



ОЦЕНКА НА ПОТЕНЦИАЛНИЯ ЕКОЛОГИЧЕН РИСК ОТ ТЕЖКИ МЕТАЛИ В РЕКУЛТИВИРАНА МИННА ПОЧВА

Екатерина Серафимова^{1,*}, Кремена Деделянова¹
¹Химикотехнологичен и металургичен университет
гр. София, 1756, бул. „Климент Охридски“ 8, България
ekaterina.sr@uctm.edu

РЕЗЮМЕ

Замърсяването на околната среда с тежки метали е проблем за повечето развиващи се или нововъзникващи страни. Проучването изследва концентрациите на хром (Cr), никел (Ni), цинк (Zn), кобалт (Co), и мед (Cu) в 10 проби от рекултивирана почва за оценка на екологичния риск и пространствено разпределение след минни операции в района на Златишко-Пирдопския регион. Измерените средни концентрации на арсен са под пределно допустимата концентрация, съгласно българското законодателство. Използвайки получените данни за тежки метали са изчислени индекси на замърсяване като индекс на геоаккумуляция (Igeo), фактор на замърсяване (CF), фактор на екологичен риск (Er), степен на замърсяване (Cdeg), индекс на замърсяване (PLI) и получените резултати категоризираха обекта като незамърсен. Това предполага, че изследваната територия е добре рекултивирана и не представлява екологичен риск. Констатациите, представени в тази работа, дават подкрепа за данни за замърсяване с тежки метали и оценка на риска в България. Това изследване може да има ползи за предотвратяването на следи от замърсяване с тежки метали и бъдещи проучвания за мониторинга на региона.

Ключови думи: тежки метали, екологичен риск, индекс на замърсяване, степен на замърсяване

ASSESSMENT OF THE POTENTIAL ENVIRONMENTAL RISK OF HEAVY METALS IN RECLAIMED MINE SOIL

Ekaterina Serafimova^{1,*}, Kremena Dedelyanova¹
¹ University of Chemical Technology and Metallurgy
Sofia, 1756, 8 Kliment Ohridski Blvd., Bulgaria
ekaterina.sr@uctm.edu

ABSTRACT

Environmental pollution with heavy metals is a problem for most developing or emerging countries. The study investigated the concentrations of chromium (Cr), nickel (Ni), zinc (Zn), cobalt (Co), and copper (Cu) in 10 samples of reclaimed soil for environmental risk assessment and spatial distribution following mining operations in the area of Zlatishko- Pirdop region. The measured average concentrations of arsenic are below the maximum permissible concentration, according to the Bulgarian legislation. Using the obtained heavy metal data, pollution indices such as geoaccumulation index (Igeo), pollution factor (CF), ecological risk factor (Er), pollution degree (Cdeg), pollution index (PLI) were calculated and the results obtained categorized the site as uncontaminated. This suggests that the studied area is well reclaimed and does not pose an ecological risk. The findings presented in this work provide support for data on heavy metal contamination and risk assessment in Bulgaria. This research may have benefits for trace heavy metal pollution prevention and future monitoring studies of the region.

Keywords: heavy metals, ecological risk, pollution load index, contamination degree



Въведение:

Независимо от напредването на технологиите и все по-засилената модернизация на индустриалното производство, рискът от токсични ефекти върху биотата, остава. Това и до ден днешен е един от основните фактори за разглеждането на техногенният екологичен риск. Веднъж попаднали тежките метали кръговрата на екосистемата, те се натрупват в различни нива на трофичните вериги и попадат в различните компоненти на околната среда, което води до дълготрайни последици, като може да засегне качествени и количествени характеристики на екосистемата [1-15].

Тежките метали се срещат естествено в земната кора в различни количества. Съдържанието на тежки метали в почвите може да произхожда от естествени педогеохимични свойства, антропогенни източници или кумулативен ефект от тях. Съотношенията на тези източници варират в широки граници в зависимост от вида на веществата и почвата, използването на земята и характерът, и степента на външните въздействия [2].

