормативно установените нива.

В бъдещи уредби за провеждането на непрекъснати наблюдения върху настъпващите изменения в състава на подземните води е препоръчително да се включат:

точното определяне размера на инфилтрационното подхранване; очертаването на хидрогеоложки обоснован и миграционно мотивиран размер на санитарно защителните зони (CO<sub>3</sub>); проследяването на измененията настъпващи в конкретен литоложки профил в зоната на аерация; установяването миграционните форми и съответните концентрации на даден инградиент в поровия разтвор и капилярното налягане в конкретни точки от профила от зоната на аерация. Такива изследвания, проведени на място, както и лабораторно, са препоръчителни особено през пролетните и късните есенни месеци, характеризиращи се с интензивен вертикален отток.

## ЛИТЕРАТУРА

- Великов, Б., 1986. Хидрохимия на подземните води, С., изд. "Министерство на народната просвета, 64-76.
- Headworth, H.G., 1976. The influence of urban development on groundwater quality, *Groundwater in water resources planning*, Germany, 233-244.
- Headworth, H.G., Wilkinson, 1976. Measures for the protection and rehabilitation of aquifers in the United Kingdom. *Conference on Groundwater Quality, Measurement and Protection*, Germany, 760-817.
- Посохов, Е., 1975. Общая гидрогеохимия, Л, изд. "Недра", 14-27.
- Radomski, J.L., Greenwald, D. etc. 1978. Nitrosamine formation in bladder infections and its role in the etiology bladder cancer. *W.H. J. Urology* -120. 148-50.
- Трошанов, Н., 1993. Миграционни модели на замърсяване на подземните води в района на предприятие Кремиковци, *научен доклад –БАН, С.*, 14-51.
- Цанков К., Нинов, П.и др. 1994. Хидроложки процеси протичащи в повърхностните води и замърсяване на подземните под влияние на силно урбанизираната територия на гр.София, *научен доклад, НИМХ - БАН, С.*, 1-47.
- Zaldibar, R. 1992. Nitrate nitrogen levels in drinking water of urban areas with high and low risk populations for stomach cancer: an environmental epidemiology study, *W.H.J., Klinische Oncologie*, 227-34.

Препоръчана за публикуване от  
катедра "Хидрогеология и инженерна геология", ГПФ

# SOME ASPECTS OF ANTHROPOGENIC ACTIVITIES OVER GROUNDWATER QUALITY

Julia Kirova, Plamen Ninov, Stefka Blaskova, Vesela Rainova

National Institute of Meteorology and Hydrology–Bulgarian Academy of Sciences,  
Sofia 1784, Tzarigradsko shaussee blvd. 66; E-mail: Plamen.Ninov@meteo.bg

## ABSTRACT

As rule groundwater quantity and quality forming is determined by interaction of basic natural and anthropogenic factors. The anthropogenic influence appears multilateral: urbanization, industry, agriculture and others. In the Sofia kettle it is already reflected in the general organic groundwater pollution. It is expressed in the sharp raising values of the permanganate oxidation, appearance of nitrite, phosphates and ammonium, which trace the alteration into oxidizability - deoxidization parameters of the system soil-water. This alteration causes the groundwater loading with the harmful for the human being heavy metals: such as: Fe, Mn and Zn.

Urbanization poses a risk to groundwater quality in several ways, many of which can be characterized with the next categories: Disposal of domestic and industrial waste; Disposal of sewage effluents and sewage sludge, spillages and atmospheric dust produced from some industrial enterprises.

The domestic wastes are largely biodegradable. Leachate may be produced if there is a source of water equal to or greater than about 120mm per meter of fill. If water is eliminated, domestic refuse will decompose slowly and little leachate may be produced, but if water is allowed to enter the fill a hilly polluting leachate be produced, with a strength some ten times greater than domestic sewage. The polluting potential of such leachate is greatly increased if industrial wastes are included in the refuse. Industrial wastes may include metal sludge, acids, oils, tarry wastes, phenols, pharmaceutical wastes and many other materials, of which some may be inimical to underground water quality.

