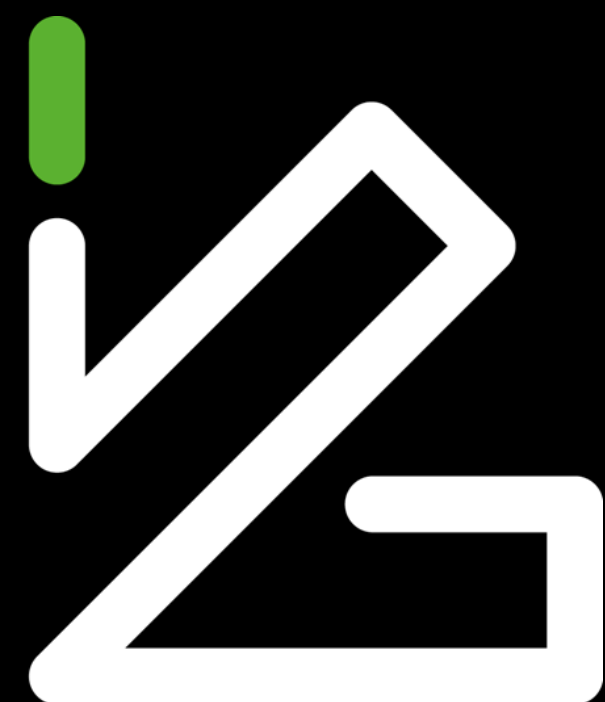




Łukasiewicz

Instytut

Nowych Syntez

Chemicznych

Zanieczyszczenia występujące w nawozach nieorganicznych

Puławy, 17 maja 2022 r.

dr Krzysztof Borowik

Mineralne składniki nawozów:

- ✓ **Sole amonowe: azotan, siarczan, fosforany**
- ✓ **Sole potowe: chlorek, azotan, siarczan,**
- ✓ **Sole wapnia, siarczan, azotan, fosforany, węglan**
- ✓ **Sole magnezu, siarczan, azotan, fosforany, węglan, wodorotlenek**
- ✓ **Sole mikroskładników: żelaza, miedzi, cynku, manganu, kobaltu (chlorki, siarczany, azotany),**
- ✓ **Molibdeniany sodu, amonu**
- ✓ **Kwas borowy, borany, boroetanolamina**
- ✓ **Mocznik, pochodne mocznika**

Dodatki pomocnicze:

- ✓ **Wypełniacze i strukturotwórcze,**
- ✓ **Środki wspomagające granulację- lepiszcze,**
- ✓ **Związki chelatujące i kompleksujące, aminokwasy,**
- ✓ **Środki wspomagające wykorzystanie składników pokarmowych- inhibitory,**
- ✓ **Adjuwanty,**
- ✓ **Antyzbrylacze,**
- ✓ **Nośniki mikroorganizmów itp.**

Klasyfikacja pierwiastków pod względem potrzeb rośliny wyższej, do grupy składników pokarmowych roślin zalicza się 16 pierwiastków. Są to:

- ✓ **pierwiastki biogenne, węgiel, tlen i wodór;**
- ✓ **składniki mineralne –makroskładniki: azot, fosfor i potas (makroskładniki pierwszorzędne lub pierwszoplanowe) oraz wapń, magnez i siarka (makroskładniki drugorzędne lub drugoplanowe)**
- ✓ **składniki mineralne – mikroskładniki: bor, miedź, żelazo, cynk, mangan, kobalt i molibden .**

Tabela 1. Standardowa zawartość pierwiastków w roślinie (Epstein 1999, Bloom 2005) [1]

Pierwiastek	Forma pobierana przez roślinę	Zawartość w suchej masie rośliny		Względna liczba atomów dla Mo=1
		(%)	(mg·kg ⁻¹)	
Wodór (H)	H ₂ O	6,0	-	60 000 000
Węgiel (C)	CO ₂	45,0	-	40 000 000
Tlen (O)	O ₂ , H ₂ O	45,0	-	30 000 000
Azot (N)	NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻	1,5	-	1 000 000
Potas (K)	K ⁺	1,0	-	250 000
Wapń (Ca)	Ca ²⁺	0,5	-	125 000
Magnez (Mg)	Mg ²⁺	0,2	-	80 000
Fosfor (P)	H ₂ PO ₄ ⁻	0,2	-	60 000
Siarka (S)	SO ₄ ²⁻	0,1	-	30 000
Krzem (Si)	Si(OH) ₄	0,1	-	30 000
Chlor (Cl)	Cl ⁻	-	100,0	3 000
Żelazo (Fe)	Fe ²⁺ , Fe ³⁺	-	100,0	2 000
Bor (B)	H ₃ BO ₃	-	20,0	2 000
Mangan (Mn)	Mn ²⁺	-	50,0	1 000
Cynk (Zn)	Zn ²⁺	-	20,0	300
Sód (Na)	Na ⁺	-	10,0	400
Miedź (Cu)	Cu ²⁺	-	6,0	100
Nikiel (Ni)	Ni ²⁺	-	0,1	2
Molibden (Mo)	MoO ₄ ²⁻	-	0,1	1

	Pierwiastki biogenne
	Makroskładniki i pierwiastki śladowe
	Pierwiastki toksyczne
	Pierwiastki promieniotwórcze
	Mogą być toksyczne w pewnych formach

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	57-71	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	89-103	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	UUt	Fl	Uup	Lv	UUs	Uuo
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Du	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Pierwiastek	Zakres ^a [mg/kg]	Stężenie najczęściej podawane
As	14-50	20
B	25-100	25
Be	-	10
Br	10-20	-
Cd	1-8	3
Co	20-50	30
Cr	75-600	100
Cu	50-140	100
F	200-500	-
Hg	0,3-5	2
Mn	1500-3000	-
Mo	4-10	5
Ni	30-100	100
Pb	100-500	100
Sb	5-10	-
Se	1,6-10	10
Sn	-	50
Tl	-	1
V	50-150	-
Zn	150-400	300

Dopuszczalne zawartości pierwiastków śladowych w glebach użytkowanych rolniczo (ppm s.m.)

^a Wartości podawane przez różnych autorów oraz zalecone przez Europejską Komisję Ekonomiczną

<http://www.pgi.gov.pl/pl/geochemia-kopalnia-lewe/3678-naturalne-i-antropogeniczne-czynniki-zanieczyszczenia-rodowiska-.html>
http://www.gios.gov.pl/chemizm_gleb/index.php?mod=wyniki&cz=G

Dyrektywa 86/278/EWG w sprawie ochrony środowiska, w szczególności gleby, w przypadku wykorzystywania osadów ściekowych w rolnictwie

ZAŁĄCZNIK I C

WARTOŚCI DOPUSZCZALNE ILOŚCI METALI CIĘŻKICH, JAKIE MOŻNA WPROWADZAĆ W CIĄGU ROKU DO UŻYTKÓW ROLNYCH, W OPARCIU O 10-LETNIA ŚREDNIĄ (kg/ha/rok)

Parametry	Wartości dopuszczalne
Kadm	0,15
Miedź	12
Nikiel	3
Ołów	15
Cynk	30
Rtęć	0,1
Chrom	—

765

ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ROLNICTWA I ROZWOJU WSI¹⁾

z dnia 18 czerwca 2008 r.

w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu²⁾

§ 14. 1. Dopuszczalna wartość zanieczyszczeń w nawozach organicznych i organiczno-mineralnych oraz organicznych i organiczno-mineralnych środkach wspomagających uprawę roślin nie może przekraczać, w przypadku:

1) chromu (Cr) — 100 mg,

2) kadmu (Cd) — 5 mg,

3) niklu (Ni) — 60 mg,

4) ołowiu (Pb) — 140 mg,

5) rtęci (Hg) — 2 mg

— na kg suchej masy nawozu lub środka wspomagającego uprawę roślin.

4. Dopuszczalna wartość zanieczyszczeń w nawozach mineralnych i środkach wspomagających uprawę roślin pochodzenia mineralnego nie może przekraczać:

1) w wapnie nawozowym:

a) kadmu (Cd) — 8 mg,

b) ołowiu (Pb) — 200 mg

— na kg tlenku wapnia (CaO);

2) w wapnie nawozowym zawierającym magnez:

a) kadmu (Cd) — 15 mg,

b) ołowiu (Pb) — 600 mg

— na kg sumy tlenku wapnia i tlenku magnezu (CaO + MgO);

3) w pozostałych nawozach mineralnych i środkach wspomagających uprawę roślin pochodzenia mineralnego:

a) arsenu (As) — 50 mg,

b) kadmu (Cd) — 50 mg,

c) ołowiu (Pb) — 140 mg,

d) rtęci (Hg) — 2 mg

— na kg masy nawozu lub środka wspomagającego uprawę roślin.

1229

ROZPORZĄDZENIE MINISTRA GOSPODARKI¹⁾

z dnia 8 września 2010 r.

w sprawie sposobu pakowania nawozów mineralnych, umieszczania informacji o składnikach nawozowych na tych opakowaniach, sposobu badania nawozów mineralnych oraz typów wapna nawozowego²⁾

Na podstawie art. 12 ustawy z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu (Dz. U. Nr 147, poz. 1033) zarządza się, co następuje:

§ 1. 1. Rozporządzenie określa:

- 1) szczegółowy sposób umieszczania informacji umożliwiającej identyfikację nawozów, o której mowa w art. 9 ust. 2 pkt 1 ustawy z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu, zwanej dalej „ustawą”;
- 2) sposób pakowania nawozów;
- 3) dopuszczalne tolerancje zawartości składników nawozowych;

3. W przypadku nawozów zawierających mikroskładniki nawozowe dane o deklarowanej zawartości mikroskładników nawozowych powinny być wyrażone w procentach zgodnie z minimalną zawartością mikroskładników nawozowych w nawozach mineralnych, która została określona w załączniku nr 1 do rozporządzenia. Dopuszcza się podawanie zawartości całkowitej lub rozpuszczalnej mikroskładników nawozowych w mg/kg lub mg/l.

4. W nawozach mineralnych:

- 1) zawartość azotu, fosforu, potasu, wapnia, magnezu, sodu i siarki powinna być wyrażona w formie pierwiastka: azotu (N), fosforu (P), potasu (K), wapnia (Ca), magnezu (Mg), sodu (Na), siarki (S) lub (z wiatkiem azotu) w formie tlenku, nieiotlenku

METODY BADAŃ ZAWARTOŚCI ZANIECZYSZCZEŃ W NAWOZACH MINERALNYCH

Norma PN-C-87070:1992 Nawozy sztuczne. Badania zawartości arsenu, kadmu, ołowiu i rtęci w nawozach azotowych i fosforowych.

1. Oznaczanie arsenu

1.1. Oznaczanie zawartości arsenu metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej z zastosowaniem techniki generowania wodorków — wg PN-C-87070-03:1992 rozdz. 3

1.2. Oznaczanie zawartości arsenu metodą spektrofotometryczną z dietyloditiokarbaminianem srebra — wg PN-C-87070-03:1992 rozdz. 4

2. Oznaczanie kadmu

2.1. Oznaczanie zawartości kadmu metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej z zastosowaniem kuwety grafitowej — wg PN-C-87070-04:1992 rozdz. 3

2.2. Oznaczanie zawartości kadmu metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej w płomieniu acetylen-powietrze wg PN-C-87070-04:1992/Az1:1997*

4.2.2. Odczynniki:

- 1) handlowy roztwór wzorcowy rtęci o stężeniu 1 mg/ml;
- 2) roztwór wzorcowy roboczy rtęci:
Do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml odmierzyć 100 μ l roztworu wzorcowego, dopełnić wodą do kreski i wymieszać; 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 1 μ g rtęci. Roztwór należy przygotować bezpośrednio przed wykonaniem oznaczania;
- 3) tlen sprężony o czystości 99,99 %.

