

Анализ на геоекологичното състояние на почви от индустриалните райони във Врачанския балкан. III. Землищата на гр. Враца и с. Бели извор

Венера Цолова, Мартин Банов, Милена Харизанова, Наталия Андреева, Ивона Никова

Институт по почвознание, агротехнологии и защита на растенията „Н. Пушкиров“

E-mail *: venera_tsolova@abv.bg

Абстракт

Почвите в землищата на гр. Враца и с. Бели извор са подложени на значително антропогенно въздействие, както в резултат на селскостопански практики, така и чрез промишлената дейност на химкомбината “ХИМКО” АД в гр. Враца и циментовия завод “Холсим (България)” АД (бивш „Белоизворски цимент“) в с. Бели извор. За да се установи геохимичното и екотоксичното значение на антропогенните въздействия са изследвани почвите, разположени в близост до тези производства. Геоекологичното състояние на почвите е изследването чрез стандартизираните методи за определяне съдържанието на потенциално токсичните елементи Pb, Cu, Zn, As, Ni, Cd и Cr и рН (БДС ISO). Оценката на замърсяването е базирана на специално разработена скала, отчитаща стойностите на коефициента на токсичност и допълнително въведения индекс на замърсяване.

Получените резултати показват, че дейността на “ХИМКО” АД, гр. Враца влияе върху почвеното рН. Това въздействие е по-осезателно в близост до химкомбината, където протича по-силна акумулация на алкализиращите средата емисии. В геохимичен аспект се установява, че съдържанието на олово в двете землища е повишено (средно съдържание от 42,2 до 73,3 mg/kg), което го превръща във втория разпространен елемент след цинка (76,0 - 98,1 mg/kg). Това различава изследваните почви от незамърсените, в които оловото е петия разпространен елемент. Високото съдържание на олово предизвиква замърсяване на 400 дка алувиално (делувиално)-ливадни почви от землището на с. Бели извор. В рамките на масива замърсяването варира от средно до силно, което налага въвеждането на ограничителен режим на земеползване. Другите елементите се подреждат в следния ред на намаляващи средни концентрации: Ni (42,1-31,4) > Cu (26,7-33,4) > Cr (17,1-14,2) > As (14,0-15,2) > Cd (< 1 mg/kg). Те също се срещат в концентрации по-високи от фоните в българските почви, но далеч по-ниски от МДК.

Ключови думи: токсични елементи, почвено кисляване, индекс на замърсяване, „Химко“, „Белоизворски цимент“.

Analysis of geocological state of soils from industrial areas in the Vratsa Balkan.

III. The lands of Vratsa town and Beli izvor village

Tsolova Venera, Martin Banov, Milena Harizanova, Natalya Andreeva, Ivona Nikova
Institute of soil science, agrotechnologies and plant protection "N. Poushkarov"

Abstract

Soils in the regions of Vratsa city and Beli Izvor village are subject to significant anthropogenic impact, resulting from both, the agricultural practices and industrial activity of the chemical plant "CHIMCO" AD in Vratsa town and the cement factory "Holcim (Bulgaria)" AD (former "Beloizvorski cement") in Beli Izvor village. Soils located near these proceedings were studied in order to reveal the geochemical and ecotoxicity significance of anthropogenic impacts. The geo-ecological status of soils was studied by standardized methods for determining the content of potentially toxic elements Pb, Cu, Zn, As, Ni, Cd and Cr and pH (BDS ISO). The assessment of pollution is based on a specially developed scale that takes into account the coefficient of toxicity and additionally introduced pollution index.

The results show that the activity of "CHIMCO", Vratsa town does influence soil pH. This effect is more tangible near the chemical plant where stronger accumulation of emissions alkalizing soil environment proceeds. In geochemical aspect is found that levels of lead in both lands have increased (average content of 42,2 to 73,3 mg/kg) to the level making it the second abundant element after zinc (76,0 - 98,1 mg/kg). This distinguishes the studied soils from non-contaminated soils wherein lead is the fifth prevailing element. High levels of lead causes contamination of 40 ha of alluvial (diluvial)-meadow soils in the land of Beli Izvor village. The pollution varies from moderate to strong within the massif, and therefore requires special measures for restriction of its land use. The other elements are arranged in the following order of decreasing average concentrations: Ni (42,1-31,4) > Cu (26,7-33,4) > Cr (17,1-14,2) > As (14,0 -15,2) > Cd (< 1 mg/kg). They also occur in concentrations higher than background in Bulgarian soils, but far lower than the threshold values.

