

Н.С. Д-р **Цветан Коцев**

Географски институт на БАН
1113 София
ул. „Академик Георги Бончев“, бл.3
E-mail: tsvetankotsev@mail.bg

Цв. Коцев е научен сътрудник I ст. в Географския институт на БАН, където работи от 2003 г. Завършил е география в СУ „Св. Кл. Охридски“ (1998 г.). Има научна и образователна степен „доктор“ (2003). Научните му интереси и изследвания са в областта на оценката на качеството на природната среда (замърсяване с тежки метали). Публикувал е 27 научни публикации в страната и в чужбина. Съавтор е в 1 монография.

доц. **Василка Младенова**

СУ „Св. Кл. Охридски“
Геолого-географски факултет
1504 София
бул. „Цар Освободител“ 15
E-mail: vassilka@gea.uni-sofia.bg

В. Младенова е доцент в катедра Минералогия, петрология и полезни изкопаеми в ГГФ на СУ „Св. Кл. Охридски“. Завършила е специалност геология в СУ (1981 г., където през 1989 г. е защитила докторат. Има научни интереси в областта на минералогията и геохимията на сулфидни находища и на въздействието на минната дейност върху околната среда. Автор е на 65 научни публикации.

ст. ас. **Зорница Чолакова**

СУ „Св. Кл. Охридски“
Геолого-географски факултет
1504 София
бул. „Цар Освободител“ 15
E-mail: cholakova@gea.uni-sofia.bg

З. Чолакова е преподавател в катедра „Ландшафто-знание и опазване на природната среда“ на Геолого-географския факултет на СУ „Св. Кл. Охридски“ (2002). От 2004 г. е старши асистент. Ръководи семинарни и практически занятия по дисциплините Природна география на България, Природна география на континентите, Карстови ландшафти в България и Околна среда и природни ресурси. Научните ѝ интереси и изследвания са свързани с геохимията на околната среда, регионалната природна география и особеностите на карстовите ландшафти. Има 29 научни публикации в страната и в чужбина.

Борислав Блажев

Министерство на земеделието и храните
Централна лаборатория
за химични изпитвания и контрол
1330 София
бул. „Никола Мушанов“ № 120
E-mail: bobitb@abv.bg

В. Блажев е началник сектор „Елементарен анализ“ в ЦЛХИК, където работи от 2003 г. Завършил е биология и химия в Биологическия факултет (2001) и Екохимия (2003) в Химическия факултет на СУ „Св. Кл. Охридски“. Научните му интереси са свързани с аналитичните техники за определяне на тежки метали в растителна продукция, почви и утайки. Има 5 научни публикации в чужбина.



СЪДЪРЖАНИЕ НА ТЕЖКИ МЕТАЛИ И АРСЕН В ОВЧЕТО И КОЗЕТО МЛЯКО ОТ ГОРНОТО ПОРЕЧИЕ НА РЕКА ОГОСТА

Качеството на природната среда и на земеделските продукти, включително от животновъдството, придобиват ключово значение за развитието на съвременен земедел в планинските райони в условията на обединена Европа. Наличието на изходна инфраструктура за нивата на тежки метали в компоненти-

те на природната среда и в млякото на дребния рогат добитък – основен продукт на планинското земеделие, в рискови райони като тези на рудодобив, е крайно необходима при вземане на инвестиционни и управленски решения в сферата на туризма, селското стопанство и агробизнеса, като цяло.

Екологична обстановка в изследвания район

Той е разположен в средно- и високопланинската част на водосбора на р. Чипровска над с. Железна, в обхвата на Чипровско-Берковския дял на Западна Стара планина. Съвременен промишлен рудодобив в района на гр. Чипровци е извършван в периода 1951–1999 г. Добивани са желязна, оловно-сребърна и златоносна руда, преработвани в двете обогатителни фабрики при с. Мартиново и гр. Чипровци. В резултат на рудодобива почвите на заливната тераса на р. Чипровска и част от долинните склонове се отличават с повишени съдържания на арсен и олово, както и на мед, цинк и кадмий (Отчет..., 1996; Отчет..., 1991).

След 1999 г. започва поэтапна ликвидация и рекултивация на рудодобивните съоръжения и инфраструктура. Отпадъкът в трите хвостохранилища и поголемите отвали са покрити с почвено-геоложки материали, след което е извършено затревяване.

Наблюденията ни на място в периода на пробо-набиране разкриха интензивно използване на затревените хвостохранилища като пасища и ливади. Подобно е земеползването по долинните склонове между хвостохранилище "Голям Буковец" и с. Железна, както и в заливната тераса на р. Чипровска. Някои от районите на паша на дребния рогат добитък (овце и кози) обхващат части от зоната на орудяване с минни изработки, отвали, и с някогашните промишлени площадки. Това създава предпоставки за постъпване на повишени съдържания на арсен и тежки метали в млякото на домашните животни, отглеждани на свободна паша.

В тази връзка настоящото изследване има за цел да осигури предварителна информация за съдържанията на тежки метали и арсен в овчето и козето мляко в горната част на басейна на р. Чипровска след приключването на ликвидацията и рекултивацията на обектите на рудодобива в района на гр. Чипровци.

Изученост на проблема

Често в различни публикации съдържанията на тежките метали и арсена в млякото са представени в различни мерни единици, отнесени към свежо тегло или суха маса. За сравнимост с резултатите от настоящето изследване стойностите от различните източници са приведени към mg/kg свежо тегло (св.т.). Преизчисленията за овчето мляко са направени при средно съдържание на сухо вещество 19,1 % и относително тегло 1,032 (Халаджова и др., 1997). За козето мляко са приети сухо вещество 12 % (Jorhem et al., 2006; Оджаква, 2002; Терзийска и др., 1994) и плътност 1,022 (Lopez et al., 1985).