4.2.3. Aparatura i przyrządy

- 1) spektrofotometr absorpcji atomowej przeznaczony do oznaczania rtęci techniką amalgamacji par rtęci, wyposażony w niskociśnieniową lampę rtęciową, blok kuwet pomiarowych, piec, katalizator, łódeczki do próbek;
- 2) waga analityczna o dokładności ważenia 0,0001g;
- 3) pipety automatyczne o pojemności 50 i 100 μ l

Wymagania dotyczące poziomu zanieczyszczeń w nieorganicznych nawozach makroskładnikowych wg rozporządzenia [1] dotyczą ośmiu pierwiastków takich jak: Cd, As, Pb, Ni, Hg, Cr(VI) oraz Zn i Cu, w przypadku gdy nie zostały one dodane w sposób zamierzony, aby skorygować braki tych składników pokarmowych w glebie.

Limity występowania zanieczyszczeń wynoszą do 40 mg/kg As, 120 mg/kg Pb, 100 mg/kg Ni oraz 1 mg/kg Hg i 2 mg/kg Cr(VI). W przypadku gdy całkowita zawartość fosforu w nieorganicznym nawozie makroskładnikowym w przeliczeniu na P_2O_5 jest mniejsza niż 5%, to dopuszczalna zawartość Cd wynosi 3 mg/kg P_2O_5 , natomiast jeśli wartość ta jest większa lub równa 5%, to zawartość Cd nie może być wyższa niż 60 mg/kg P_2O_5 [2].

[1]. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r. ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE, Dz.Urz. Unii Europejskiej L 170, 1.

[2]. U. Ryszko, P. Rusek, A. Watros, J. Ostrowski, *Przemysł Chemiczny*, 99 (2020) 1072.

Dopuszczalne zawartości zanieczyszczeń [mg/kg suchej masy]

Kategoria	Cd	Cr(VI)	Hg	Ni	Pb	As nieorganiczny	biuret	Cu	Zn
PFC 1(C)(I): NIEORGANICZNY NAWÓZ MAKROSKŁADNIKOWY	3 ($P_2O_5 < 5\%$) 60 ($P_2O_5 \geq 5\%$)	2	1	100	120	40	12 g/kg	600*	1500*
PFC 1(A) nawóz organiczny	1,5	2	1	50	120	40	Nieob.	300	800
PFC 1(B) nawóz organiczno- mineralny	3 ($P_2O_5 < 5\%$) 60 ($P_2O_5 \geq 5\%$)	2	1	50	120	40	12 g/kg	600*	1500*

* - nie stosuje się gdy zostały dodane w sposób zamierzony w celu skorygowania braku składników pokarmowych w glebie

Nadchlorany (ClO_4^-) 50 mg/kg

2. Nieorganiczne nawozy mikroskładnikowe są udostępniane użytkownikowi końcowemu wyłącznie w postaci opakowanej.
3. W nieorganicznym nawozie mikroskładnikowym zanieczyszczenia nie mogą przekraczać następujących wartości dopuszczalnych:

Zanieczyszczenie	Wartości dopuszczalne zanieczyszczeń wyrażone w mg w odniesieniu do całkowitej zawartości mikroskładnika wyrażonej w kg (w mg/kg całkowitej zawartości mikroskładników, czyli boru (B), kobaltu (Co), miedzi (Cu), żelaza (Fe), manganu (Mn), molibdenu (Mo) i cynku (Zn))
arsen (As)	1 000
kadm (Cd)	200
ołów (Pb)	600
rtęć (Hg)	100
nikiel (Ni)	2 000

Normy zharmonizowane- jeszcze nie są dostępne.

Specyfikacje techniczne – część dostępna jest od kwietnia 2022 r- przykłady:

CEN/TS 17770:2022

Organic and organo-mineral fertilizers - Determination of the total content of specific elements by ICP-AES after digestion by aqua regia

Niniejszy dokument określa metodę oznaczania pierwiastków w nawozach organicznych i roztworach nawozów organiczno-mineralnych przy użyciu spektrometrii emisyjnej z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-AES).

UWAGA Alternatywnie do pomiaru można zastosować spektrometrię mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-MS), jeśli użytkownik udowodni, że metoda daje te same wyniki.

Metoda ta ma zastosowanie do hydrolizatów w wodzie królewskiej przygotowanych zgodnie z CEN/TS 17768 do **oznaczania P, K, Ca, Mg, Na, S, B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn, As, Cd, Cr, Ni, Pb** według ICP-AES. Metodę można wykorzystać do określenia innych elementów, pod warunkiem, że użytkownik zweryfikował możliwość zastosowania.

CEN/TS 17778:2022 Organic and organo-mineral fertilizers - Determination of the **chromium (VI)** content by chromatography

CEN/TS 17754:2022 Inorganic fertilizers - Determination of specific micronutrients

CEN/TS 17703:2022 Plant biostimulants - Determination of chromium(VI)

CEN/TS 17701-2:2022 Plant biostimulants - Determination of specific elements - Part 2: Determination of total content of Cd, Pb, Ni, As, Cr, Cu and Zn

W niniejszym dokumencie określono odniesienia do metod oznaczania zawartości następujących określonych mikroskładników pokarmowych w nawozach nieorganicznych:

- całkowita zawartość boru,
- całkowita zawartość kobaltu,
- całkowita zawartość miedzi i cynku,
- całkowita zawartość żelaza,
- całkowita zawartość manganu,
- całkowita zawartość molibdenu,
- zawartość boru rozpuszczalnego w wodzie,
- zawartość rozpuszczalnego w wodzie kobaltu,
- zawartość miedzi rozpuszczalnej w wodzie,
- zawartość żelaza rozpuszczalnego w wodzie,
- zawartość rozpuszczalnego w wodzie manganu,
- zawartość rozpuszczalnego w wodzie molibdenu,
- zawartość cynku rozpuszczalnego w wodzie,
- suma deklarowanych mikroskładników pokarmowych w wieloskładnikowych nawozach mikroskładnikowych.

Niniejszy dokument ma zastosowanie do produktów nawozowych UE sklasyfikowanych jako PFC 1(C) i PFC 7, o ile mieszanka składa się wyłącznie z produktów nawozowych UE sklasyfikowanych jako PFC 1(C), PFC 2 i PFC 5 zgodnie z Rozporządzeniem (UE) 2019/1009 [2].

CEN/TS 17769:2022 Organic and organo-mineral fertilizers - Determination of the mercury content

Toksykologia metali ciężkich występujących w nawozach

Arsen (As)

Arsen (As) to naturalnie występujący pierwiastek, który występuje na czterech stopniach utlenienia: As(V), As(III), As(0) i As(-III). Źródłem zanieczyszczenia środowiska arsenem są erupcje wulkanów, erozja gleb i działalność antropogeniczna człowieka.

Źródła antropogeniczne obejmują spalanie paliw kopalnych oraz górnictwo i hutnictwo rud metali. Narażenie na arsen następuje poprzez wdychanie, połknięcie, kontakt skórny i drogą pozajelitową. Arsen może powodować wiele negatywnych skutków dla zdrowia ludzkiego. U osób przewlekle narażonych na wysokie stężenia arsenu mogą występować poważne zmiany skórne, a także zwiększone ryzyko występowania nowotworów.

Narażenie na arsen wpływa na narządy takie jak skóra, układy sercowo-naczyniowy, nerkowy, nerwowy, wątrobę, hormonalny i krwiotwórczy.

Niektóre z kluczowych cech charakterystycznych zmian skórnych wywołanych ekspozycją na arsen to melanoza, rogowacenie i pigmentacja.

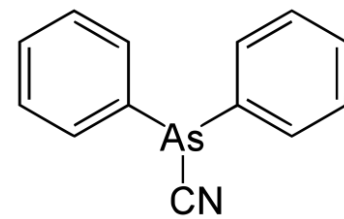
Związki arsenu są rozmieszczone we wszystkich częściach mózgu. Niektóre z powszechnych klinicznie objawów zatrucia arsenem obejmują parestezje, ból i drętwienie podeszwy stóp.

As ma związek z upośledzeniem funkcji płuc powodując ryzyko śmiertelności z powodu niewydolności układu oddechowego. Wdychanie pyłu lub oparów arsenu podczas wydobywania lub mielenia rud często prowadzi do powikłań ze strony układu oddechowego, takich jak przewlekły kaszel, szумы w klatce piersiowej, duszność, krwiotłucie i utrudnione oddychanie. Pracownicy hut są narażeni na choroby układu krążenia, w tym serca i naczyń krwionośnych z powodu ekspozycji na arsen.

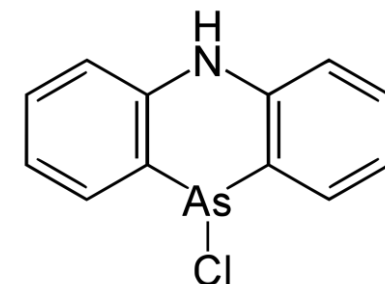
Arsen metaliczny nie jest trujący, toksyczne są jego związki. As(III) jest wielokrotnie bardziej toksyczny od As(V).

Dawniej zatrucia zdarzały się przy produkcji specjalnych gatunków szkła, produkcji barwników, śrutu myśliwskiego czy produkcji środków ochrony roślin. Źródłem zatruć As mogły być stare tapety, do produkcji których używano farb zawierających arsen. Arszenik był szeroko stosowany jako środek owadobójczy oraz do walki ze szkodnikami.

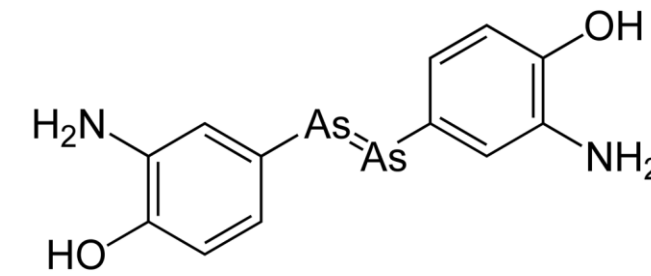
Bojowe środki trujące



Difenylcyanoarsyna



Adamsyt
(3900 ton)



Salwarsan- pierwszy syntetyczny środek bakteriobójczy stosowanym w pierwszej połowie XX w. w leczeniu kiły

Szacuje się, iż w Morzu Bałtyckim zalega od 6 000 do 13 000 ton BŚT. Stopień zaawansowania korozji pocisków artyleryjskich wynosi obecnie około 80%.

Podobne do arsenu właściwości toksyczne wykazuje antymon.

2.2 Elementy oznakowania

Oznakowanie zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Piktogram



Hasło ostrzegawcze

Niebezpieczeństwo

Zwrot(-y) określający/-e rodzaj zagrożenia

H300

Połknięcie grozi śmiercią.

H314

Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.

H350

Może powodować raka.

H410

Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Zwrot(-y) określający/-e środki ostrożności

P260

Nie wdychać pyłu lub mgły.

P273

Unikać uwolnienia do środowiska.