Замърсяването на почвите с тежки метали е значителен проблем, който води до негативно въздействие върху почвата, нейните характеристики и ограничението на производителността ѝ. Проблемът не се ограничава само до почви с високи нива на тежки метали, като тези намиращи се в минни райони, но също така включва и тези с умерено до ниско замърсяване с тежки метали.

Cd, Cu, Zn са токсични елементи, които могат да се срещнат с повишена концентрация, главно от човешката дейност. Те са включени в основната категория на сериозните замърсители на околната среда, поради тяхната устойчивост и проблеми с бионатрупването. Натрупването им води до добре известни токсични ефекти върху екологичните системи. Наличието на тежки метали в почвите може да предизвика значителна заплаха за човешкото здраве и да доведат до увреждане или намаляване на умствената функция и дисбаланс на централната нервна система. Дългосрочната експозиция може да доведе до бавно прогресираща физическа, мускулна и неврологична дегенерация, мускулна дистрофия и множествена склероза [1,2,5].

Минната промишленост е развита в България. Тази сфера е опора на икономиката от много дълги години и е движещата сила за икономическо развитие. Въпреки тези социално-икономически приноси, минните дейности генерират голямо количество отпадъци, съдържащи следи от тежки метали, което води до неблагоприятно въздействие. Но този отрасъл на индустрията е един от основните източници на замърсяване на почвата с тежки метали/металоиди (Pb, Cu, Ni, Cd, Mo, As и др.), които се считат за опасни замърсители, причиняващи опустиняване на почвите [3]. Следователно изследването за натрупването и миграцията на тежки метали в почвите е много важно.

Основната цел на изследването е оценката на тежките метали и нивото на замърсяване на почвите в рекултивиран минен терен. Индексите на замърсяване са мощни инструменти за обработка, анализиране и пренасяне на информация към вземащите решения, мениджъри, на дадено минно предприятие. Резултатите от изследването ще бъдат от голяма полза за опазване на околната среда и здравето на бъдещите поколения. Установяването и поддържането на стандарти за качество на околната среда ще помогне за постигането на целите за устойчиво развитие (ЦУР) 2 и 3 [4], които се стремят да осигурят сигурност, здравословен живот и екологична устойчивост.

Материали и методи

Вземане на проби. Взети са проби от хвостохранилища, които са в следствие на дейността на водещо дружество в минната индустрия на България. Обектът е разделен на два подобекта и включва рекултивацията на около 2500 дка. Хвостохранилище 1 е затворено и рекултивирано и от него са взети проби (B1-1, B1-2, B1-3, B1-4, B1-5), докато хвостохранилище 2 е действащо, но около 300 декара от въздушния му откос също са рекултивирани, от където също са взети проби (B2-1, B2-2, B2-3, B2-4, B2-5).

Оценка на замърсяването с тежки метали в почвите Използвани са методи за оценка на замърсяването на почвата със специфични следи от метали на единна основа.

Индекс на геоаккумуляция (Igeo). Замърсяването с тежки метали в почвите е оценено с помощта на Igeo. Индексът определя замърсяването чрез свързване на текущото съдържание на метал с пред



индустриалните нива. След това нивата на замърсяване в седиментите могат да бъдат класифицирани като замърсени или незамърсени [5]. Този индекс се получава с помощта на връзката, изразена в уравнение 1, даден от Hakanson [6]

$$I_{geo} = \log_2 C_n / 1,5B_n \quad (1)$$

Таблица 1. Фонови концентрации на следи от метали (mg/kg) са дадени в литературата

Елемент	Геохимична фонова стойност	Фонова концентрация в региона [5]	Cn/Bn [5]	Коефициент на токсичност (Ti) [6,7,8]
Ni	12.7	30	1.8	5
Cr	67.3	43	1.7	2
Zn	65.4	69	1.5	1
Co	13	13	1.3	5
Cu	22.5	24	1.2	5

където Cn е количеството елемент n в седимента, като Bn е фоновете геохимични стойности (които не са над праговете), както е показано в таблица 1 за елемента n. Bn се получава чрез директно измерване на седиментите в района или приета стойност от литературата. 1.5, константа, е въведена, за да компенсира забележимите вариации във фоновете стойности. Въз основа на стойността на индекса на геоаккумуляция, пробите се класифицират за качеството на изследваната маса съгласно таблица 2

Таблица 2. Igeo за различни нива на замърсяване в почвата.