Изследване на качествения състав на овчето мля-

ко от района на гр. Чипровци е извършено от И. Янчев и колектив (2001), които установяват нарушения в мастнокиселинния състав на млечните липиди и в минералния състав на овчето мляко в резултат на повишените съдържания на арсен в компонентите на природната среда. С изключение на цинка, в млякото не са определяни съдържанията на арсен и тежки метали.

Данни за микроелементния състав на овче и козе мляко от замърсени с тежки метали и металоиди райони в България се откриват в сравнително малко публикации. Особено оскъдна е информацията по отношение на арсена. Н. Киров (2002) установява наднормени съдържания на олово в млякото на овце от района на Елисейна. Съдържания на кадмий над хигиенните норми открива М. Кирова (1996) в овчето мляко от района на КЦМ – Пловдив.

Изследване на съдържанието на арсен и тежки метали в млякото на едър и дребен рогат добитък от райони на металургични предприятия в България е извършено от Монов и колектив (Стоянов, 1999). Авторите установяват случаи на наднормени съдържания на олово и мед в козето мляко за района на КЦМ-Пловдив, на олово, цинк, мед и кадмий за района на Елисейна, на цинк и кадмий в близост до МК-Кремиковци и на арсен за района на Златица-Пирдоп. В овчето мляко от района на КЦМ-Пловдив оловото и цинка са елементите с най-чести превишения над ПДК, установени са единични случаи за арсен и мед. Замърсяване на овчето мляко с мед и арсен авторите установяват и в Златишко-Пирдопската котловина.

Повишени съдържания на олово в козе мляко са установени в индустриални райони на южна Полша в сравнение със земеделски територии (Krelowska – Kulas et al., 1999). Anastasio et al. (2006) съобщават за съдържания на олово над европейските хигиенни норми от 0,02 mg/kg св.т. (EC Regulation 466/2001) и кадмий над 0,01 mg/kg св.т. в овче мляко от техногенно натоварени територии в южна Италия.

Посочените проучвания очертават като рискови землищата в близост до металургични производства или в индустриални райони, където замърсяването с токсични елементи на почвата и растителността, използвана за храна на добитъка, е главно по въздушен път. Не открихме свободно достъпни публикации в интернет относно подобни изследвания в райони на закрит рудодобив с извършена рекултивация. В тях се очаква съвременното техногенно въздействие да е сведено до минимум и гео-екологичните последствия върху природната среда да са отстранени. Проучванията в такива територии биха дали отговор на въпроса доколко и при какви условия след приключване на рудодобива една планинска територия е пригодна за планинско животновъдство с екологично чиста продукция.

Методи на изследване

Пробонабиране

Пробонабирането е извършено в периода 2005–2007 г. (табл.1). В изследването са включени четири стада овце и едно стадо кози, чиито райони на паша покриват значителна част от водосбора на р. Чипровска над с. Железна и включват територии, повлияни от дейностите по рудодобива (фиг. 1).

Получените резултати са представителни общо за 819 животни. Доенето е извършвано ръчно, като така е избегнато евентуално замърсяване от доилните апарати. Сборните проби от овче мляко са взети след смесването на издоеното количество от всички животни в алуминиеви съдове (пчмове). Пробите са поставяни във хладилник или фризер най-много до 2 часа след издояване, млякото не е претърпяло топлинна обработка и не е установено изменение в хомогенността му до извършването на химичните анализи. Изследваната проба от козе мляко е формирана от няколко подсъставни проби, включващи млякото от козите на отделни стопани. Дялът на всяка от тях в крайната сборна проба е пропорционален на броя животни, от които са взети.

Определянето на As, Cd, Cu, Pb и Zn е извършено в Централната лаборатория за химични изпитвания и контрол (ЦЛХИК) към Националната служба за растителна защита. С помощта на центрофуга мазнините в суровото мляко са отделени в началото на пробоподготовката и за изследване е използвано вече обезмасленото мляко. Разлагането му е извършено с концентрирана азотна киселина (65%) в обемно съ-

отношение мляко към киселина 1:6. Нагриването е осъществено с микровълнова система от затворен тип MARS 5. С този метод се ограничава загубата на вещество, което е от особено значение за летливите химични елементи като арсен и кадмий. С помощта на системата е постигната пълна минерализация на млякото от изследваните проби. Полученият разтвор е бистър и без всякакви утайки.

Аналитични методи

Измерванията на As, Cd и Pb са извършени с атомно-абсорбционен спектрометър VARIAN "SpectrAA 220Z" с графитна кювета (AAS-GF). Високата чувствителност на метода позволява откриване на по-ниски концентрации на посочените елементи. Концентрациите на Cu и Zn са определени с атомно-емисионна спектрофотометрия с индуктивно свързана плазма (ICP-AES) поради по-високите им съдържания в млякото.