P280

Stosować rękawice ochronne/ odzież ochronną/ ochronę oczu/ ochronę twarzy/ ochronę słuchu.

P303 + P361 + P353

W PRZYPADKU KONTAKTU ZE SKÓRĄ (lub z włosami): Natychmiast zdjąć całą zanieczyszczoną odzież. Spłukać skórę pod strumieniem wody.

P304 + P340 + P310

W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO DRÓG ODDECHOWYCH: wyprowadzić lub wynieść poszkodowanego na świeże powietrze i zapewnić mu warunki do swobodnego oddychania. Natychmiast skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ/ lekarzem.

P305 + P351 + P338

W PRZYPADKU DOSTANIA SIĘ DO OCZU: Ostrożnie płukać wodą przez kilka minut. Wyjąć soczewki kontaktowe, jeżeli są i można je łatwo usunąć. Nadal płukać.

SEKCJA 3: Skład/informacja o składnikach

3.1 Substancje

Synonimy

: Arsenous acid
Arsenic trioxide

Wzór chemiczny

: As₂O₃

Masa cząsteczkowa

: 197,84 g/mol

Nr CAS

: 1327-53-3

Nr WE

: 215-481-4

Numer indeksowy

: 033-003-00-0

Składniki	Klasyfikacja	Stężenie
Tritylenek arsenu Znajduje się na kandydackiej liście Substancji Wzbudzających Szczególnie Duże Obawy (SVHC) zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1907/2006 (REACH)		
Nr CAS	1327-53-3	<= 100 %
Nr WE	215-481-4	
Numer indeksowy	033-003-00-0	
		Acute Tox. 2; Skin Corr. 1B; Eye Dam. 1; Carc. 1A; Aquatic Chronic 1; H300, H314, H318, H350, H410 Współczynnik M - Aquatic Acute: 10

Pełny tekst zwrotów H przytoczonych w tej Sekcji znajduje się w Sekcji 16.

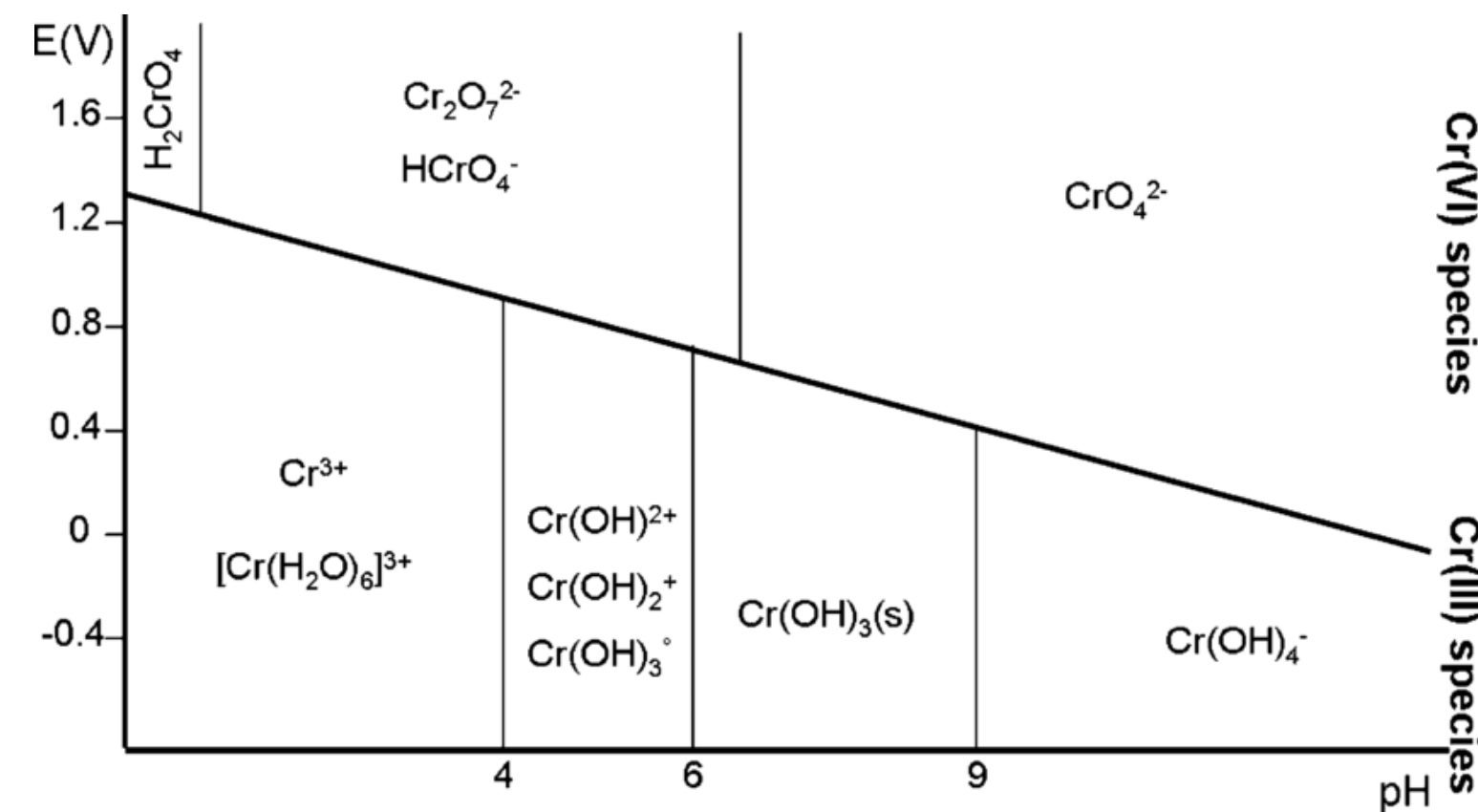
LD50 Doustnie - Szczur - 14,6 mg/kg
Dawka śmiertelna dla człowieka: ok.0,1 g

Chrom (Cr)

Chrom (Cr) jest naturalnie występującym pierwiastkiem obecnym w skorupie ziemskiej. Chrom występuje w wielu minerałach, ale jedyną rudą eksploatowaną komercyjnie jest chromit. Stopinie utlenienia Cr wahają się od Cr(II) do Cr(VI). Chrom może przedostać się do środowiska z działalności przemysłowej, np. obróbka metali, spawanie przemysłowe, hutnictwo, produkcja materiałów ogniotrwałych, garbowanie skóry, produkcja chromianów, pigmentów, przetwórstwo drewna, przemysł chemiczny. Badania pracowników narażonych zawodowo na chromiany(VI) wskazują, że chrom(VI) zwiększa ryzyko występowania nowotworów układu oddechowego. Sole Cr(III) w przeciwieństwie do chromianów(VI) nie wykazują działania rakotwórczego. Wyniki innych badań sugerują, że tkanki roślinne są w stanie przekształcić potencjalnie toksyczny Cr(VI) w nietoksyczny Cr(III).

Pikolinian chromu(III)