Key words: toxic elements, soil acidification, pollution index, "CHIMCO", "Beloizvorski cement"

Почвата е символичен кръстопът на литосферата, биосферата и атмосферата, и има ключова роля във всички аспекти на екологията и човешкото съществуване (Woodruff et al., 2015). Тя осигурява производството на храни, контролира съхраняването, пречистването и транспорта на повърхностните и подземните води, оформя биогеохимичните цикли на основни хранителни вещества в околната среда, поддържа биоразнообразието на планетата, запазва геологичното наследство (Woodruff et al., 2015; FAO and ITPS, 2015). Въпреки жизненоважното значение на почвата, понякога липсва информация за съвременното ѝ състояние и изменение под въздействието на човека.

Такъв е случаят с почвите от землищата на гр. Враца и с. Бели извор, които са в близост до завод "ХИМКО" АД и циментовият завод „Холсим (България)" АД.

Завод "ХИМКО" АД, гр. Враца е основан като производител на азотни торове (карбамид), технически и чисти газове (кислород, азот, аргон, метан, амоняк, въглероден диоксид, серовъглероди др.), амониев бисулфид, препарати за растителна защита, катализатори за азотноторовата и нефтена промишленост. Основният източник на вредни емисии от химкомбината е карбамидното му производство, при което се отделят карбамиден прах, амоняк, парникови газове и въглеводороди, които

повишават температурата и налягането в района.

Друг локален източник на организирани и неорганизиран емисии от прах, парникови газове, въглеродороди и тежки метали е циментовият завод “Холсим (България)” АД (бивш „Белоизворски цимент“) в с. Бели извор за производство на клинкер.

И в двата обекта се контролират основните атмосферни замърсители: прах, аерозоли на тежки метали, серен и азотен диоксид, въглероден оксид, сероводород, амоняк, азотен оксид и озон. Екологични програми са разработени и за генерираните отпадъци. Няма данни, обаче за гео- и екохимичното състояние на почвите, разположени в близост до тези производства.

Целта на това изследване е да установи съдържанието на Pb, Cu, Zn, As, Ni, Cd и Cr, и нивото на замърсяване на почвите, разположени в близост до заводите “ХИМКО” АД, гр. Враца и “Холсим (България)” АД в с. Бели извор. Тези данни формират първата за района гео-екологична оценка и могат да се използват като базови предвид и на факта, че в близост няма разположени пунктове от националната система за мониторинг на околната среда.

Материали и методи

В изследването са използвани аналитичните и почвоведските методи, описани в част I. Нивата на замърсяване са оценени по същата схема:

Зона А – незамърсени земи: Кт, ИЗ < 1.

Зона В1 – слабо замърсени земи: Кт от 1,1 до 2,0; ИЗ 1,1-1,6.

Зона В2 – средно замърсени земи: Кт от 2,1 до 3,0; ИЗ 1,7-2,2.

Зона В3 – силно замърсени земи: Кт от 3,1 до 5,0; ИЗ 2,3-2,8.

Зона С – опасно замърсени земи, 4 ниво на замърсяване: Кт над 5,0, ИЗ >2,9.

Резултати и обсъждане

Землището на гр. Враца включва следните почвени разновидности: светлосиви (псевдоподзолисти) горски почви, средно песъкливо-глинести; делувиално-ливадни почви, средно мощни, леко глинести; тъмносиви горски почви, тежко песъкливо-глинести и леко глинести; сиви горски почви, средно и тежко песъкливо-глинести; алувиално-делувиални ливадни почви, средно мощни, средно песъкливо-глинести (фиг. 1). От тях 6767 дка са обработваеми земи, а 827 дка се използват като пасища.