The discharge of untreated and partially treated sewage into the ground can occasionally give rise to microbial and ammonia contamination in nearby abstraction wells. Usually the cause is found to be a broken pipe or leakage from sewers and cesspools. Generally, bacterial removal is remarkably effective.

The disposal of sludge from sewage treatment works is a continuing problem. Some of the sewage sludge is incinerated, disposed at landfills and the remainder spread onto farmland as useful organic fertilizer. Normally this does not constitute a serious hazard because of the bacterial removal and biodegradation of organic matter, which occurs in the top few meters of soil and unsaturated bedrock.

Run-off from housing developments may contain dirt - wash from roads, oils from spillages and leakages from domestic heating systems. Urban run - off may contain, in addition, wastes from shop and industrial yards and sewage from over-loaded or broken sewers, while run-off from industrial developments may include a wide variety of organic and toxic substances. . Stockpiles of rock salt for de-

icing highways constitute another potential source of pollution. Methods of disposal may be by means of soakaways, porous pipes, or sometime boreholes.

Aquifers are also vulnerable to spillages from industrial plants, fuel storage tanks and pipelines and from the wide variety of chemicals transported by road

Although the excavation themselves do not cause pollution of underground waters the storage of fuel and other materials, spillages from fixed and mobile plant, and on-site disposal of sewage, can present a hazard to aquifers, particularly as ingress of pollutants directly to the water table can occur. However, the provision of satisfactory safeguards can minimize the risk of pollution.

In the Sofia district the anthropological influences appear multilaterally: urbanization, industry, agriculture and other. The water groundwater utilization is appointed mainly into two directions: agriculture and industry.

List of groundwater monthly observed stations:

- 1-s- German village
- 2-s - Vrajdebna district
- 3-s - Novi Iskar town
- 4-s - Levski district
- 5-s - Orlandovtzi district
- 6-s - Svetovrachane village
- 7-s - Chelopechane village

From all active anthropological factors on the examined the Sofia field districts brightly exhibits the influence of agricultural activities, causing general organic pollution (in particular - nitrate) of the Quaternary aquifer. As a whole, the hydrodynamic regime in the observation points during the spring months (predominately May) records general increase of the permanganate oxidizing values ( ${}_2O_{Mn}$ ), appearance of nitrites, phosphates, ammonium and raised metal saturation - mainly with Fe and Mg ions and in more rare cases Zn.

In the investigated districts water material composition during the spring (strengthened agricultural activity) is

predetermined by the intensive vertical seepage through soils cultivated with different sorts of fertilisers. In this respect the nitrate pollution (village German 1-point, residential district Vrajdebna 2-point and village Chelopechane 7-p), it is essential the fact that it goes into three stages:

- nitrogen migration through soil layer;
- it's movement across unsaturated zone;
- circulation into saturated zone.

During every stage specific processes perform (biological, physical, physical-chemical), which are influenced by different factors - heterogeneity of the surroundings, the layer's active porosity, the water level alterations, indexes of the conventional transfer, parameters of diffraction and others. Also over the nitrate migration very strong influence exerts the temperature. It is directly connected with the active activities of the plants and microorganisms in the soil layer, creating so called soil barrier. It could be relied on it only during the plantations' vegetation period. The increased nitrate content during the spring period leads to decrease of the oxygen concentration (increase of the permanganate oxidation  $2O_{Mn}$ ) and respectively change the Eh -pH of the soil-rock system.

Analogous pattern, but more slightly expressed, is manifested during September. At the end of the summer, because of the slowed down water exchange and the duration of the processes of dissolving, exolution and ionic exchange, the general mineralization of the water increases. As a result of the autumn rainfalls, causing water level raising, groundwater again are enriched with organic substances (indigestible by the plants nitrogen), and heavy metals. Taking into account increasing mineralization and their salt composition it is recommended the use of low irrigation norms with big frequency.

In respect of their industry utilization we should take into account that the water are: mainly middle - hard and hard; with thin hard incrustation forming; semi and foam-free; corrosive, i.e. required preliminary softening.