Suplement diety



Dichromian(VI) potasu
 $K_2Cr_2O_7$

Carc. 1B

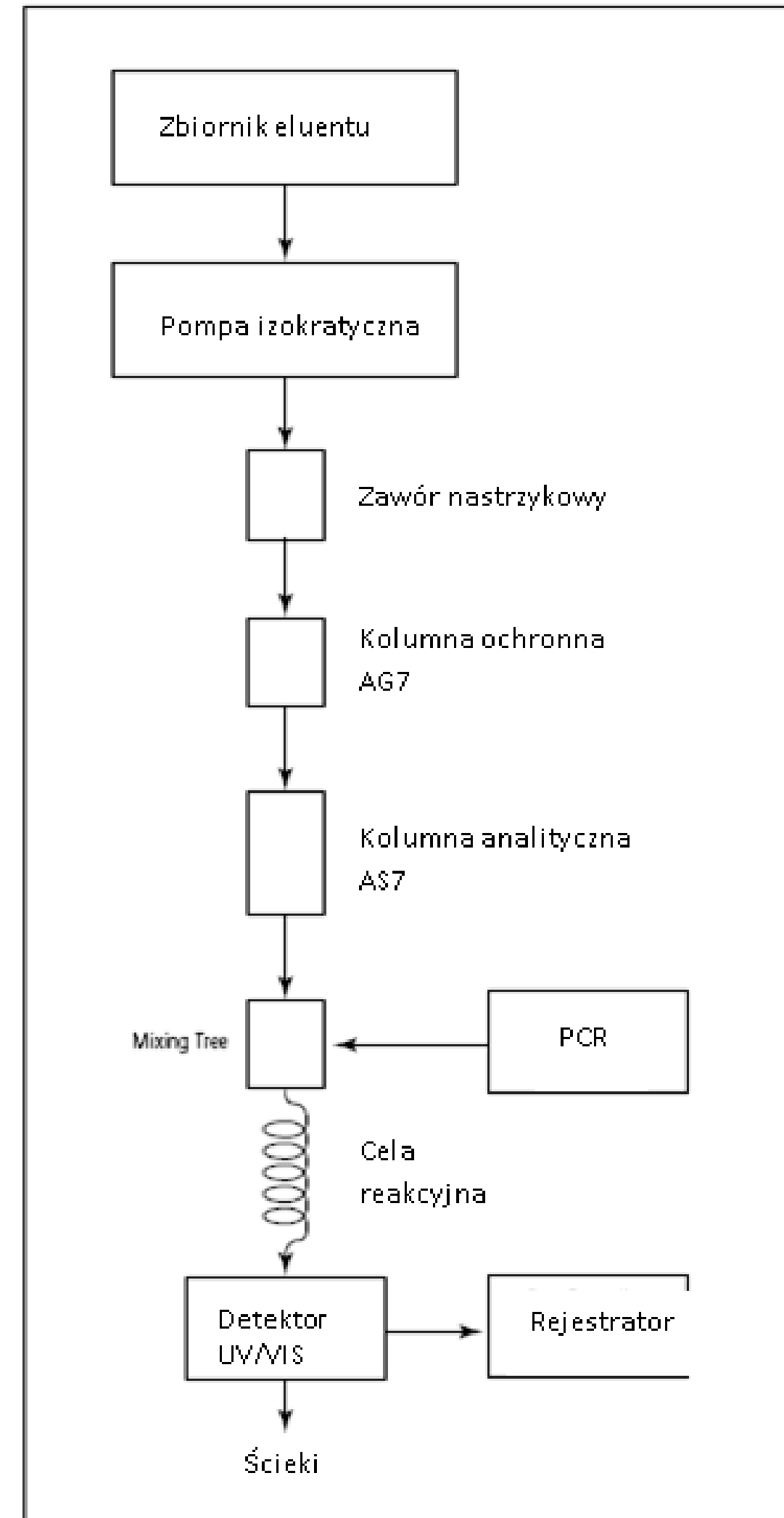
Muta. 1B

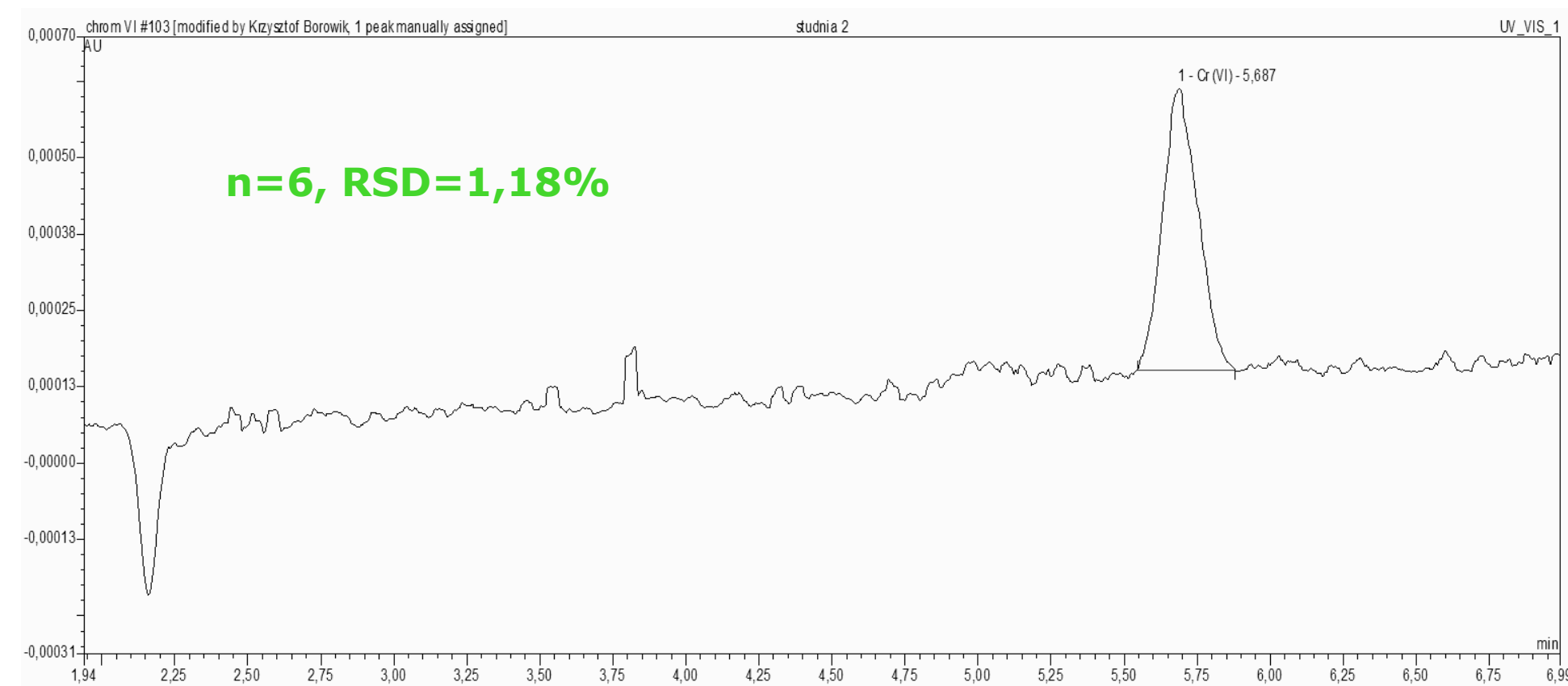
Repr. 1B



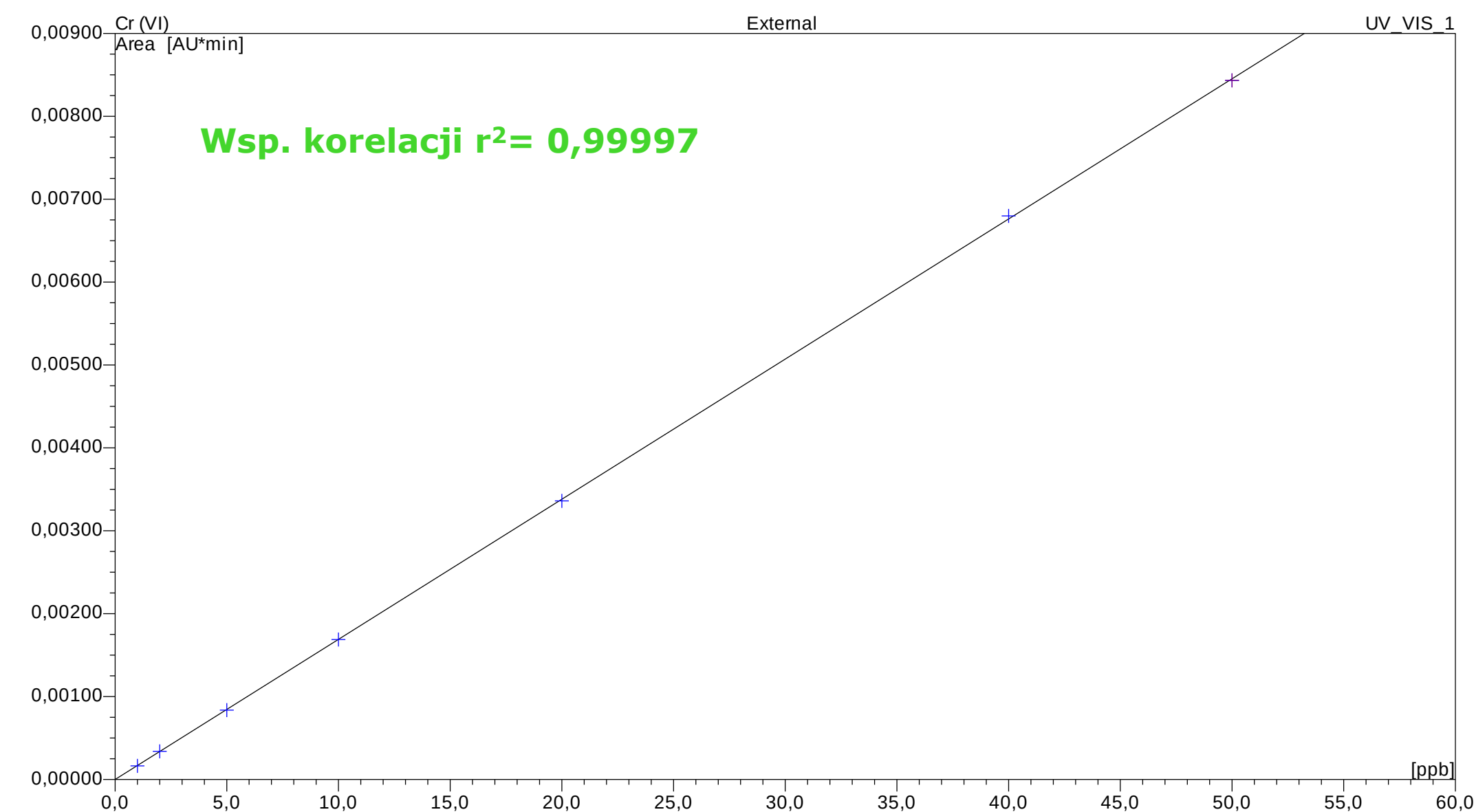
Parametry pracy chromatografu

Kolumna ochronna	Dionex AG 7 (4 x 55mm)
Kolumna analityczna	Dionex AS 7 (4 x 250mm)
Eluent	250 mM/l siarczan amonowy – 100 mM/l wodorotlenek amonowy
Natężenie przepływu eluentu	1,0 ml/min
Ciśnienie zwrotne	1300 psi
Standardowa objętość nastrzyku	50 µl
Temperatura pracy kolumny	30 °C
Reagent postkolumnowy (PCR)	2mM difenylokarbazyd, 10% metanol, 1N kwas siarkowy (VI).
Natężenie przepływu PCR	0,5ml/min
Detekcja	VIS 530nm





Chromatogram wody ze studni w okolicach miejscowości Żyrzyn. Oznaczone stężenie Cr(VI) wynosiło 0,33µg/dm³.



Rtęć (Hg)

Rtęć metaliczna nie jest trująca, trujące są natomiast jej opary i sole, które są silnymi truciznami protoplazmatycznymi. Zatrucia rtęcią następują głównie w wyniku narażenia zawodowego, przy otrzymywaniu rtęci z cynobru, przy amalgamacji złota z piasków i skał złotonośnych. Kiedyś powszechnie wykorzystywana w termometrach i barometrach rtęciowych, obecnie wycofywana z użycia.

Toksyczność ostra zależy od rozpuszczalności, a więc i przyswajalności:

HgCl_2 - „sublimat” $\text{LD}_{\text{człowiek}}$ 0,18-0,5g

Hg_2Cl_2 – „kalomel” $\text{LD}_{\text{człowiek}}$ 2 - 3g

Zatrucia ostre: uszkodzenia narządów: układ pokarmowy, wątroba, nerki, serce, gruczoły łojowe i potowe, ślinianki.

Zatrucia przewlekłe parami rtęci powodują uszkodzenia ośrodkowego układu nerwowego.

Opary rtęci po wchłonięciu przez płuca do organizmu są metabolizowane do związków metylortęciowych, które są około 1000x bardziej toksyczne od nieorganicznych soli rtęci.

Sole metylortęci i dimetylortęć mają duże powinowactwo do tłuszczów, kumulują się w łańcuch pokarmowymi, nagromadzają się w zwłaszcza w mózgu, powodując jego trwałe uszkodzenie- zgromadzona w mózgu rtęć nie jest z niego wydalana.

Tuńczyk- 0,1-0,8 mg Hg/kg

Objawy zatrucia metylortęcią:

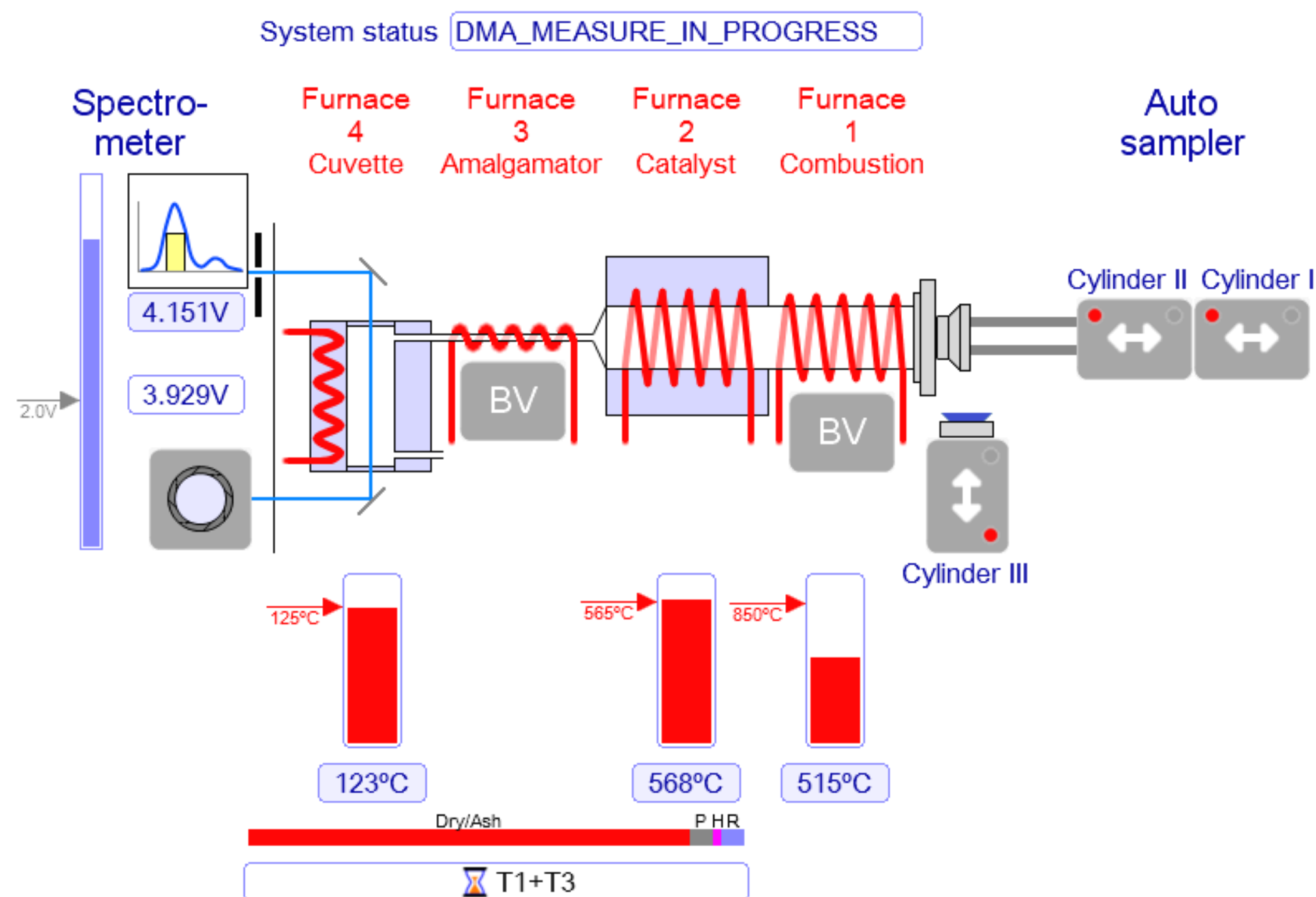
- Ślepotą
- Porażenie mózgowe (problemy z poruszaniem się i koordynacją oraz inne powikłania)
- Głuchota
- Problemy ze wzrostem
- Upośledzone funkcjonowanie psychiczne
- Zaburzenia czynności płuc
- Mała głowa (mikrocefalia)