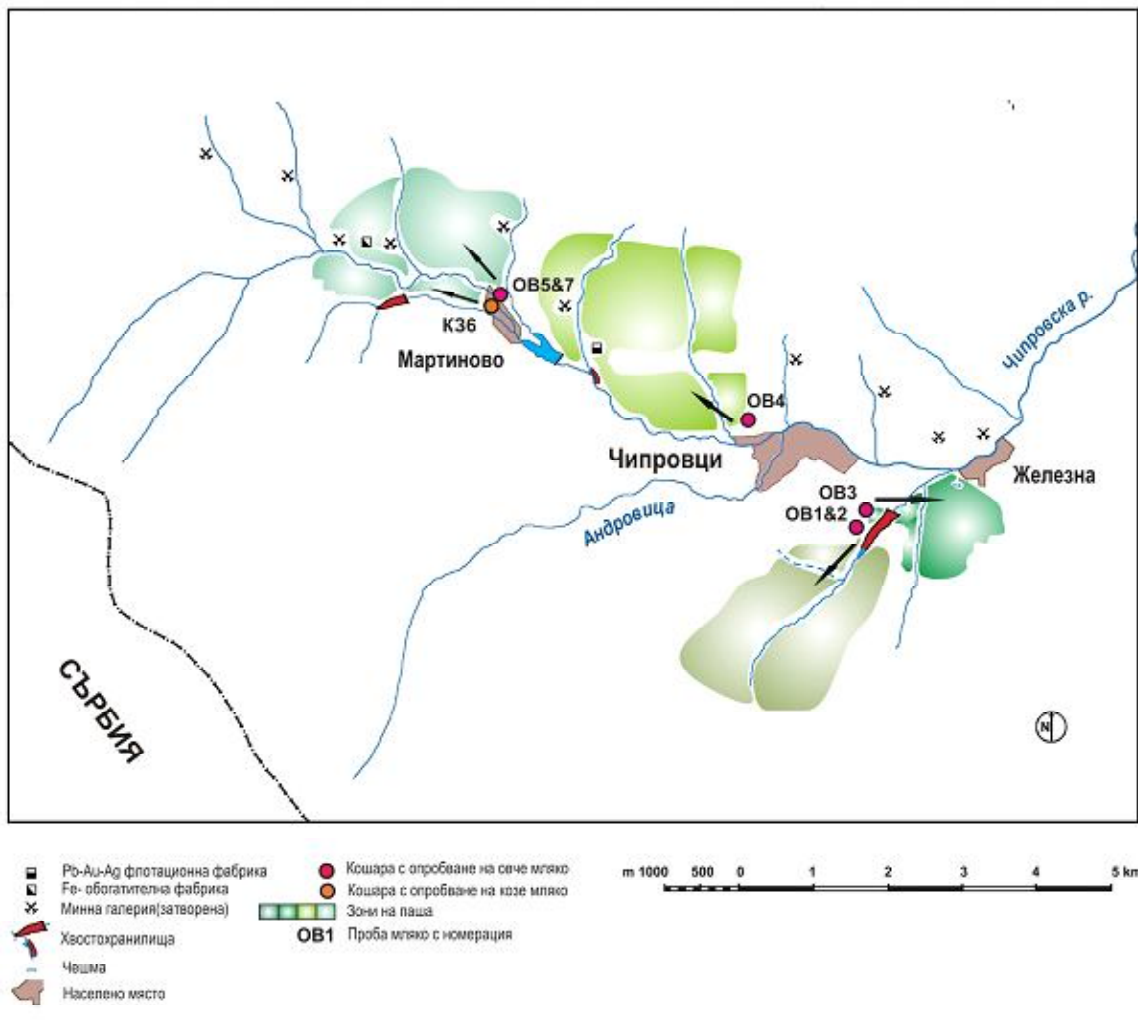
Контрол на качеството на резултатите

Всяка от пробите е химически разлагана в две повторения, като за получаване на крайните стойности съдържанията на изследваните елементи са усреднени.

Оценка на качеството на резултатите е извършена с помощта на референтен материал от пълномаслено мляко на прах (RM 8435, National Institute of Standards and Technology, USA). Съставени са съдържанията на Cu и Pb, като откриваемостта е съответно 97 % и 88 % (табл. 2).

Таблица 1. Параметри на пробонабиране
Table 1. Specifications of samples

Проба №	Пункт на опробване, №	Вид мляко	Дата на пробовземане	Местоположение/населено място	Брой опробвани животни
OB1	1	овче	15.05.2005	гр. Чипровци (южна кошара при хв-ще „Г.Буковец“)	161
OB2	1	овче	24.08.2006	гр. Чипровци (южна кошара при хв-ще „Г.Буковец“)	160
OB2	2	овче	25.08.2006	гр. Чипровци (северна кошара при хв-ще „Г.Буковец“)	250
OB4	3	овче	23.08.2006	гр. Чипровци (кошара в западния край на града)	150
OB5	4	овче	23.08.2006	с. Мартиново	15
K36	5	козе	23-24.08.2006	с. Мартиново	19
OB7	4	овче	15.09.2007	с. Мартиново	64



Фиг. 1. Район на изследване с разположение на местата на пробовземане и районите на паша
Fig. 1. Study area and sampling site designation with the grazing plots

Контролно определяне на съдържанията на As, Cd, Cu и Pb в пробата от овче мляко OB7 е извършено в Централната лаборатория по ветеринарно-санитарна експертиза и екология (ЦЛВСЕЕ) към Националната ветеринарно-медицинска служба. Анализите в двете

лаборатории са извършени с еднаква апаратура и по единна методика. Получените резултати от ЦЛХИК като цяло са по-ниски от установените в ЦЛВСЕЕ. В такива случаи обикновено по-ниските стойности се приемат като по-достоверни (Jorhan et al., 2006).

Таблица 2. Контролни анализи на съдържанието на олово и мед в мляко (mg/kg)
Table 2. Results from the analytical quality control (mg/kg)

	Референтен материал RM 8435			Овче мляко, проба OB7	
	По сертификат	Установено в ЦЛХИК	Откриваемост, %	Установено в ЦЛВСЕЕ	Установено в ЦЛХИК
Cu	0.46	0.448	97	0.101	0.074
Pb	0.11	0.097	88	0.0075	0.0036

Резултати и обсъждане

Оценка на съдържанията на арсен и на тежки метали в млякото

Терминът „тежки метали“ се отнася за химични елементи с плътност над 5g/cm^3 и обикновено визира метали и металоиди с токсично въздействие върху живите организми (Sparks, 2005). За краткост той е използван по-нататък в текста обобщаващо за петте изследвани елемента.