Igeo Клас	Igeo Стойност	Ниво на замърсяване
0	$I_{geo} \leq 0$	Няма
1	$0 < I_{geo} < 1$	Ниско
2	$1 < I_{geo} < 2$	Умерено
3	$2 < I_{geo} < 3$	Значително
4	$3 < I_{geo} < 4$	Високо
5	$4 < I_{geo} < 5$	Много високо
6	$I_{geo} > 5$	Екстремно високо

Фактор на замърсяване (CF). CF, най-често се бележи като C_f^i , както е показано в ур. 2, което се използва за оценка на почвите на засегнатите от минното дело зони. Факторът на замърсяване означава индивидуалното въздействие на всеки тежък метал върху почвите. Той също така дава отражение на характеристиките на замърсяване на изследваната зона, като същевременно показва единичен индекс на замърсяване на тежкия метал в околната среда. Индексът на фактора на замърсяване се използва за оценка на замърсяването на почвата, като се вземе предвид концентрацията на изследваните тежки метали в почвата и фоновата концентрация, дадена от Hakanson [5], използвайки уравнение. 2:

$$C_f^i = \frac{C_o^i}{C_n^i} \quad (2),$$

където C_f^i представлява средната концентрация на тежки метали от поне пет проби от единични елементи, докато C_n^i е референтната стойност за различните вещества. Различните нива на фактор на замърсяване $C_f^i < 1$, $1 \leq C_f^i < 3$, $3 \leq C_f^i < 6$ и $C_f^i \geq 6$ се класифицират съответно като ниски, умерени, значителни и много високи.

Екологичен рисков фактор (Er). Екологичният рисков фактор (Er) показва нивото на замърсяване на седиментите на почвата. Този индекс зависи от коефициента на токсичност на тежкия метал (Ti) (показани в таблица 2) и фактора на замърсяване (CF), както е изразено в уравнение 3 [6-15]:

$$E_r = T_i \times CF \dots\dots\dots(3)$$



$E_r < 40$ показва нисък потенциален екологичен риск; $40 \leq E_r < 80$ умерен вероятен екологичен риск; $80 \leq E_r < 160$ значителен възможен екологичен риск; $160 \leq E_r < 320$ висок потенциален екологичен риск и накрая $E_r \geq 320$ представлява много висок потенциален екологичен риск [6-15].

Интегрирани индекси на замърсяване

Индекс на натоварване на замърсяването (PLI). PLI може да се използва за цялостна оценка на степента на замърсяване в почвата и седиментите. PLI е използван за оценка и количествено определяне на замърсяването. Оценката на PLI за един обект е корен n от n число, умножаващо различните фактори на замърсяване. Тази връзка, [6-15] се изразява в ур. 4.

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \times CF_2 \times \dots \times CF_n} \quad (4),$$

където n представлява броя на изследваните тежки метали, а CF представлява фактора на замърсяване. PLI над 1 предполага, че има замърсяване ($PLI > 1$); PLI под 1 показва, че няма следи от замърсяване ($PLI < 1$). Въпреки това $PLI = 1$, предполага, че следите от тежки метали са в непосредствена близост до фоновата концентрация