Wg zaleceń Agencja Ochrony Środowiska – agencji Federalnej Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (EPA) maksymalna bezpieczna dzienna dawka rtęci w żywności nie powinna przekraczać 0,045µg/kg masy ciała, tj. 0,0036 mg. EPA zaleca, aby kobiety w ciąży lub mogące zajść w ciążę oraz matki karmiące unikały ryb, które mogą zawierać niebezpieczne poziomy metylortęci. Obejmuje to miecznika, makrelę królewską i rekina.

Minamata

1,784 ofiar śmiertelnych

Oznaczanie rtęci techniką CVAAS



1. Metoda ta polega na termicznej dekompozycji związków rtęci w atmosferze tlenu, amalgamacji i pomiarze absorbancji przy długości fali 253,65 nm. Źródłem promieniowania jest niskociśnieniowa lampa rtęciowa, natomiast wbudowany autosampler umożliwia automatyczną, bezobsługową analizę serii próbek.
2. Technika ta jest selektywna w stosunku do oznaczanej rtęci ponieważ reakcja tworzenia amalgamatu jest selektywna dla rtęci oraz absorpcja promieniowania następuje przy charakterystycznej dla rtęci długości fali.
3. Analizator umożliwia bezpośredni pomiar rtęci bez potrzeby mineralizacji z użyciem kwasów, co oznacza większe bezpieczeństwo pracy i mniejsze narażenie na niebezpieczne odczynniki oraz krótszy czas wykonania analizy.

Analizator rtęci DMA-80 evo, Milestone

Wyniki

Powtarzalność

Nazwa próbki	Zawartość rtęci [$\mu\text{g/kg}$] s.m.			
	Średnia n=3	U = 23%	SD	CV [%]
Obornik bydlęcy granulowany	7,93	1,82	0,38	4,77
Obornik kurzy granulowany	<0,007	-	-	-
Nawóz organiczny NPK 5-3-3	<0,007	-	-	-
Nawóz organiczno-mineralny stały A	313	72	4	1,36
Nawóz organiczny stały, B	97,1	22,3	3,4	3,46
Kompost granulowany	89,3	20,5	3,3	3,70
Obornik przetworzony granulowany koński	17,7	4,1	0,8	4,48
Obornik owczy, A	40,6	9,3	0,7	1,62
Obornik przetworzony koński granulowany	10,2	2,4	0,5	5,01
Obornik owczy, B	30,2	6,9	0,3	1,01

Powtarzalność próbek rzeczywistych, %: $1,01 \div 5,01$ (średnio 3,39)

Kadm

Kadm jest przenoszony z gleby do roślin - aby następnie zostać wprowadzonym do łańcucha żywieniowego i paszowego. Stosowanie nawozów fosforowych odpowiada za około 60 % kadmu wprowadzanego do gleb w Europie. Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności ustalił dopuszczalny tygodniowy poziom spożycia (TWI) dla kadmu na poziomie 2,5 µg na kg masy ciała. Wegetarianie prawdopodobnie przekroczą TWI, przy szacowanym średnim tygodniowym spożyciu do 5,4 µg/kg. Spożycie żywności produkowanej na obszarach o wysokim stężeniu kadmu w glebie może potencjalnie prowadzić do jeszcze wyższych poziomów. Ponadto istnieją obawy dotyczące większego narażenia dzieci, które spożywają większe ilości żywności w stosunku do ich masy ciała.



Acute Tox. 4, H302
Acute Tox. 4, H312
Acute Tox. 4, H332
Muta. 1B, H340
Carc. 1B, H350
STOT RE 1, H372
Aquatic Acute 1, H400
Aquatic Chronic 1, H41

Negatywne skutki Cd na zdrowie człowieka po raz pierwszy zaobserwowano u rolników uprawiających ryż w Japonii w połowie lat pięćdziesiątych. Po dziesięcioleciach konsumowania własnego ryżu nawadnianego wodami z kopalni Cd i Zn, mieszkańcy ulegali zatruciu Cd (choroba itai-itai). Choroba powodowała zmięknienie kości i niewydolność nerek. Podobną chorobę nerek Cd stwierdzono w innych obszarach Azji w populacjach spożywających ryż uprawiany na skażonej glebie, ale udokumentowane przypadki choroby wywołanej przez Cd występują rzadko.

Z badań na ludziach i zwierzętach wynika, że zwiększona ilość Zn w diecie hamuje wchłanianie Cd, podczas gdy łagodny niedobór żelaza zwiększa wchłanianie.



https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/0e/Cadmium_sulfide.jpg



https://www.wikiwand.com/pl/Selenek_kadmu

Ołów

jest metalem ciężkim, szeroko rozpowszechnionym naturalnie w przyrodzie i często używanym przez człowieka w przemyśle w produkcji farb, kabli, akumulatorów, baterii, puszek, amunicji, osłon przed promieniowaniem przenikliwym.

Znaczna część ołowiu używanego na świecie pochodzi z recyklingu. Ołów odkłada się w mózgu, płucach, nerkach, wątrobie, poważnie uszkadzając te narządy. Ponadto odkłada się w kościach, zębach, dziąsłach (tworząc charakterystyczne, ciemne linie), skórze (powodując niezdrowo wyglądające, żółtawosine zabarwienie) oraz we włosach.

Wśród metali niezbędnych dla organizmu, ołów wchodzi w interakcje z wapniem, żelazem i cynkiem. Wysokie stężenia wapnia i żelaza mogą zapewniać pewną ochronę przed zatruciem ołowiem, natomiast niskie ich stężenia zwiększają podatność na działanie toksyczne.

W UE do środowiska trafia rocznie blisko 100 000 ton ołowiu pochodzących m.in. z zawodów strzeleckich i polowań.



Nikiel

Zarówno nikiel sproszkowany jak i jego tlenek są klasyfikowane jako substancje niebezpieczne. Jest on substancją rakotwórczą kategorii 1A. Pył niklu jest szczególnie szkodliwy, jeżeli przedostanie się do układu oddechowego człowieka. Może powodować uczulenie w kontakcie ze skórą oraz egzemy. Fizjologiczna zawartość niklu w organizmie człowieka wynosi poniżej 30 mg. Dzielne wchłanianie niklu przez człowieka z przewodu pokarmowego waha się w granicach 0,2-0,3 mg. Przy diecie bogatej w kakao, orzechy oraz rośliny motylkowe, dawka spożytego Ni może wynosić 0,9 mg/dobę. Dużo Ni występuje w przyprawach (papryka 1550 ppm, pieprz 2000 ppm, goździki 3200 ppm). Półokres przebywania niklu w organizmie wynosi 11-39 h. Połowa przyswojonego drogą pokarmową niklu ulega wydaleniu poprzez nerki w czasie 17-48 h. Zatrucia ostre niklem lub jego związkami zdarzają się rzadko.



Sekcja	Klasa zagrożenia	Katego- ria	Klasa i kategoria zagrożenia	Zwrot wska- zujący ro- dzaj zagro- żenia
3.4S	Działanie uczulające na skórę	1	Skin Sens. 1	H317
3.6	Rakotwórczość	1A	Carc. 1A	H350i
3.9	Działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie powtarzane	1	STOT RE 1	H372
4.1C	Stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego - za- grożenie przewlekłe	4	Aquatic Chronic 4	H413

Nikiel odgrywa istotną rolę w biologii mikroorganizmów i roślin, która jednak nie była odkryta aż do lat 70 XX w. W rzeczywistości enzym uczestniczący w hydrolizie mocznika- ureaza zawiera nikiel. Hydrogenaza Fe-Ni zawiera nikiel w połączeniach klasterowych żelazo-siarka. Bakterie metanogeniczne wykorzystują koenzym niklu z tetrapirolem. Nikiel jest obecny w reduktazie metylowej koenzymu M. Jeden z enzymów dehydrogenazy tlenku węgla (II) zawiera klaster Fe-Ni-S. Inne enzymy zawierające nikiel to dysmutaza nadtlenkowa i glioksalaza. Obecnie znana jest nowa klasa metaloenzymów, w tym jest siedem zawierających nikiel: ureaza, CO-dehydrogenaza, reduktaza metylowa koenzymu M, Ni-nadtlenek dysmutazy, glioksalaza, cis-trans izomeraza i hydrogenaza. W układach biologicznych nikiel tworzy połączenia z trifosforanem adenozy, aminokwasami, peptydami, białkami i kwasem dezoksyrybonukleinowym.

Tal

Obecnie tal znajduje zastosowanie w przemyśle półprzewodnikowym i optycznym. Siarczan talu nie ma smaku ani zapachu, stąd stał się trucizną znaną z powieści kryminalnych. Z tego też powodu dawniej był używany jako trutka na szczury. Do dziś tal stosuje się w niektórych krajach jako rodentocydy i insektycydy. W Afryce tal był używany jako pestycyd, co prowadziło do skażenia żywności. Znane były także przypadki skażenia talem chińskich leków ziołowych. Zatrucie następuje przez skumulowane spożycie, przez skórę i drogi oddechowe.

Toksyczność talu jest zbliżona do rtęci, przy czym ze względu na chemiczne podobieństwo Tl do potasu, tal tworzy związki łatwo rozpuszczalne i z łatwością rozprzestrzenia się po organizmie.