Съдържанията на изследваните тежки метали в овчето и козето мляко са съпоставени с изискванията на хигиенните норми, публикувани в Наредба № 31 на Министерство на здравеопазването от 29 юли 2004 г. за максимално допустими количества замърсители в храните, с изменение и допълнение от 2006 г. Пределно допустимата концентрация (ПДК) на Pb в същата наредба е отнесена за кравето мляко. Тъй като не са разработени критерии за козе и овче мляко, тази норма е използвана в настоящото изследване. Липсата на хигиенна норма за съдържание на Cd в млякото е причина да приложим публикуваната норма във вече отменената Наредба № 5 на Министерство на народното здраве за хигиенни норми за пределно допустими количества тежки метали в хранителните продукти от 1984 г.

Оловото превишава хигиенната норма от $0,02\text{ mg/kg}$ във всички изследвани проби от овче мляко, с изключение на взетата през 2007 г., и се колебае от $0,0036$ до $0,077\text{ mg/kg}$ (фиг. 2). Средно аритметичната стойност за шестте проби е $0,042\text{ mg/kg}$ или почти два пъти над допустимото съдържание.

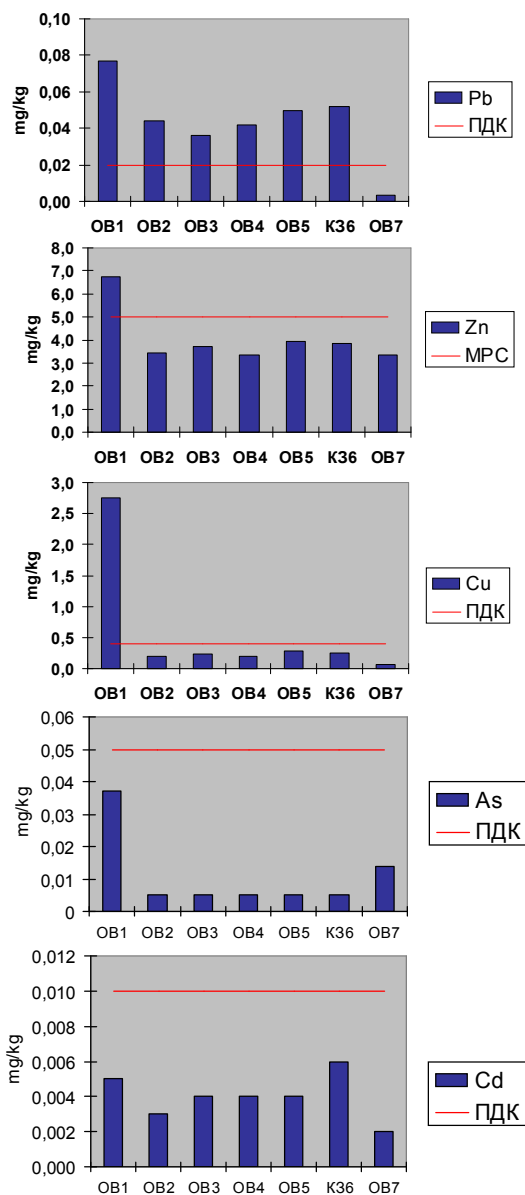
Съдържанието на олово в изследваната сборна проба от козе мляко е $0,052\text{ mg/kg}$ и превишава над два пъти и половина хигиенната норма. Установената концентрация е с 20 % по-висока от усреднената стойност за овчето мляко от района на Чипровци, но е по-ниска от установената в него през 2005 г.

Арсенът в овчето и козето мляко във всички изследвани проби от района на гр. Чипровци и с. Мартиново е под нормативно определената граница от $0,05\text{ mg/kg}$. Пробите, взети в края на лятото на 2006 и 2007 г., показват нива на As под границата на откриване, съответно $<0,01$ и $<0,02\text{ mg/kg}$, докато в овчето мляко, опробвано през пролетта на 2005 г. концентрацията на елемента достига $0,037\text{ mg/kg}$. Арсенът в козето мляко е с концентрация под границата на откриване на елемента $0,01\text{ mg/kg}$.

Кадмият, подобно на арсена, показва стойности в изследваното овче мляко под ПДК от $0,01\text{ mg/kg}$ и варира от $<0,002\text{ mg/kg}$ до $0,005\text{ mg/kg}$. Средното му съдържание е $0,0041\text{ mg/kg}$ или 40% от пределно допустимото ниво.

Изследваното козе мляко съдържа кадмий $0,006\text{ mg/kg}$, което е в рамките на хигиенната норма. Съдържанието е с 33 % по-високо в сравнение с овчето мляко от изследвания район.

Медта надхвърля хигиенната норма от $0,4\text{ mg/kg}$ в една от пробите овче мляко (OB1), където концентрацията на елемента е $2,75\text{ mg/kg}$ и превишава ПДК близо 7 пъти. Средното съдържание в останалите проби е $0,20\text{ mg/kg}$, което представлява 50 % от нормата.



Фиг. 2. Съдържания на тежки метали в изследваното мляко

Fig. 2. Concentrations of heavy metals in the studied milk samples

В козето мляко съдържанието на мед е 0,25 mg/kg, което е под хигиенната норма. В сравнение с усреднената стойност за овчето мляко от проучвания район тази стойност е близо три пъти по-ниска. Съпоставена обаче с незамърсените проби овче мляко (5 от общо 6 изследвани) се вижда, че съдържанията са сходни, като концентрацията на мед в козето мляко е дори с 22 % по-висока в сравнение с тяхната усреднената стойност.

Цинкът в изследваното овче мляко надхвърля ПДК в една от шестте анализирани проби, като превишението е с 35 %. Средното съдържание на елемента е 4,23 mg/kg, а в петте незамърсени проби е 3,61 mg/kg, което е съответно 85 % и 72 % от ПДК.