Геохимичният анализ показва, че елементите Pb и As се акумулират слабо и не провокират токсичност на почвите в изследваната зона от землището на гр. Враца (табл. 1). Съдържанието на Cu, Zn, Ni и Cr е по-ниско от фоновото, съгласно средната стойност на Кан, а на кадмий е под границата на откриване във всички изследвани почви.

Данните от таблица 1 показват, че съдържанието на арсен има най-симетрично нормално разпределение, което равномерно се изтеля в положителна посока при останалите изследвани елементи. Имайки предвид стандартното отклонение и доверителния интервал трябва да приемем, че данните за арсена са най-хомогенни и точни, докато определеното съдържание на цинк се влияе от повече случайни величини и варира силно в един доста разтегелен и потруден за прогнозиране интервал.

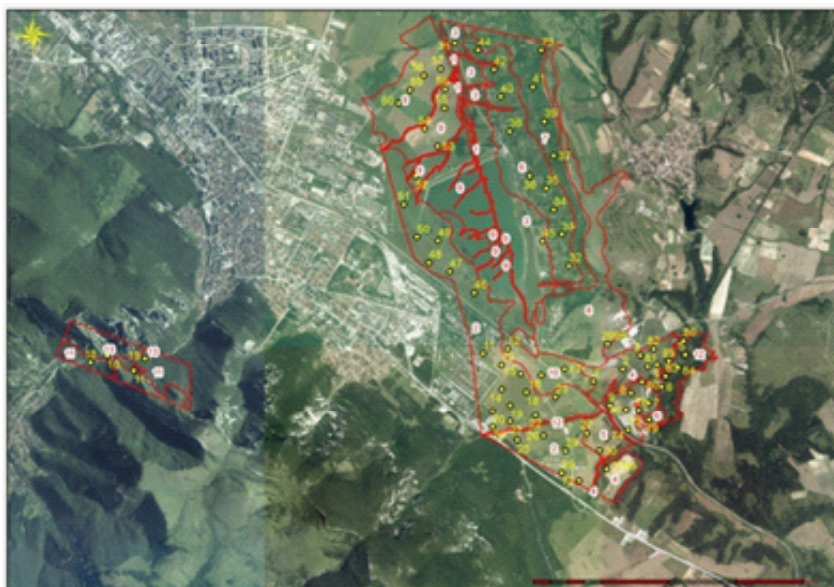
Тъй като химкомбината генерира много аерозоли с известно въздействие върху рН на почвите ние проследихме изменението на този показател като функция от разстоянието до „Химко“. В показаната на фиг. 2 корелация са включени само почвите, които показват нетипични (различни от среднотатистическите данни) за почвеното различие рН стойности. Тези почви принадлежат към различни почвени типове (делувиално-ливадни почви, тъмносиви и сиви горски почви), но се обработват и са разположени в близост до комбината, което потвърждава антропогенния характер на наблюдаваните изменения. Те са много по-силно изразени в делувиално-ливадни почви на юг от яз. Дъбника, където рН се променя в рамките на почвеното различие от много слабо

алкална (7,5) в участъка пред химкомбината до слабо кисела (6,8) в близост до язовира според класификацията на Атанасов и др. (2009) за оценка на рН.

Розата на вятъра в гр. Враца (фиг. 3) показва, че едни от най-силните и чести ветрове са със западна и запад-северозападна посока, което също потвърждава направеното заключение за отлагане на емисиите в близост до химкомбината, където времето е по-тихо (<https://www.meteoblue.com/bg/времето/прогноза/modelclimate/Враца>).

По дълбочина на предствителните профили се наблюдава характерното за протичащия педогенезис разпределение на микроелементите (фиг. 4). почва е характерна дълбочинна акумулация в

унисон с нарастващата колоидност на почвата в метаморфните хоризонти. Обработките, придружаващи отглеждането на лозови насаждения слабо променят тази тенденция. Делувиално-ливадните почви са обработваеми, но запазват послойното разпределение на микроелементите. Тук акумулативният хоризонт е изнесен в средната част на профила и само разпределението на олово е изключение от тази тенденция. Неговата повърхностна акумулация, наблюдавана и в този случай е широко дискутирана в литературата (Davies, 1995; Pais & Benton, 1997; Kabata-Pendias, 2000) и може да се приеме като характерна особеност в геохимичното поведение на оловото в педосферата.