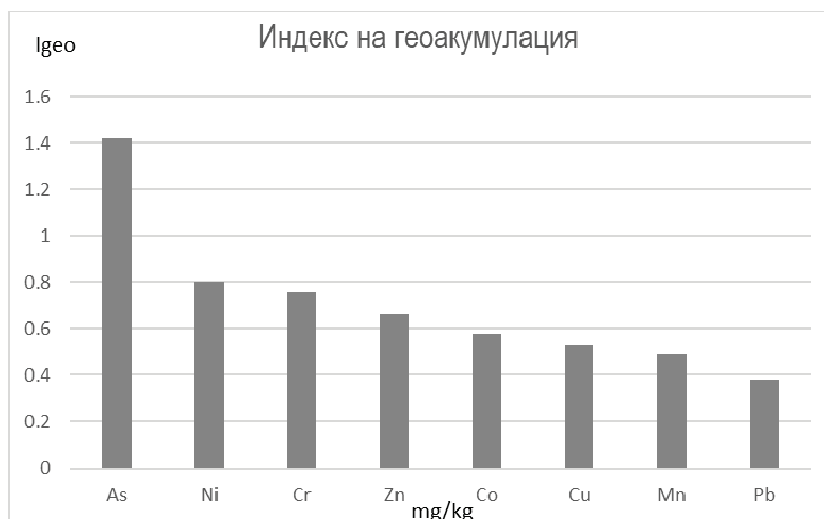
Степен на замърсяване (Cdeg). Оценката на замърсяването на почвата може да се извърши чрез използване на степента на замърсяване, според Hakanson [5]. Cdeg беше изчислен като общата сума на дефинираните CF за всяка отделен тежък метал, оценена на мястото от връзката, показана в уравнение. 5 [5-15]

$$Cdeg = \sum_i^n CF \dots \dots \dots (5)$$

където Cif е единичният фактор на замърсяване, показващ броя на всеки присъстващ елемент, а n е броят на анализирания следи от метали. Cdeg се класифицира в групи: $Cdeg < 8$, $8 \leq Cdeg < 16$, $16 \leq Cdeg < 32$ и $32 \geq Cdeg$ са съответно ниски, умерени, значително високи и много високи [5-15].

Резултати

Оценка на риска от замърсяване Индексите на замърсяване са фактори, които се използват за оценка на качеството на околната среда в даден район. Тези индекси на са единични или интегрирани индекси на замърсяване. В това изследване са определени три класа единични индекси на замърсяване бяха I_{geo} , E_r и CF . Останалите са интегрирани индекса PLI и Cdeg. Индексът на геоаккумуляция (I_{geo}) е представен графично. Тази фигура позволява да се сравнят нивата на замърсяване на изследваните тежки метали. Индексът I_{geo} често се използва, заради високата си точност за оценка на степента на геоложко орантропогенно натрупване на замърсители. Нивата на замърсяване от тежки метали в рекултивирана минна почва са оценени с помощта на I_{geo} и резултатите бяха показани на Фигура 1.



Фиг. 1. Индекс на геоаккумуляция от тежки метали в рекултивирана минна почва



Резултатите от това проучване показват, че Igeo стойностите на тежките метали в почвите са всички под нулата (0), което предполага непроблематичен характер на замърсяването със следи от тежки метали. Това може да се дължи на дейността по рекултивация, извършена от ръководството на минната компания.

Таблица 3 Резултати от факторите на замърсяване CF, PLI и Cdeg

Фактори на замърсяване	B1-1	B1-2	B1-3	B1-4	B1-5	B2-1	B2-2	B2-3	B2-4	B2-5
CF - Ni	0.33	0.40	0.43	0.40	0.23	0.30	0.37	0.33	0.27	0.27
CF-Cr	0.30	0.01	0.40	0.28	0.23	0.26	0.28	0.28	0.26	0.26
CF-Zn	0.49	0.35	0.55	0.51	0.25	0.28	0.84	0.57	0.80	0.67
CF-Co	0.38	0.46	0.46	0.54	0.31	0.46	0.54	0.04	0.31	0.31
CF-Cu	0.71	0.54	0.63	0.79	4.54	0.13	0.46	0.08	0.29	1.04
CF-Mn	0.27	0.26	0.26	0.24	0.23	0.44	0.28	0.28	0.20	0.21
PLI	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01
Cdeg	2.49	2.01	2.73	2.75	5.79	1.85	2.76	1.58	2.12	2.75