Tkanki o wysokim stężeniu potasu gromadzą również duże stężenia talu. Powoduje to wczesną stymulację, a następnie zahamowanie procesów zależnych od potasu. Chroniczna ekspozycja skutkuje kontynuacją powyższego, jednak objawy neurologiczne utrzymują się nawet przy spadku poziomu talu we krwi. Uszkodzenia neurologiczne mogą się utrzymywać, jeśli terapia detoksykacyjna zostanie opóźniona. Pacjenci mogą mieć oznaki i objawy neuropatii obwodowej nawet do sześciu lat po zatruciu talem. Metal ten znajduje się na liście priorytetowych zanieczyszczeń toksycznych US EPA. Maksymalny poziom zanieczyszczenia wody pitnej określono na 2 µg/l. Oszacowano, że średnie dzienne spożycie Tl na świecie wynosi 2 µg/dzień/osobę. Przyjmuje się, że rośliny są bezpieczne do spożycia przez ludzi, jeśli zawierają mniej niż 0,3 mg Tl/kg rośliny w przeliczeniu na suchą masę.

Fitogórnictwo złota – kapusta sitowata jest hiperakumulatorem złota, w sprzyjających warunkach akumulacja tego pierwiastka osiąga 10 g na tonę s. m., Tl- 3,83 g/t.



Brassica juncea

Uran

Uran to metal ciężki o toksyczności zbliżonej do ołowiu. Narażenie zdrowia może nastąpić w wyniku wdychania, połknięcia, kontakt ze skórą i oczami. Rozpuszczalne związki uranu, takie jak azotan uranylu, są toksyczne dla nerek. Uran jest radioaktywnym emiterym alfa. Duże ilości wzbogaconego uranu mogą stanowić zagrożenie promieniowaniem gamma. Promieniowanie może uszkodzić skórę, płuca, szpik kostny lub układ limfatyczny. Ponieważ uran rozpada się w wyniku emisji cząstek alfa, zewnętrzna ekspozycja nie stanowi istotnego zagrożenie dla zdrowia, jednak połknięcie lub wdychanie może spowodować szkody z powodu toksyczności metalu lub rozpadu radioaktywnego.

Uran może być wydzielany przy produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. Przy szacunkowych światowych zasobach fosforytów na poziomie 18 000 mln ton oraz około 400 instalacjach przemysłowych szacowana ilość U_3O_8 szacowana jest na 13000 ton rocznie.



U $d = 19,05 \text{ g/cm}^3$

Pb $d = 11,34 \text{ g/cm}^3$

Właściwości naturalnych izotopów uranu

	U-234	U-235	U-238
Okres połowicznego rozpadu	244,500 lat	$703.8 \cdot 10^6$ lat	$4.468 \cdot 10^9$ lat
Aktywność właściwa	231.3 MBq/g	80,011 Bq/g	12,445 Bq/g

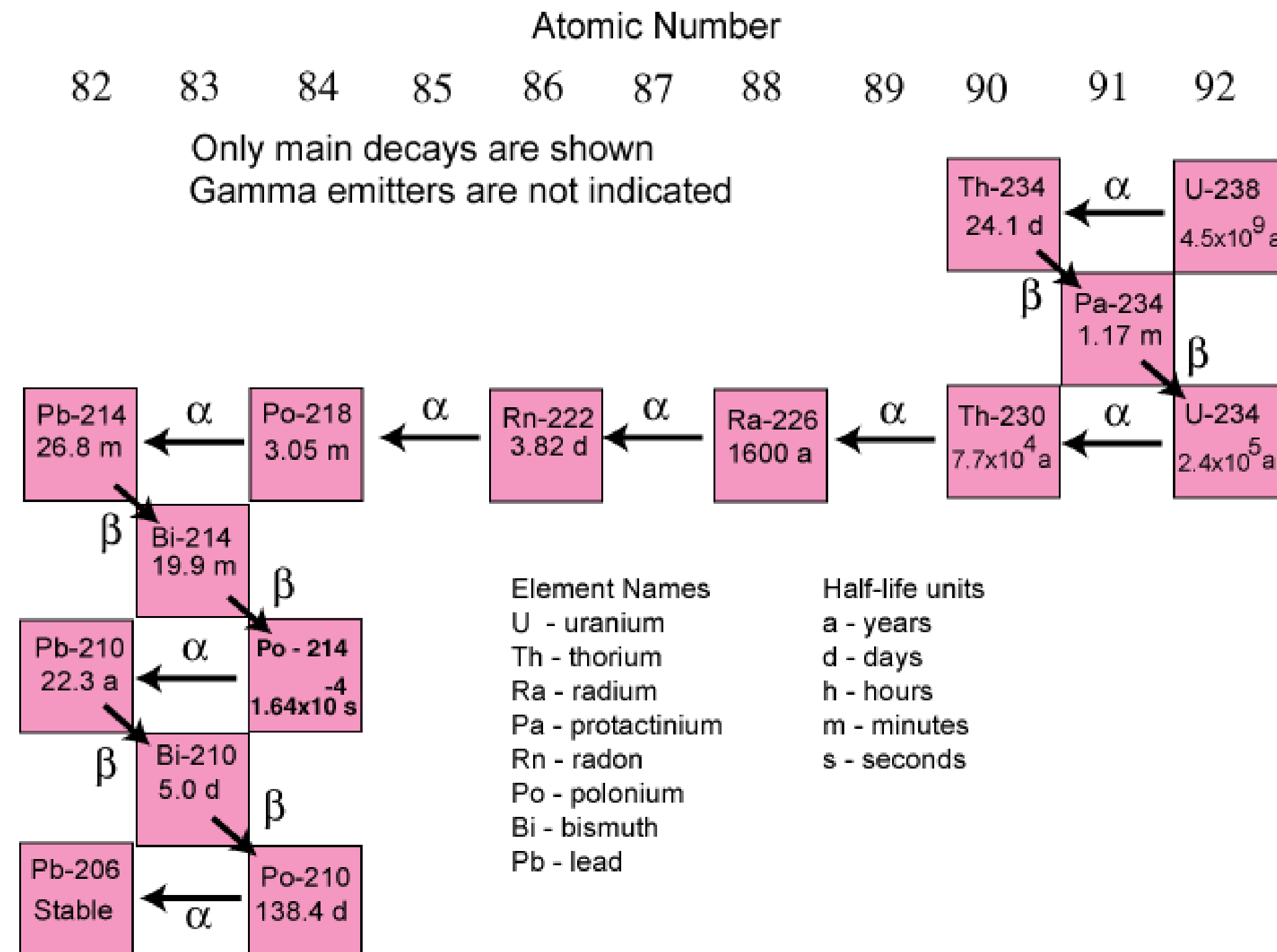
Skład izotopowy uranu naturalnego

	U-234	U-235	U-238	Całk.
atom %	0.0054%	0.72%	99.275%	100%
wagowy %	0.0053%	0.711%	99.284%	100%
aktywność %	48.9%	2.2%	48.9%	100%
aktywność w 1 g U_{nat}	12,356 Bq	568 Bq	12,3 Bq	25,280 Bq

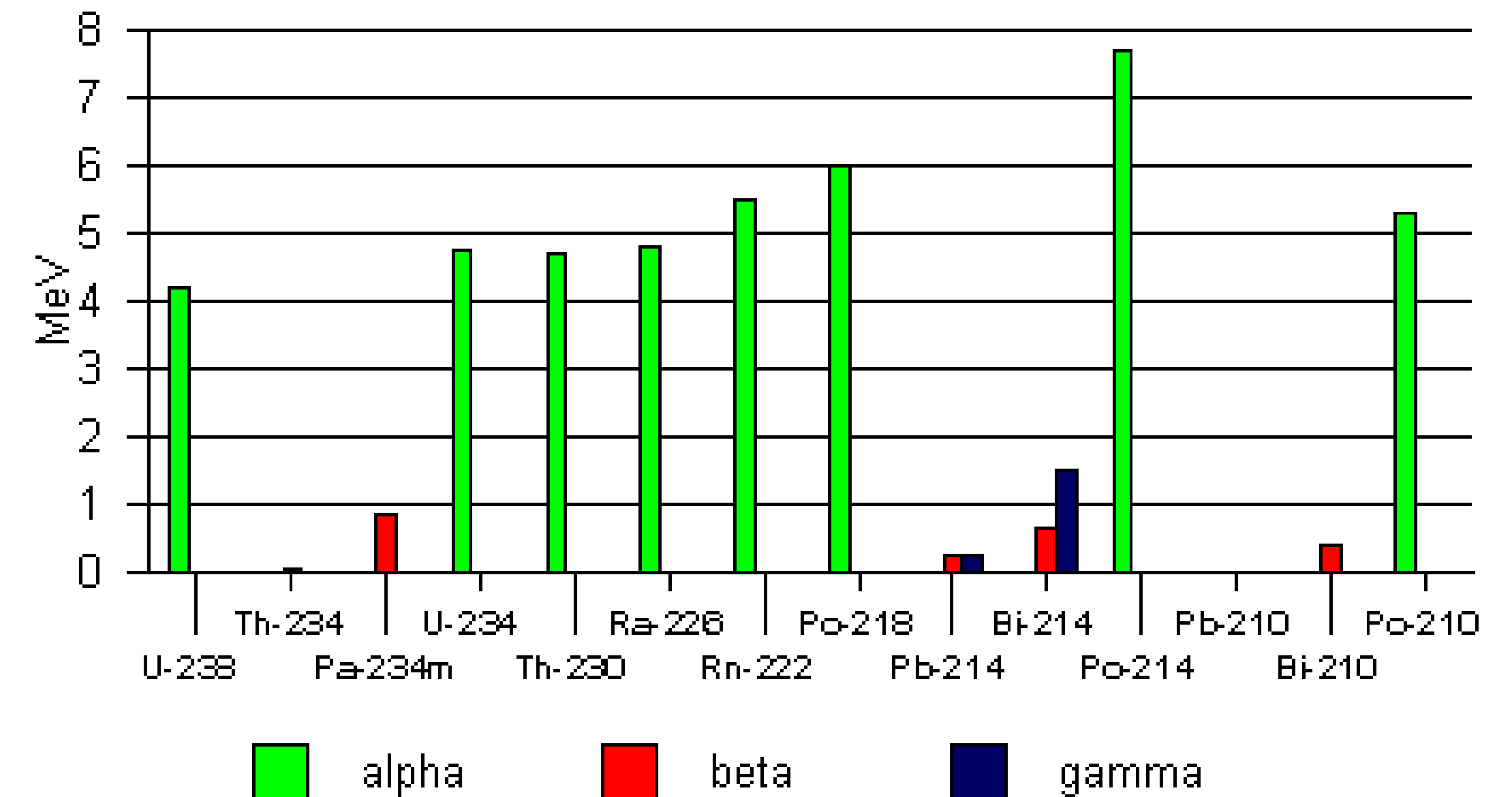
Skład izotopowy uranu zubożonego

	U-234	U-235	U-238	Total
wagowy %	0.0008976%	0.2%	99.799%	100%
aktywność %	14.2%	1.1%	84.7%	100%
aktywność w 1 g U_{dep}	2,076 Bq	160 Bq	12,420 Bq	14,656 Bq