The problems connected with usage of groundwater for irrigation and domestic water supply are due to the excessive nitrogen application by fertilizers in Sofia district. On one hand, this is due to inappropriate managed fertilization, followed by N leaching which leads to the groundwater contamination/ average at and above 50mg/l  $NO_3$ . On the other hand we should emphasize that several factors affect the accumulation in plants. The level of fertilized N applied is important, though in many cases there is no simple relationship. Other important factors include moisture conditions, amount of sunlight and even the use of herbicides. Many cases of nitrate accumulation by plants occur during drought conditions – the decline in moisture depresses the activity of the nitrate reductase enzyme. In such conditions (August – September) we usually use our  $NO_3$  –contaminated water for irrigation. In this way we just support a high content of  $NO_3$  in our agricultural crops. The situation is complicated because we have not established

limits on the amounts of nitrate in a plant matter for some vegetables, e.g. 3g  $NO_3$   $kg^{-1}$  fresh weight, for lettuce and there also simple tools available for measuring the nitrate content generally indicator papers or there also simple tools available for measuring the nitrate content generally indicator papers or similar devices, and the precision's is not great.

Recently, we have no data reporting the link between the  $NO_3$  content in our food and water and some cases of methaemoglobinemia or suggestive link between nitrate uptake and the incidence of certain cancers. But we should emphasize that in some villages around Sofia city farmers, simultaneously consuming vegetables and contaminated groundwater, are really exposed to the adverse circumstances by high  $NO_3$  ingesting.

### **Methaemoglobinemia**

In particular, it is now well established that nitrite is cause Methaemoglobinemia, often referred to as the blue-baby-syndrome (2). In this disease the capacity of the blood to carry oxygen is lessened, and affected people – normally infants-exhibit a slate-blue discoloration (cyanosis) of the skin, usually beginning around the lips, finger and toes, and spreading to the face and body.

In addition should be point, that the medical examinations prove the appearance of the disease connected with the combined presence of iron and nitrates in water. In the human constitution, in conditions of alkaline medium, runs the deoxidization reaction, i.e. the transition  $NO_3^- - NO_2^-$ . The released oxygen oxidizes the divalent iron -  $Fe_2$  to  $Fe_3$ , which leads to appearance of methahemoglobin, causing muscular exhaustion and widening of the vascular system .

For example the concentration of  $NO_3$  determined into groundwater derived from wells disposed in Sofia district (German, Svetovratchane, Vragdebna etc.) are unacceptable (above 22.6 mg/l  $NO_3^- - N$ ). These high contents of  $NO_3$  are mainly due to the excessive fertilizer input –  $NH_4NO_3$ , ammonium salts and organic forms such as urea  $(NH_2)_2CO$ , which are very soluble. There are also very favorable conditions for N leaching and the highest contents of  $NO_3$  are appeared in spring and late summer. Predominantly, water from wells is used for the irrigation of vegetables, which are the part of chain water- plant- animal – human, and rarely is used as drinking water. Thus in this case (Sofia district) we have should take this fact into account because nitrate clearly harmful to human beings in an least one respect:

Another problem is appeared to be connected with the atmospheric pollution due to the different kind of industrial enterprise activities. For example the Kremicovzi steel factory, the biggest Bulgarian steel producer discharges about 44000 tons dust in the atmosphere. Heavy metals in the air emissions enter into the soil mainly by precipitation. In general soils are saturated with arsenic, manganese and lead. The maximum contents of heavy metals are closely linked to the upper soil layers and two main subsequences follow this fact.

On one hand heavy metals are toxic for soil microorganisms and reduce the plant growth and productivity. This depends on their specific chemical forms at the time of impaction and the extent of their solubility:

- simple or complex in soil solution;
- exchangeable ions;
- link to organic substances;
- occluded or co-precipitated with oxides, carbonates and phosphates or other secondary minerals;
- ions in the crystalline lattices of the primary minerals.