Таблица 4 Резултати от факторът на екологичния риск (Er)

Тежки метали	B1-1	B1-2	B1-3	B1-4	B1-5	B2-1	B2-2	B2-3	B2-4	B2-5
Ni	1.67	2.00	2.17	2.00	1.17	1.50	1.83	1.67	1.33	1.33
Cr	0.60	0.01	0.79	0.56	0.47	0.51	0.56	0.56	0.51	0.51
Zn	0.49	0.35	0.55	0.51	0.25	0.28	0.84	0.57	0.80	0.67
Co	1.92	2.31	2.31	2.69	1.54	2.31	2.69	0.19	1.54	1.54
Cu	1.34	1.28	1.30	1.19	1.13	2.18	1.41	1.40	1.01	1.03
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.21

Почвите в обектите на рекултивирани минни терени са оценени за CF факторът на замърсяване (таблица 3) като стойностите варират от 0,20 до 0,80, което е под 1,1. Това предопределя ниско ниво на замърсяване. Има само една стойност, за която CF=4.54 и факторът на замърсяване се смята за значително висок. Екологичният рисков фактор (Er) показва нивото на замърсяване на седиментите на почвата и резултатите са представени в таблица 4. Средните стойности на факторите на замърсяване варират от 0,0 до 2.69 (Er <40) Средните стойности Er на всяка изчислен тежък метали в нарастващ ред са Mn > Zn > Cr > Cu > Ni > Co. Според резултатите стойностите на Er във всички почви са категоризирани като фактор с нисък екологичен риск. Въпреки това, ниските стойности на металите, които категоризират CF и Er като ниски, могат да бъдат провокирани и в бъдеще да окажат неблагоприятно въздействие върху околната среда, когато съдържанието им се увеличи. Затова честият мониторинг не би могъл да се отмени, съгласно тези данни.

Използването на интегрирани индекси е от ключово значение за ефективна оценка на почвите, които са със съмнение, че са замърсени с тежки метали. Тези интегрирани индекси като цяло се считат за полезен инструмент, който осигурява цялостен анализ. Cdeg оценява сумата от факторите на замърсяване, за да осигури биологичните ефекти и също така да даде точна скала Въз основа на стойностите на Cdeg, представени таблица 4, всички почвени проби са над референтната стойност и попадат под ниска степен на замърсяване (Cdeg < 8). PLI, използван в това проучване, предостави оценка на степента на замърсяване с тежки метали в почвата. PLI дава индикация за броя на анализирани тежки метали, които надвишават естествената концентрация в почвата. В този анализ резултатите от индекса на натоваване от замърсяване (PLI) показват ниско замърсяване (PLI < 50). Предоставеният индекс на натоваване от замърсяване показва, че няма натоваване от замърсяване и няма вероятност замърсяване на околната среда по отношение на изследваните метали.



Изводи:

След анализиране и обработка на данните, свързани с оценката на тежките метали и нивото на замърсяване на почвите в рекултивиран минен терен, индексите на замърсяване показват ниски нива на замърсяване. Ниското замърсяване на почвата в рекултивираната зона на мината може да се дължи на адекватна защита и възстановяване на почвената екосистема, която преди това е била замърсена с тежки метали. Това означава, че не се изисква допълнително внимание за качеството на почвата, което предполага нисък екологичен риск за района на изследване. Няма заплаха за човешкото здраве на хората в зоната за вземане на проби.

Резултатите от изследването ще бъдат от голяма полза за опазване на околната среда и здравето на бъдещите поколения. Установяването и поддържането на стандарти за качество на околната среда ще помогне за постигането на целите за устойчиво развитие (ЦУР) 2 и 3, които се стремят да осигурят сигурност, здравословен живот и екологична устойчивост.