Максималните стойности за всички елементи, с изключение на Cd, се отчитат при пролетното опробване през 2005 г. в овчето мляко (проба OB1) на едно от двете стада с кошари в близост до хвостохранилище "Голям Буковец". Козето мляко се отличава с най-високо съдържание на Cd, като съдържанията на Pb, Cu и Zn са също сред едни от най-високите при опробването през август 2006 г.

Съпоставка с други изследвания

На фиг. 3 са сравнени резултатите от изследването на овчето мляко в района Чипровци с тези, получени от Н. Монов и колектив през 1995–1996 г. за района на комбината за цветни метали (КЦМ) в близост до Пловдив с установени замърсявания на почвите с тежки метали и металоиди (Стоянов, 1999). Средните стойности на Zn, Cd и Pb в овчето мляко от чипровския район са съответно 15, 20 и 27 % по-ниски от установените в землищата на четирите села в три километрова зона около металургичния комбинат. Арсенът също показва като цяло по-ниски съдържания. По-значителни разлики има при максималните концентрации, установени в двата района. Единствено медта в млякото от Чипровци е с по-високи средни и максимални нива, което се дължи на повишеното ѝ съдържание в пробата, взета през пролетта на 2005 г.

Изследвания на млякото на интоксикирани с мед и олово овце в района на МК Елисейна (Киров, 2002) показват по-ниско средно съдържание на Pb (0,015 mg/kg) от установеното за района на Чипровци. Случай с концентрация на арсен от 0,15 mg/kg в овче мляко е документиран през 1993 г. в района на МДК

Златица–Пирдоп (Стоянов, 1999), която няколкократно превишава максималното съдържание на елемента от района на изследване. И. Янчев и други (2001) съобщават за средно съдържание на цинк 7,81² mg/kg в овче мляко от района на Чипровци в близост до източниците на замърсяване с арсен и тежки метали, което е почти два пъти по-високо от средната стойност, установена в настоящото проучване. Същите автори приемат ниво на елемента от 9,12³ mg/kg като „нормално“ в овчето мляко, което е близо два пъти над хигиенната норма.

Близки до установените в горното поречие на р. Огоста, са съдържанията на олово в овчето мляко от индустриални и земеделски райони в Южна Италия (Anastasio et al., 2006). Авторите посочват средна стойност 0,043 mg/kg и граници на вариране 0,026 – 0,066 mg/kg. Различни проучвания документират съдържания на Cd в диапазона 0,012 – 0,058 mg/kg за райони с неуточнена степен на антропогенно натоварване (Anastasio et al., 2006; Caggiano et al., 2005; Coni et al., 1999), които са с един порядък по-големи в сравнение с установеното в овчето мляко от землищата в горното поречие на р. Огоста.

По-високи концентрации на Zn от средната за района на Чипровци, Н. Колев и други (1984) установяват за територии около Видин, където няма рудодобивни и металургични предприятия. По данни на авторите цинкът в млякото от различни породи овце има средна стойност 5,02 mg/kg и граници на вариране 3,41–6,10 mg/kg⁴. Изненадващо високо средно съдържание на елемента в сурово овче мляко от райони на Италия документират Coni et al. (1999) – 21,6 mg/kg⁵, без да е указано наличие на техногенно замърсяване.

Сравнително високи съдържания на Cu между 0,70–0,76 mg/kg⁶ установяват в овчето мляко Г. Михайлова и други (2006) за овце от Каракачанска порода, отглеждани в Средна Стара планина във височинния диапазон 400–1500 м н.в. Очаква се подобни райони да бъдат екологично чисти и химичният състав на произвежданото мляко да има фонов характер.

С до един порядък по-ниски нива на Cd (0,0009–0,0014 mg/kg), Pb (0,0052–0,0061 mg/kg) и As (0,0034–0,0039 mg/kg) в овче мляко в сравнение с Чипровско са установени от Antunović, et al. (2005) в Славония (Източна Хърватия). Доколкото авторите не съобщават за силно техногенно натоварване на района на изследване, тези стойности биха могли да се приемат като фонове.

¹ Съдържанието < 0,002 за проба OB7 е взета като 0,002 при изчисляване на средно аритметичната стойност