Фиг. 1. Схема на почвените разновидности и местоположението на пунктовете за вземане на проби в землището на гр. Враца

Fig. 1. Scheme of soil varieties and location of sampling points in the land of Vratsa town

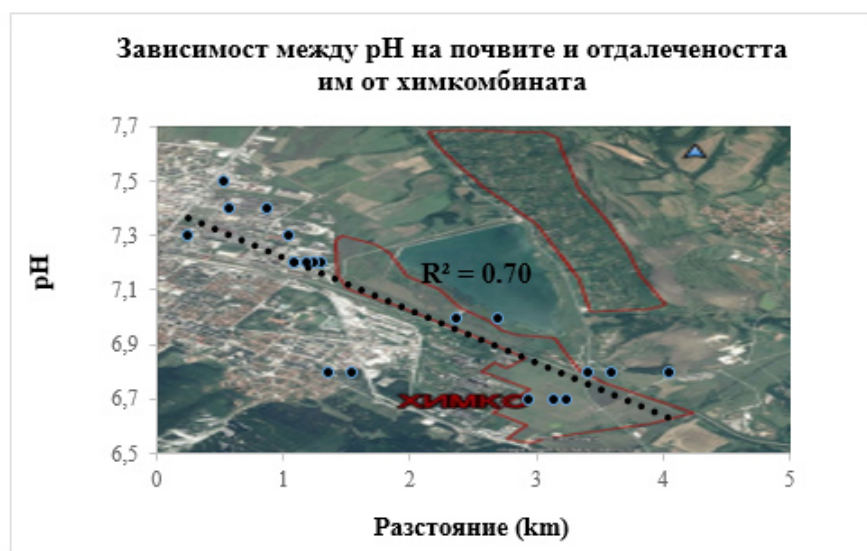
Таблица 1. Основни статистически данни за съдържанието на тежки метали и металоиди (mg/kg) в повърхностния слой на почвите от землището на гр. Враца

Table 1. Basic statistical data on the content of heavy metals and metalloids (mg/kg) in the surface layer of soils in the land of Vratsa town

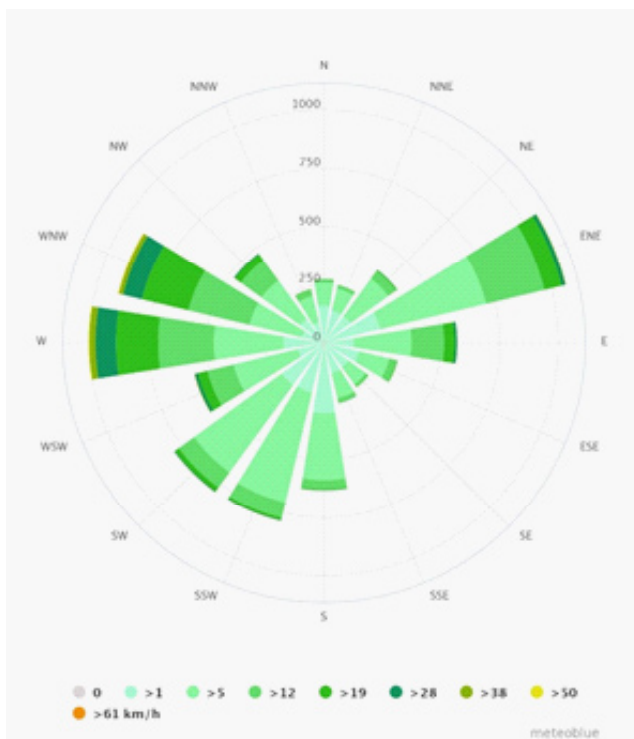
Пара- метър Para- meter	pH, H ₂ O	Pb			Cu			Zn			As		
		C	Кан Kab	Кт Kt	C	Кан Kab	Кт Kt	C	Кан Kab	Кт Kt	C	Кан Kab	Кт Kt
Брой проби – 75; Number of samples - 75													
Мин. Min	4.8	29.0	1.1	0.2	18.0	0.5	0.1	45.0	0.5	0.2	4.8	0.7	0.3
Макс. Max	7.5	59.0	2.3	0.8	41.0	1.2	0.4	130.0	1.5	0.5	23.0	1.9	0.7
Средно Average	5.9	42.2	1.6	0.5	26.7	0.8	0.3	76.0	0.9	0.3	14.0	1.3	0.5
CO/SD	0.9	5.7	-	-	4.4	-	-	19.4	-	-	4.3	-	-
ДИ/CL	0.2	1.3	-	-	1.0	-	-	4.5	-	-	0.9	-	-
Асим. Skew- ness	0.2	0.6	-	-	0.4	-	-	0.8	-	-	0.01	-	-