Литература:

1. Douglas Siaw Baah, Gordon Foli, Emmanuel Gikunoo & Solomon S. R. Gidigas: Spatial Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Trace Metals in Reclaimed Mine Soils in Abuakwa South Municipal, Ghana, Soil and Sediment Contamination: An International Journal, (2022)
2. Abou El-Anwar, E.A. Assessment of heavy metal pollution in soil and bottom sediment of Upper Egypt: comparison study. Bull Natl Res Cent 43, 180 (2019). Arain, M., T. Kazi, J. Baig, M. Jamali, H. Afridi, A. Shah, N. Jalbani, and R. Sarfraz. 2009. Determination of arsenic levels in lake water, sediment, and foodstuff from selected area of Sindh, Pakistan: Estimation of daily dietary intake. Food Chem Toxicol 47 (1):242–48, (2009)
3. Програмата до 2030 г. за устойчиво развитие. https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/sustainable-development-goals/eu-and-united-nations-common-goals-sustainable-future_bg
4. Куйкин С., И, Атанасов, Ю. Христова, Д. Христов, Фонови съдържания на тежки метали и арсен в почвообразуващите скали в България, Почвознание Агрохимия и Екология, XXXVI, №1, 2001
5. Hakanson, L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. Water Res. 14 (8):975–1001 (1980)
6. Wu J., Lu J., Li L., Min X., Luo Y. Pollution, ecological-health risks, and sources of heavy metals in soil of the northeastern Qinghai-Tibet Plateau. Chemosphere. 2018;201:234–242. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.02.122. [PubMed] [CrossRef] [Google Scholar]
7. Xu Z.Q., Ni S.J., Tuo X.G., Zhang C.J. Calculation of heavy metals' toxicity coefficient in the evaluation of potential ecological risk index. Environ. Sci. Technol. 2008;31:112–115. [Google Scholar]
8. Luo X, Ren B, Hursthouse AS, Thacker JRM, Wang Z. Soil from an Abandoned Manganese Mining Area (Hunan, China): Significance of Health Risk from Potentially Toxic Element Pollution and Its Spatial Context. Int J Environ Res Public Health. 2020 Sep 9;17(18):6554.
9. Santos-Francés F, Martínez-Graña A, Alonso Rojo P, García Sánchez A. Geochemical Background and Baseline Values Determination and Spatial Distribution of Heavy Metal Pollution in Soils of the Andes Mountain Range (Cajamarca-Huancavelica, Peru). Int J Environ Res Public Health. 2017 Jul 31;14(8):859.
10. Liao J, Cui X, Feng H, Yan S. Environmental Background Values and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Watershed Sediments: A Comparison of Assessment Methods. Water. 2022; 14(1):51.
11. Adimalla, N., Chen, J., and Qian, H. (2020). Spatial characteristics of heavy metal contamination and potential human health risk assessment of urban soils: A case study from an urban region of South India. Ecotoxicol.
12. Radomirović M, Ćirović Ž, Maksin D, Bakić T, Lukić J, Stanković S and Onjia A Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Soil at a Former Painting Industry Facility. Front. Environ. Sci. 8 (2020)



13. A. Rabajczyk, M. Józwiak, M. Józwiak, R.Kozłowski, Heavy Metals (Cd, Pb, Cu, Zn, Cr) in Bottom Sediments and the Recultivation of Kielce Lake Polish J. of Environ. Stud. Vol. 20, No. 4, 1013-1019, (2011)
14. : Zhu G, Xie Z, Li T, Ma Z, Xu X, Assessment ecological risk of heavy metal caused by high-intensity land reclamation in Bohai Bay, China. PLoS ONE 12(4): e0175627(2017)
15. K. A. Ghazaryan, G. A. Gevorgyan, H. S. Movsesyan, N. P. Ghazaryan, K. V. Grigoryan, The Evaluation of Heavy Metal Pollution Degree in the Soils around the Zangezur Copper and Molybdenum Combine, World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Environmental and Ecological Engineering Vol:9, No:5, 2015