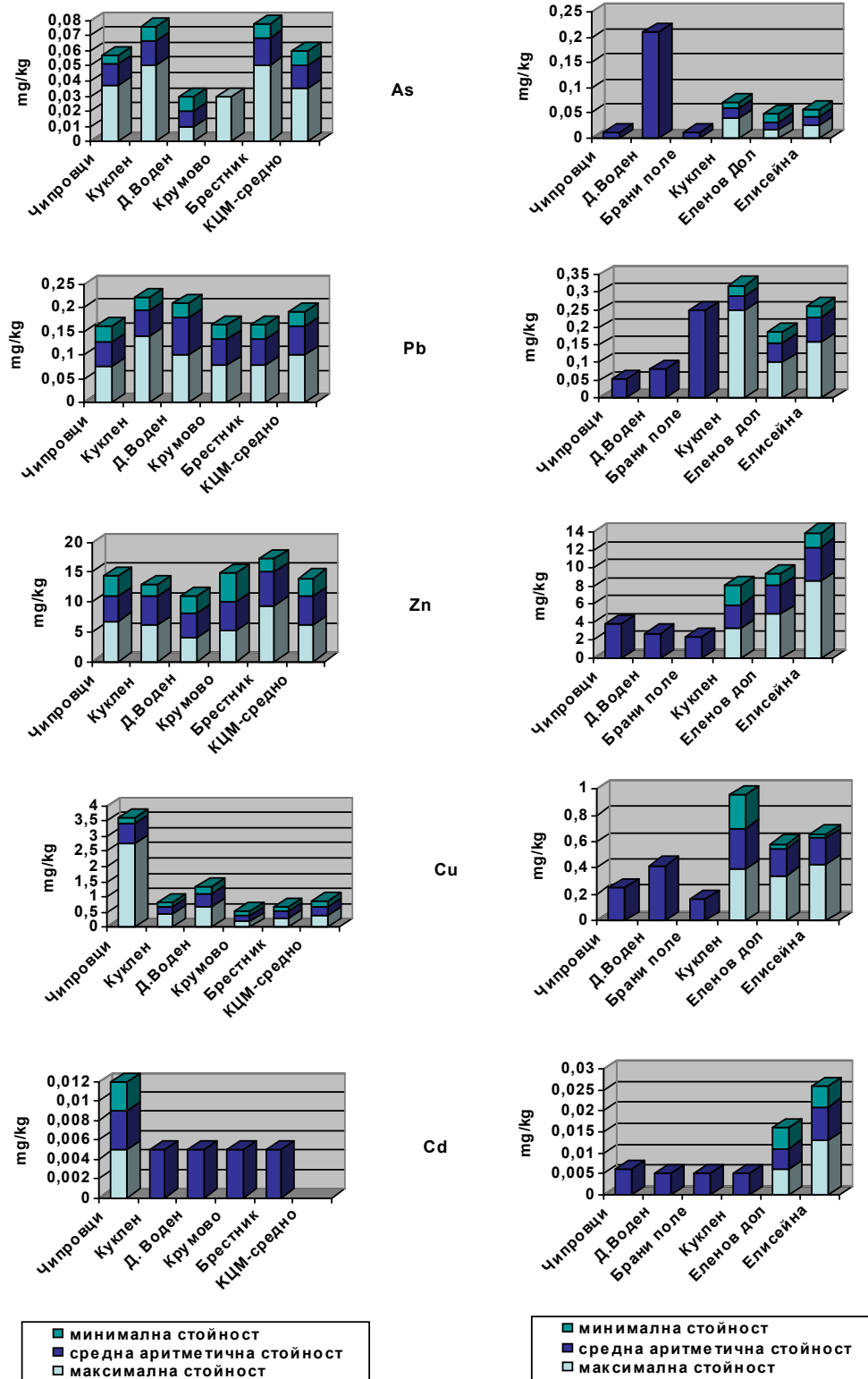
² 8,13 mg/l (Янчев и др., 2001)

³ 9,5 mg/l (Янчев и др., 2001)

⁴ 0,502 µg % (0,341–0,610 µg %) (Колев и др., 1984)

⁵ 21,6 µg/g wet weight

⁶ 0,70–0,76 mg/100g св.т. (Михайлова и др., 2006)



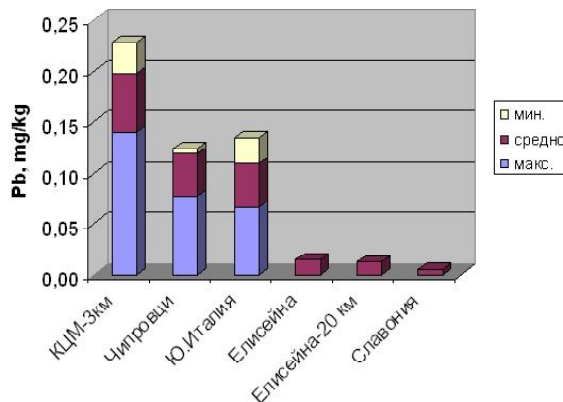
Фиг. 3. Сравнение на съдържанията на арсен и тежки метали в сурово овче и козе мляко в изследвания район и в други райони (по данни на Стоянов, 1999) на рудодобив и металургични производства в България
Fig. 3. Arsenic and heavy metal levels in sheep's and goat's milk from the study area compared to other mining and metallurgical regions in Bulgaria (partial data after Stoyanov, 1999)

Изследваното козе мляко от района на гр. Чипровци показва съдържания на тежки метали и арсен, сходни с тези в козето мляко от районите на КЦМ-Пловдив и МК "Елисейна" (Стоянов, 1999). Съпоставено с усреднените стойности от двата района, по-ниски стойности в чипровския край имат As, Pb и Cu, а леко повишени са нивата на Zn и Cd (фиг. 3).

Съдържанията на тежки метали в козе мляко от райони със слабо антропогенно натоварване или с неуказано наличие на замърсяване варират в голяма степен в различните литературни източници. Повисоки стойности за Pb ($0,36 \text{ mg/kg}^7$) в сравнение с Чипровския район се откриват от Lopez et al. (1985), а Coni et al. (1999) определят стойността $0,006 \text{ mg/kg}^8$ като „нормална“, т.е. неповлияна от техногенно въздействие. Съобщения за по-ниски съдържания на Cu в козе мляко от незазамърсени райони правят Rodrigues Rodrigues et al. (2002) – $0,17 \text{ mg/kg}$ при граници на вариране $0,08\text{--}0,30 \text{ mg/kg}^9$ за територии на Канарските острови, докато Lopez et al. (1985) представят усреднена стойност $0,12 \text{ mg/kg}^{10}$ за район на щата Вирджиния (САЩ).

С един до два порядъка по-ниски съдържания на мед в сравнение с района на гр. Чипровци установяват И. Петрова и други (2003) в млякото от четири породи кози, отглеждани в района на гр. Троян. Средните концентрации за отделните породи варират от $0,0072 \text{ mg/kg}$ до $0,018 \text{ mg/kg}^{11}$, като предвид слабата антропогенна натовареност на района тези стойности биха могли да се приемат като природно обусловени и фонове. Потвърждение на подобно твърдение са изключително ниските съдържания на Cd ($<0,00003 \text{ mg/kg}$) и Pb ($<0,00084 \text{ mg/kg}$), документирани от С. Тянков и други (1998) в мляко от кози отглеждани в троянско. Спрямо тях млякото от горното поречие на р. Огоста съдържа над 60 пъти повече олово и над 200 пъти повече кадмий.