Легенда: С – концентрация; Кан - коефициент на аномалност; Кт – коефициент на токсичност; CO – стандартно отклонение; ДИ – доверителен интервал при 95%

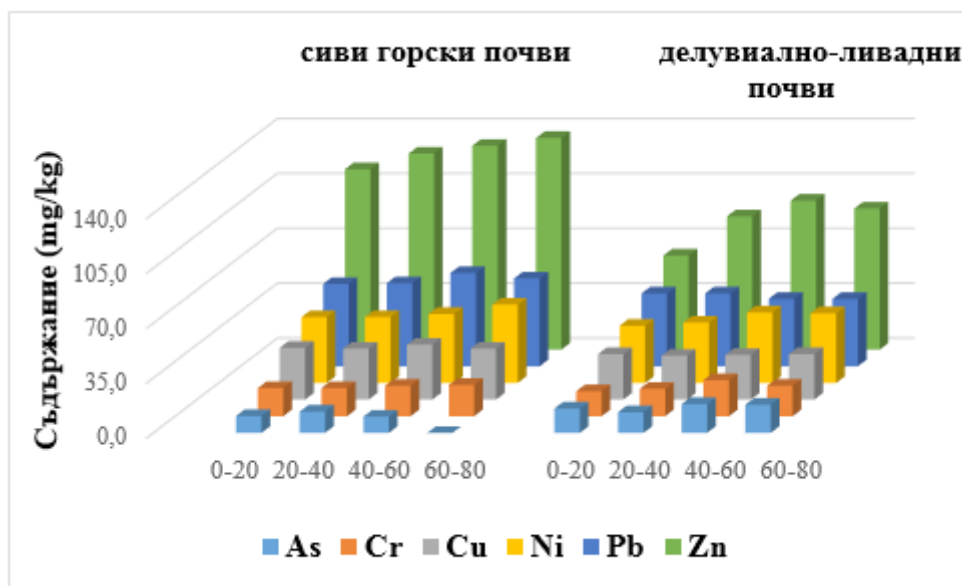
Legend: C – concentration; Kab – aberration coefficient; Kt – toxicity coefficient; SD – standard deviation; CL – confidence level at 95%



Фиг. 2. Корелационна зависимост между pH на почвите и отдалечеността им от комбината
Fig. 2. Correlation between pH of soils and their distance from chemical plant



Фиг. 3. Роза на вятъра в гр. Враца
 Fig. 3. Rose wind in the city Vratsa



Фиг. 4. Съдържание на микроелементите по дълбочина на предствителните почвени профили в землището на гр. Враца
 Fig. 4. The content of microelements along depth of soils' representative profiles in the land of Vratsa town

Таблица 2. Основни статистически данни за съдържанието на тежки метали и металоиди (mg/kg) в повърхностния слой на почвите от землището на с. Бели извор