The different type of chemical forms depends on temperature and pH of the soil. As pH of the soil medium is lower as heavy metals are more mobile and more available for plant activity.

Soluble forms will be free to move by diffusion and react with other soil constituents; biotic forms will be released as decomposition form. Insoluble forms will move down the soil profile and contaminate groundwater directly.

On the other hand heavy metals are potential threat for groundwater contamination. Usually groundwater pollution is noticed after the pollutants have already entered the aquifer, which is too late. Groundwater monitoring without monitoring the unsaturated zone is illogical. We should bring all relevant information about water, solutes and even gas transfer, obtained in-situ and in the laboratory. In addition it enable the determination of groundwater recharge, contaminant travel rates in the unsaturated zone and the field distribution coefficient for contaminants. Natural variability of all porous media characteristics at different depths may also be studied.

Up to now groundwater level in this concrete region varies between 7.50 - 8.25 m under surface land and concentrations of Mn in groundwater have already been higher than potable water requirements standard. The studied heavy metals in the soils are: manganese (Mn), zinc (Zn), lead (Pb), cadmium (Cd) and arsenium (As). Some of them exceed the maximum permissible levels (MPL).

The estimated soils' heavy metals contents has been provided in three villages (Gorny Bogrov, Yana and Rudnika, subsequently situated away of Kremikovzi and tracking the prevailing wind directions (East and South East). For the first two villages we have data concerning three different soil layers: depth 0-40, 40-80 and 80-120 cm and for the Rudnika depths are: 0-40 and 40-80 cm.

In general, soils are saturated with arsenic, manganese and lead. The contents of arsenic in the Gorny Bogrov and

Yana villages are four - five times more than the maximum permissible levels (MPL). Only in the Rudnika the concentrations of arsenic and manganese are lower than the (MPL). Two-three times higher than MPL concentrations of manganese around Gorny Bogrov and Yana villages have been observed. The highest contents of manganese have been estimated in the Yana area in the surface layer and it decreases the depth. The contents of lead in the studied area have been measured also, noting obvious declining values with the distance from the Kremikovzi plant. In the studied regions the evaluated concentrations of Cu and Cd are less than maximum permissible levels.

In the future investigations a regular check of: groundwater recharge; the field of distribution of contaminated zone; the concentrations of heavy metals into the unsaturated zone; creation of lithological profile; establishment of pore fluid composition and of capillary pressure in constant points of a profile; laboratory study of water-solute transfer parameters will be desirable especially in spring and late autumn months when an intensive vertical flow exists. That will be a reasonable act on the basis of the complexity of the problem and all ecological difficulties in our country.

#### REFERENCES

- Headworth, H.G., 1976. The influence of urban development on groundwater quality, *Groundwater in water resources planning*, Germany, 233-244.
- Headworth, H.G., Wilkinson, 1976. Measures for the protection and rehabilitation of aquifers in the United Kindom. *Conference on Groundwater Quality, Measurement and Protection*, Germany, 760-817.
- Posohov E., 1975. General hydrochemistry, L., Ed. "Nedra", 14-27.
- Radomski, J.L., Greenwald, D. etc . 1978. Nitrosamine formation in bladder infections and it's role in the etiology bladder cancer. *W.H. J. Urology*-120, 148-50.
- Troshanov, N., 1993. Migration models for the groundwater pollutants at the region of the Kremicovzi corporation, *Scientific report- BAS.*, 14-51.
- Tzankov K., Ninov, P. etc. 1994. Hydrological processes, surface and groundwater pollution in the Sofia Urban territory, S., *Scientific report -NIMH-BAS*, 1-47.
- Velikov B., 1986. Groundwater hydrochemistry, surface and groundwater pollution in the Sofia Urban territory, Ed. "Ministry of Republic Enlightenment", S.q 64-76.
- Zaldibar, R. 1992. Nitrate nitrogen levels in drinking water of urban areas with high and low risk populations for stomach cancer: an enviromental epidemiology study, *W.H.J., Klinicsche Oncologie* , 227-34.