The Uranium-238 Decay Chain



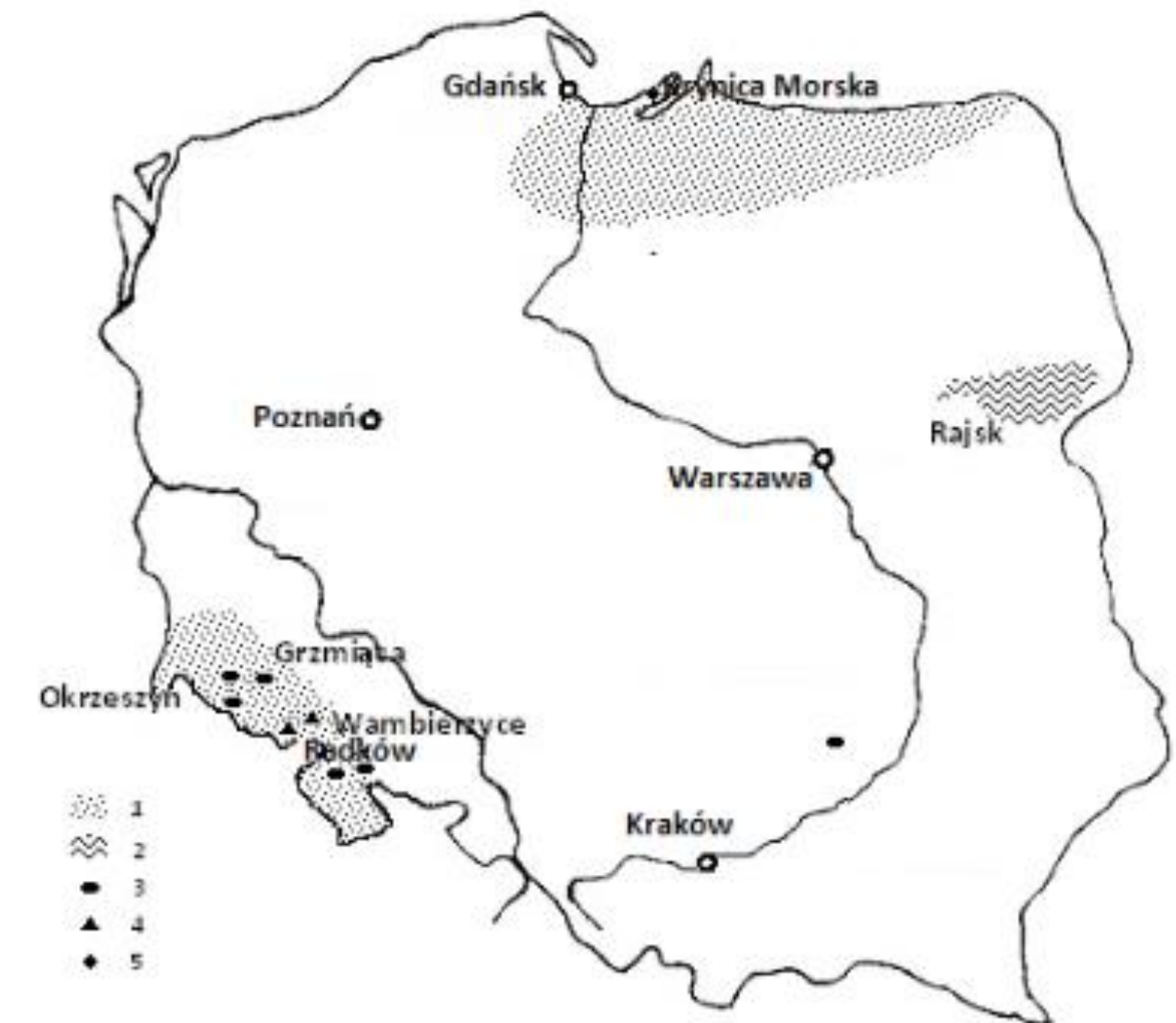
Average decay energies: U-238 series



Zasoby uranu w Polsce

Rejon	Zasoby rozpoznane U _{nat} [ton]	Zasoby prognozowane i spekulatywne U _{nat} [ton]	Zawartość uranu w złożu [%]	Rodzaj depozytu
Rajsk (Obniżenie Podlaskie)	5 320	-	0,025	łupki czarne
Okrzeszyn (Sudety)	937,6	-	0,05-0,11	bogaty w U węgiel kamienny
Grzmiąca (Sudety)	792	-	0,05	piaskowce
Wambierzyce (Sudety)	217,5	-	0,0236	łupki czarne
Synekliza perybaltycka	?	20 000	do 1,5	piaskowce
Ogółem	7 267,1 tU 53 lat pracy EJ 1000 MW	20 000 tU 146 lat pracy EJ 1000MW	-	-

*EJ – elektrownia jądrowa



Obszary występowania uranu w Polsce: 1-wyczerpane złoża uranu, 2-pokłady ubogich rud uranu 3-rejony występowania łupków dioctyonemowych zawierających uran 4-piaskowce triasowe zawierające uran, 5-perspektywiczne zasoby uranu

Zawartość uranu w fosforach oraz w wytwarzanym z nich kwasie fosforowym

Pochodzenie fosforytu	Stężenie U w fosforycie [ppm]	Stężenie U w kwasie fosforowym [ppm]
Maroko	113	210
Tunezja	38	125

Składowisko fosfogipsu w Wiślince- Gdańskie
Zakłady Nawozów Fosforowych- 28g U/t.

Bor

Od 1 grudnia 2010 roku związki boru są klasyfikowane jako szkodliwe dla rozrodczości zwierząt i zaliczone do kategorii 1B. Kwas borowy jest zgodnie z rozporządzeniem REACH także „substancją wzbudzającą szczególnie duże obawy”, oznaczaną jako SVHC. Toksyczność ostra kwasu borowego oraz boranów jest zbliżona do soli kuchennej ($LD50_{\text{orl rat}} 2660 \text{ mg/kg}$ dla H_3BO_3). Dolną granicę stężenia klasyfikującą borany sodu do grupy substancji niebezpiecznych (Repr.1B, H360FD) określono na $\geq (4,5 - 8,5)\%$, w zależności od stopnia ich hydratacji.

Znane z literatury przykłady negatywnego oddziaływania związków boru na rozrodczość zwierząt oparte są na badaniach, w których grupy kontrolne zwierząt otrzymywały związki boru drogą pokarmową w dawkach od kilkunastu do kilkudziesięciu mg/kg/d w czasie od kilku do kilkunastu tygodni. Należy oszacować, że podobne efekty w przypadku człowieka wystąpiłyby przy codziennej konsumpcji co najmniej kilkuset mg B/d , co odpowiadałoby około łyżeczce dziennie borkasu.

Klasyfikacja substancji lub mieszaniny

Działanie szkodliwe na rozrodczość, kategoria zagrożenia 1B (Repr. 1B).

Może działać szkodliwie na płodność. Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki. (H360FD)

Poważne uszkodzenie oczu/działanie drażniące na oczy, kategoria zagrożenia (Eye Irrit. 2).

Działa drażniąco na oczy (H319).

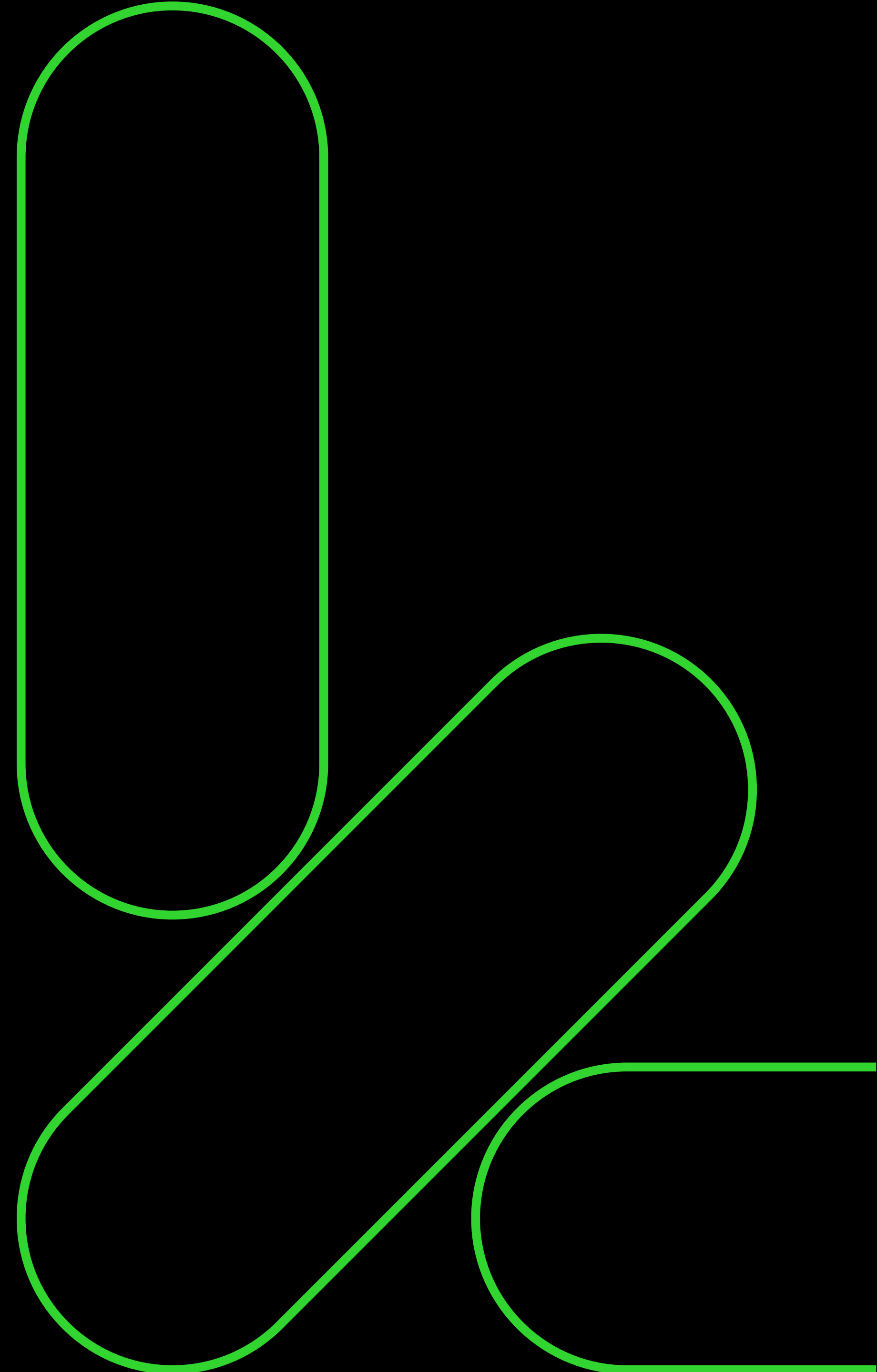
Nawóz z borem

Nazwa substancji	Nr CAS Nr WE	Uł. masowy [%]	Klasy zagrożenia i kody kategorii	Kody zwrotów wskazujących rodzaj zagrożenia
Kwas borowy H_3BO_3 * Numer rejestracji właściwej REACH: 01-2119486683-25-xxxx	CAS: 10043-35-3 WE: 233-139-2	25-35	Repr. 1B	H360FD
Pentahydrat tetraboranu disodu;** $Na_2B_4O_7$ Numer rejestracji właściwej REACH: 01-2119490790-32- xxxx	CAS: 12179-04-3 WE: 215-540-4	20-30	Repr. 1B Eye Irrit. 2	H360FD H319

*Kwas borowy jest substancją SVHC (substance of very high concern) i znajduje się na liście kandydackiej substancji do autoryzacji (rekomendacja do wpisania na listę załącznika XIV) Wyznaczono stężenia graniczne: Repr. 1B; H360FD: $C \geq 5,5$ %.