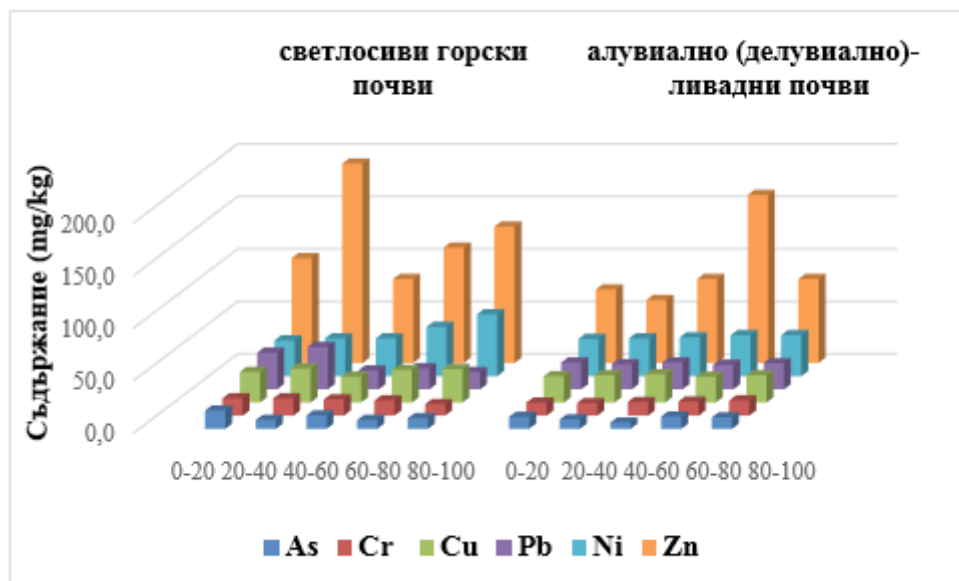
Table 2. Basic statistical data on the content of heavy metals and metalloids (mg/kg) in the surface layer of soils in the land of Beli izvor village

Параметър Parameter	pH, H ₂ O	Pb			Cu			Zn			As		
Брой проби – 60; Number of samples - 60													
Мин. Min	6.9	24.0	0.9	0.2	23.5	0.7	0.1	50.0	0.6	0.1	8.5	0.9	0.3
Макс. Max	7.8	320.0	12.3	3.2	60.0	1.8	0.4	140.0	1.6	0.4	20.0	2.0	0.8
Средно Average	7.5	73.3	2.8	0.7	33.4	1.0	0.2	98.1	1.1	0.3	15.2	1.5	0.6
CO/SD	0.2	90.8	-	-	9.9	-	-	22.8	-	-	3.2	-	-
ДИ/CL	0.1	2.2	-	-	2.6	-	-	5.9	-	-	0.8	-	-
Асим. Skewness	-0.7	23.5	-	-	1.4	-	-	-0.3	-	-	-0.5	-	-



Фиг. 5. Зона на замърсяване с олово в землището на с. Бели извор

Fig. 5. Contaminated zone in the land of Beli izvor village



Фиг. 6. Съдържание на микроелементите по дълбочина на предствителните профили в землището на с. Бели извор

Fig. 6. The content of microelements along depth of soils' representative profiles in the land of Beli izvor village

Почвите от землището на с. Бели извор – различни разновидности на сиви и светлосиви горски почви, алувиално (делувиално)-ливадни и хумусно-карбонатни почви се характеризират със следните геохимични особености:

Цинкът е най-разпространеният елемент в изследваните почви и съдържанието му слабо превишава фоновата стойност от 88 mg/kg;

Оловото е вторият разпространен елемент. Той се отличава с по-висок коефициент на акумулация, но също преобладава в нетоксични концентрации, ако се вземе предвид средната стойност на Кт (табл. 2). Единствено в един масив от алувиално (делувиално)-ливадни почви в землището с площ 400 дка се установява замърсяване. Тъй като замърсяването има нехомогенен, мозаечен характер от 2 и 3 ниво на замърсяване, зоната е означена като В2-В3 (фиг. 5);

Елементите Zn и As се срещат предимно в концентрации по-високи от фоновите, но много по-ниски от МДК (табл. 2);

По степен на аномалност елементите се подреждат в следния ред:

$Pb (2.82) > As (1.52) > Zn (1.11) > Cu (0.98) > Ni (0.92) > Cr (0.26)$;

Кадмият присъства в следови концентрации ($< 1 \text{ mg/kg}$).