Съпоставката на данните от посочените изследвания характеризира района на Чипровци като по-сходен с техногенно натоварени и рискови територии по отношение съдържанията на олово в овчето и козето мляко (фиг. 4). Това личи от средните и максимални концентрации, близки до тези за районите на КЦМ-Пловдив и Южна Италия (Anastasio et al., 2006). От друга страна, установената от нас минимална стойност е от порядък, присъщ за незазамърсени територии. Може да се предположи зави-



Фиг. 4. Съпоставка на съдържанията на олово в овче мляко от изследвания район и от техногенно натоварени и фонове райони в България и в Европа. Източници на информация: КЦМ-3 км – Стоянов (1999); Южна Италия – Anastasio et al. (2006); Елисейна, Елисейна-20 км – Киров (2002); Славония – Antunovij et al. (2005). **Fig. 4.** Comparison between the lead levels in sheep's milk from the study area and from background and technogenically influenced regions from Bulgaria and Europe. Information sources: KCM Pb-Zn smelter-3km – Stoyanov (1999); South Italy – Anastasio et al. (2006); Eliseyna Cu-smelter, Eliseyna Cu-smelter-20 km – Kirov (2002); Slavonia – Antunovij et al. (2005).

симост на нивата на олово в овчето мляко от района на гр. Чипровци от няколко природни и антропогенни фактора с различна степен на проява най-вече в пространствен аспект. Като по-важни фактори могат да се предположат варирането на съдържанието на елемента в почвата и в тревната растителност в зависимост от наличието на замърсени участъци и вторични ореоли на разсейване и от видовият състав на тревостоя (Петрова и други, 2003).

Може да се приеме, че установените нива на Cd, Zn, As и Cu в овчето и козето мляко от района на гр. Чипровци са относително ниски и характерни в по-голяма степен за екологично чиста територия. Получените данни не указват съществено влияние на последствията от минно-добивната дейност върху съдържанието на Cd и As в суровото овче и козе мляко. Случаите с установените наднормени концентрации на Cu и Zn обаче са показателни за наличието на риск при определено съчетание на местни фактори, обуславящи подобни аномалии.

⁷ $0,037 \text{ mg}/100 \text{ ml}$ свежо тегло (св.т.) (Lopez et al., 1985)

⁸ $0,05 \text{ } \mu\text{g}/\text{g}$ суха маса (с.м.) (Caggiano et al., 2005)

⁹ $0,17 \text{ mg}/\text{l}$ ($0,08\text{--}0,31 \text{ mg}/\text{l}$) (Rodrigues Rodrigues et al., 2002)

¹⁰ $0,012 \text{ mg}/100 \text{ ml}$ (Lopez et al., 1985)

¹¹ $0,06\text{--}0,15 \text{ mg}/\text{kg}$ с.м. (Петрова и др., 2003)

Изводи

Данните от изследването разкриват наднормените нива на олово в овчето и козето сурово мляко от землищата на гр. Чипровци и с. Мартиново. Като основна причина може да се предположи силното замърсяване с тежки метали на почвите по долината на р. Чипровска в съчетание с все още неизяснени фактори за сравнително висока подвижност на оловото в местните природни ландшафти. Риск от повишени съдържания в млякото спрямо хигиенните норми съществува и по отношение на елементите Cu и Zn.

Съпоставката на нивата на изследваните тежки метали и арсен с нивата им в овче и козе мляко от антропогенно повлияни и фонове райони отнасят горното поречие на р. Огоста към териториите със силно техногенно въздействие по отношение на оловото, и в по-голяма степен към по-слабо натоварените райони по отношение на останалите изследвани микроелементи.

Необходимо е по-нататъшно изясняване на факторите, контролиращи постъпването на тежките метали и арсена в дребния рогат добитък и неговото мляко в условия на открита паша в района на закрит рудодобив. Очертаване на рисковите зони и изготвяне на препоръки за режима им на ползване е следващата необходима стъпка към решаване на посочения проблем.

Благодарности

Настоящото изследване е финансирано от Министерството на науката и образованието по линия на Програмата за подпомагане на Висшите учебни заведения, ВУ-НЗ – 04/05, 2005–2009.

Литература

Киров, Н. Спонтанни случаи на отравяне с мед и олово при овце. – Ветеринарна сбирка, кн. 7–8, 2002, 18–20.

Кирова, М. Съдържание на кадмий в мляко от промишлено замърсен район. – Хранителна промишленост, кн.10, 1996, 26–27.

Колев, А., В. Витков, Т. Калудина, Г. Георгиев. Съдържание на магнезий, манган и цинк в овче мляко в зависимост от периода на лактацията. – Животновъдни науки, кн. 6, 1984, 42–45.

Михайлова, Г., Г. Герчев, Д. Генковски. Динамика на минералните елементи в млякото през доиния период на Каракачански овце. – Екология и бъдеще, кн. 1, 2006, 42–47.

Наредба № 5 на Министерство на народното здраве за хигиенни норми за пределно допустими количества тежки метали в хранителните продукти в mg/kg, ДВ бр.39, 1984.

Наредба № 31 на Министерство на здравеопазването от 29 юли 2004 г. за максимално допустими количества замърсители в храните, ДВ бр.88, 2004 (изм. и доп. ДВ бр. 51, 2006).

Оджакова, Ц. Характеристика на някои физико-химични показатели на мляко от кози, отглеждани в Средните Родопи. – Животновъдни науки, кн.1, 2002, 59–62.

Отчет по тема: Радиоекологични изследвания на част от територията на община "Чипровци" – Михайловградска област, във връзка с възможно технологично замърсяване на околната среда с естествени радиоактивни и тежки елементи (р-л Г. Петров), "ГЕОРЕДМЕТ" – ООД, Бухово, 1991.

Отчет за изпълнение на проучвателни работи по тема: Определяне по землища вида и степента на екологично замърсените земеделски земи с тежки метали и режима на земеползване, необходими за земеразделянето. Общини "Чипровци" и "Георги Дамяново", Изпълнител "Спектротех" //По възложение на Министерство на земеделието – Управление "Поземлена реформа", 1996.

Петрова, И., П. Зунев, К. Киров, Т. Дакова, П. Тодорова. Микроелементен баланс в организма на кози, отглеждани в предпланински район. – Животновъдни науки, кн.3–4, 2003, 167–169.

Стоянов, С. Тежки метали в околната среда и хранителните продукти. Токсично увреждане на човека, клинична картина, лечение и профилактика. – Периодична Екология и здраве, т. 2, Пенсофт, "ПаблшСайт-Сет-Агри"ООД, С., 1999, 288 с.

Терзийска, М., Н. Петрова, Д. Дочевски, Ц. Попов. Проучване върху млечността и състава на млякото при кози от българска бяла млечна порода и санизиранни кръстоски. – Животновъдни науки, кн. 1–4, 1994, 134–135.

Тянков, С., П. Зунев, К. Киров, Г. Михайлова, И. Вършин, Т. Дакова, Г. Герчев. Третирание на кози с техногенни замърсители: I. Изследване на мляко. – Животновъдни науки, Приложение 1998, 61–64.

Халаджова, Р., Н. Петрова, К. Жегова. Промени в състава и свойствата на овче мляко от софийски, хасковски и благоевградски район през лактационния период. – Ветеринарна сбирка, кн. 5–6, 1997, 28–30.

Янчев, И., Н. Петрова, А. Ангелов. Някои аспекти от влиянието на арсеново замърсяване върху състава на овчето мляко от района на Чипровци. – Животновъдни науки, кн.1, 2001, 193–195.

Anastasio, A., R. Caggiano, M. Macchiato, C. Paolo, M. Ragosta, S. Paino, M. Cortesi. Heavy metal concentrations in dairy products from sheep milk collected in two regions of Southern Italy. – Acta vet. Scand. 47, 2006, 69–74.

Antunovič, Z., I. Bogut, D. Serinič, M. Katij, P. Milik. Concentrations of selected toxic elements (cadmium, lead, mercury and arsenic) in ewe milk in dependence on lactation stage. – Czech J. Anim. Sci., 50 (8), 2005, 369–375.

Caggiano, R., S. Sabia, M. D'Emilio, M. Macchiato, A. Anastasio, M. Ragosta, S. Paino. Metal levels in fodder, milk, dairy products, and tissues sampled in ovine farms of Southern Italy. – Environmental Research 99, 2005, 48–57.

Coni, E., A. Bocca, P. Coppolelli, S. Caroli, C. Cavallucci, M. Trabalza Marinucci. Minor and trace element content in sheep and goat milk and dairy products. - *J. Dairy Res.* 66, 1999, 589-598.

EC Regulation No 466/2001 of 8 March 2001. Setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *Off. J. Eur. Commun.*, L77/1, 16 March 2001.

Jorhem, L., J. Engman, B. Sundstrum, A. Nilsson. Evaluation of measurement data for Cd, Cr and Pb in certain uncontaminated foodstuffs published in surveys: analytical quality vs. uncertainty of measurements. - *Accred. Qual. Assur.* 10, 2006, 647-658.

Krelowska - Kulas M., Kedzior, W., Popek, S. Content of some metals in goat's milk from southern Poland. - *Nahrung* 43 (5), 1999, 317-319.

Lopez, A., W. Collins, H. Williams. Essential elements, cadmium, and lead in raw and pasteurized cow and goat milk. - *J. Dairy Sci.* 68 (8), 1985, 1878-1886.

Rodrigues Rodrigues E. M., M Sanz Alaejos, C. Diaz Romero. Mineral content in goat's milks. - *Journal of Food Quality* 25 (4), 2002, 343-358.

Sparks, D. Toxic metals in the environment: The role of surfaces. *Elements* 1, 2005, 193-197.

Heavy metal and Arsenic content in sheep's and goat's milk from the Upper reach of the Ogosta river

**Ts. Kotsev, V. Mladenova,
Z. Cholakova, B. Blazhev**

Summary

Contents of lead (Pb), copper (Cu), zinc (Zn), cadmium (Cd) and arsenic (As) are studied in the sheep's and goat's milk from the lands of the town of Chiprovtsi and

the village of Martinovo in the upper reach of the Ogosta River, north-western Bulgaria. Iron and lead mines were operated in the study area between 1951 and 1999, whereupon site remediation took place. Intensive soil pollution with the studied trace elements in the mines vicinity and within the Ogosta River floodplain is documented by other authors and in our previous studies. Much of the affected area is used as grazing lots for the local sheep and goat herds.

Six composed samples from row sheep's milk representative for 800 animals and one composed sample from row goat's milk representative for 19 animals were analysed during the period 2005-2007 after the complete mining site remediation. The milk was skimmed prior to the trace element determination.

The mean values and the range of the studied heavy metals and arsenic in the sheep's milk were found to be the following (mg/kg): Pb (0.0036-0.077; mean 0,052), Cu (0.074-2.75; mean 0.249), Zn (3.33-6.75; mean 3.86), Cd (<0.002-0.005; mean 0.006), As (<0.01-0.037; in most samples <0.01). The contaminant concentrations in the goat's milk were as follows (mg/kg): Pb - 0.042, Cu - 0.621, Zn - 4.234, Cd - 0.004, As - <0.01.

The levels of Pb in both types of milk produced in the mining area in the upper reach of the Ogosta River are similar to the levels documented by other researchers in highly industrialized regions. The other trace elements show concentrations in the milk that are more characteristic of territories with low technogenic pressure on the environment.