Съдържанието на изследваните елементи е хомогенно разпределено по дълбочина на алувиално (делувиално)-ливадните почви в землището на с. Бели извор (фиг. 6). Изключение се наблюдава при арсен и цинк, чието съдържание варира незакономерно в резултат на незначителния педогенезис и запазения пластов строеж на профила. И докато тук това разпределение е характерно за почвения тип, то в светлосивите горски почви се наблюдават значителни отклонения. Изменението на рН от слабо алкална до слабо кисела (7,8-6,5) в рамките на профила загатва за приложени мелиоративни въздействия и допълнително обогатяване на повърхностната част на профила с тежки метали. И докато това обяснява незакономерните вариации в съдържанието на цинк, то анализът на силно

променящите се концентрации на арсен по дълбочина на почвите се нуждае от допълнителни проучвания.

Заклучение

Промишлената дейност на заводите „Химко“ АД в гр. Враца и “Холсим (България)” АД (бивш „Белоизворски цемент“) в с. Бели извор е част от антропогенното въздействие върху почвите от двете землища. В някои почвени масиви тя се комбинира със земеделските практики, което затруднява оценяването на ефекта ѝ върху геохимичното състояние на изследваните почви в двата региона. Все пак, анализът на данните от настоящето изследване показва, че изменението на почвеното рН може да се свърже с аерозолните емисии от химкомбината „Химко“ АД и вкисляващото им въздействие в зависимост от влажността на въздуха и посоката на преобладаващите ветрове.

В геохимичен аспект се установява, че цинкът е най-разпространеният елемент, чието съдържание в изследваните региони (76,0 - 98,1 mg/kg) се влияе предимно от педогенетични процеси. Антропогенното влияние върху неговото разпространение е ограничено до отделни площи, подложени на агромелиоративни въздействия.

Оловото е вторият разпространен елемент в почвите от двете землища, но неговото съдържание достига токсични нива в землището на с. Бели извор и определя разположените там 400 дка алувиално (делувиално)-ливадни почви като средно до силно замърсени. Това различава изследваните почви от незамърсените, в които оловото е петия по разпространеност елемент.

Другите елементите се подреждат в следния ред на намаляващи средни концентрации: Ni > Cu > Cr > As > Cd. Те също се срещат в концентрации по-високи от фоните в българските почви, но далеч по-ниски от МДК.

Литература

Atanasov, I., T. Raychev, S Rouseva, 2009. Glossary of scientific terms in soil science. “PublishScieSet-Eco”, Sofia. 190 p. (BG).

Davies B.E., 1995. Lead. In: Alloway B.J. (ed.), Heavy metals in soils (2nd edition). Glasgow: *Blackie Academic and Professional*, p. 206-223.

FAO and ITPS. 2015. Status of the World's Soil Resources (SWSR) – Main Report. Food and Agriculture Organization of the United Nations and Intergovernmental Technical Panel on Soils, Rome, Italy.

Kabata-Pendias A., 2000. Trace Elements in Soils and Plants, Third Edition. *CRC Press*, 432 p.

Meteoblue weather. Climate of Vratsa. https://www.meteoblue.com/bg/%D0%B2%D1%80%D0%B5%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%BE/%D0%BF%D1%80%D0%BE%D0%B3%D0%BD%D0%BE%D0%B7%D0%B0/modelclimate/%D0%92%D1%80%D0%B0%D1%86%D0%B0_republika-b%C5%ADlgariya_725712

Pais I. & Benton J., 1997. The handbook of trace elements. Florida: St. Lucie Press. *CRC press LLC*; 1997.

Woodruff Laurel, William F. Cannon, David B. Smith, Federico Solano, 2015. The distribution of selected elements and minerals in soil of the conterminous United States. *Journal of Geochemical Exploration* 154 (2015) 49–60.