** Pentahydrat tetraboranu disodu jest substancją SVHC (substance of very high concern) i znajduje się na liście kandydackiej substancji do uzyskania zezwolenia. Wyznaczono stężenia graniczne: Repr. 1B; H360FD: $C \geq 6,5$ %.

Poziomy zawartości metali ciężkich w nawozach



Źródła pierwiastków toksycznych w nawozach;

Kopaliny: fosforyty, magnezyt.

Surowce uboczne i odpadowe- popioły z biomasy i z osadów ściekowych

Nawozy azotowe praktycznie nie zawierają zanieczyszczeń metalami ciężkimi.

Dotychczasowe Rozporządzenie WE 2003/2003 (WE) NR 2003/2003

PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY z dnia 13 października 2003 r. „w sprawie nawozów” nie regulowało dopuszczalnych poziomów metali ciężkich.

Table 24.1 Trace elements in selected inorganic fertilizers and limes.

Fertilizers	Superphosphate fertilizer			NP 12-61	Urea fertilizer		Urea		Copper sulfate	Iron sulfate	Potash 0-0-60
References	[18]	[19]	[20]	[21]	[18]	[19]	[20]	[21]		[18]	[20]
As	—	0.0012	8	1.2	—	0.0013	<1	<0.5	—	—	<1
Cd	2.22	2.59	3.1	0.6	0.01	2.67	<0.1	<0.3	0.21	0.03	<0.1
Co	4.50	—	2.7	<1	0.05	—	<0.1	<1	0.06	1.35	<0.1
Cu	12.5	7.80	10.0	<1	0.40	3.49	1.0	<1	255×10^3	0.30	1.0
Cr	—	—	33	10	—	—	<1	<5	—	—	1.0
Hg	—	—	0.04	—	—	—	<0.01	—	—	—	<0.01
Ni	ND	5.26	11	2	ND	5.87	<1	<1	0.60	0.50	<1
Pb	ND	6.65	9.9	<3	ND	7.46	0.3	<3	11.0	10.0	0.4
V	—	1.92	43	3	—	1.53	<1	<2	—	—	1.0
Zn	50	15.81	77	6	ND	3.90	7.0	8	21.4	13.3	6.0
Fe	ND	—	—	200	ND	—	—	200	ND	201×10^3	—
Mn	ND	—	—	63	ND	—	—	2	ND	220	—
Mo	—	—	4.4	<1	—	—	<0.1	<1	—	—	0.2
Se	—	—	3	<3	—	—	1	<3	—	—	2
Sn	—	—	0.4	—	—	—	<0.1	—	—	—	<0.1
Sb	—	—	1.7	—	—	—	<0.1	<0.1	—	—	<0.1
Tl	—	—	0.4	—	—	—	<0.1	—	—	—	<0.1
U	—	—	60.5	8.5	—	—	0.3	<0.5	—	—	1.1
Th	—	—	—	<0.2	—	—	—	<0.2	—	—	—

Fertilizers	Calcium nitrate		Ammonium nitrate		Potassium nitrate	Lime (Mg = 12.1%, Ca = 21.4%)	Lime (Mg = 49%, Ca = 32%)	"Pelleted" limestone	Dolomite lime (Mg = 8.5%, Ca = 25%)	Dolomite lime (Mg = 10%, Ca = 22%)
References	[20]	[21]	[20]	[21]			[20]			[22]
As	<1	1	<1	1.1	<1	<1	<1	3	2	1.2
Cd	<0.1	<0.3	<0.1	<0.3	<0.1	0.1	<0.1	0.1	1.1	0.02
Co	0.2	<1	<0.1	<1	<0.1	0.9	5.5	1.6	2.4	—
Cu	1.0	<1	12.0	<1	1.0	1.0	8.0	2.0	3.0	—
Cr	<1	<5	<1	<5	5.0	2.0	15	7.0	12.0	—
Hg	0.03	—	<0.01	—	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	—
Ni	3.0	<1	<1	<1	3.0	5.0	17	7.0	8.0	—
Pb	0.3	5	0.2	<3	1.5	1.3	3.7	1.8	130	0.29
V	<1	<2	<1	<2	<1	3.0	20	9.0	15	—
Zn	2.0	3	5.0	4	1.0	12.0	9.0	6.0	253	0.7
Fe	—	200	—	300	—	—	—	—	—	516
Mn	—	5	—	<1	—	—	—	—	—	69.4
Mo	<0.1	<1	<0.1	<1	0.3	0.3	0.3	0.5	0.4	—
Se	<1	<3	1	<3	1	<1	<1	<1	<1	—
Sn	<0.1	—	<0.1	—	<0.1	<0.1	0.3	0.2	0.3	—
Sb	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	<0.1	<0.1	—
Tl	<0.1	—	<0.1	—	<0.1	0.1	<0.1	0.1	1.1	—
U	0.4	<0.5	<0.1	<0.5	<0.1	0.3	1.0	0.4	0.6	—
Th	—	<0.2	—	<0.2	—	—	—	—	—	—

ND Not detected.
—Data not available.

Zanieczyszczenia występujące w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym:

makroskładniki: CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O , F^- , Cl^- ,

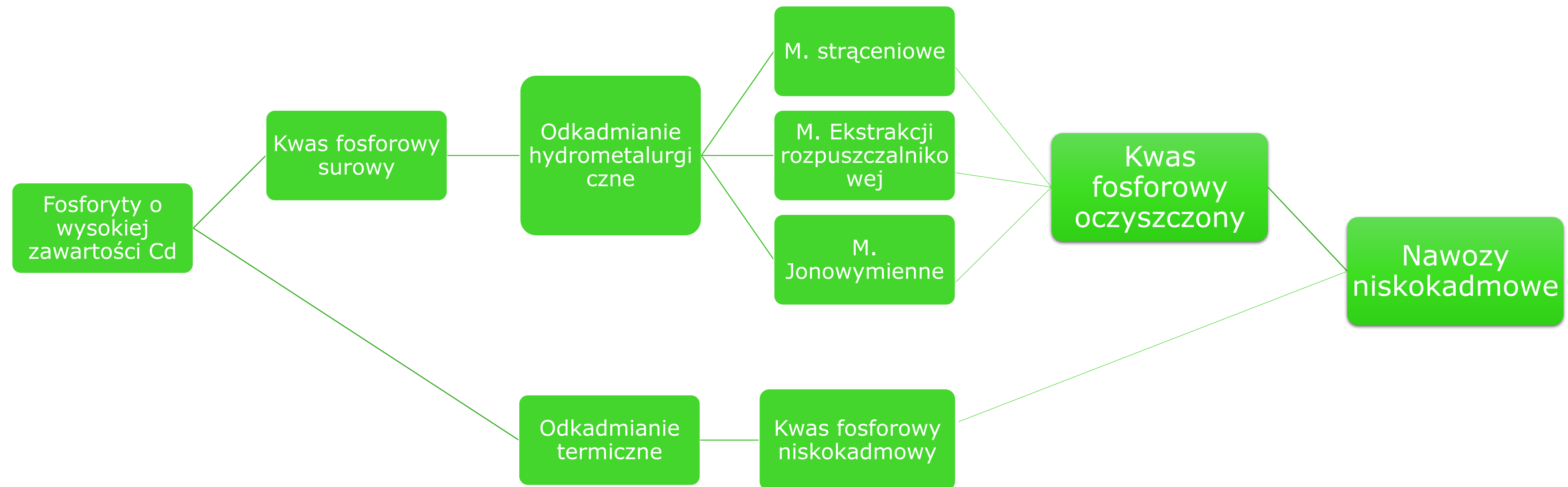
metale ciężkie: Cd , As , Pb , Cr , lantanowce, U .

Zawartość kadmu w surowcach fosforowych

Apatyty				
kraj	złoże	% P ₂ O ₅	Cd [ppm]	Cd [mg/kgP ₂ O ₅]
Afr. Płd.	Phalaborwa	38,6	1,3	3,4
Brazylia	Araxa	37	2,5	6,8
Finlandia	Sillinjärvi	39,5	2	5,1
Rosja	Kola	39,2	1,25	3,2

Fosforyty				
kraj	złoże	% P ₂ O ₅	Cd [ppm]	Cd [mg/kgP ₂ O ₅]
Algieria	Djebel Onk	28,8	22,5	78,1
	Djebel Kouif	28,8	12	41,7
Australia	Duchess	31,2	4,17	13,4
Chiny	Kaiyang	35,9	2	5,6
Egipt	Abu Tartur	29,9	5,67	19,0
	Hamrawen	22,2	15	67,6
	West Makamid	26,5	6	22,6
Izrael	Zin	31,1	30,77	98,9
	Arad	32,4	14,33	44,2
	Oran	33,6	5	14,9
Jordan	El-Hasa	31,9	5,42	17,0
	Shidyia	30,5	6	19,7
Maroko	Bu Craa	35,1	37,5	106,8
	Khauribga	32,6	15,06	46,2
	Yousseoufia	31,22	23,17	74,2
Senegal	Talba	35,91	86,67	241,4
Syria	Khneifiss	31,9	3	9,4
Togo		36,7	58,42	159,2
Tunezja		29,95	39,5	131,9
USA	Central Florida	32,1	9,13	28,4
	North Florida	31	6,14	19,8
	Idaho	31,7	92,29	291,1
	North Carolina	29,8	38,21	128,2

Odkadnianie nawozów



Charakterystyka popiołów z biomasy

opis	oznakowanie próbki
Elektrownia Połaniec (80% sosna, 20% biomasa <u>agro</u>)	popiół 1
Elektrociepłownia Białystok (zrębki 50–100%, odpady leśne 0–20%, odpady z produkcji rolnej)	popiół 2
	popiół 3
Próbka dostarczona do INS	popiół 4

Tabela 1. Skład popiołów z biomasy

próbka	As	Cd	Pb	Hg	K ₂ O	CaO	SO ₃	CO ₃ ²⁻
	[mg/kg s.m.]				[% mas]			
popiół 1	2,31	4,77	37,9	0,056	5,53	12,5	2,74	2,62
popiół 2	5,01	7,80	76,40	0,049	35,76	17,0	17,22	9,59
popiół 3	10,2	5,38	70,00	0,027	40,17	6,89	20,99	8,13
popiół 4	6,00	7,81	63,40	0,3	30,48	7,26	10,06	0,5

Charakterystyka popiołów z osadów ściekowych

Tabela 7. Skład popiołów z osadów ściekowych

próbka	As	Cd	Pb	Hg	P ₂ O ₅			CaO	MgO	Fe*	Al*
	mg/kg s.m.				[% mas.]			[% mas.]		[% mas.]	
					og	rc	rw				
popiół 1	9	3,97	80,8	0,126	15,56	4,19	<0,1	31,47	3,23	1,93	2,14
popiół 2	13	0,94	13,8	0,018	7,60	0,9	<0,1	36,50	2,14	1,18	0,89
popiół 3	13	1,02	15,3	0,041	8,16	0,91	<0,1	35,66	2,21	1,21	0,94
popiół 4	8	4,87	112	1,71	18,09	5,19	<0,1	32,17	3,43	2,42	2,59
popiół 5	4	1,85	27,8	0,246	5,77	3,18	<0,1	4,90	0,99	1,48	0,73
popiół 6	11	6,52	98,3	0,059	16,26	5,05	<0,1	18,88	3,33	5,25	2,58

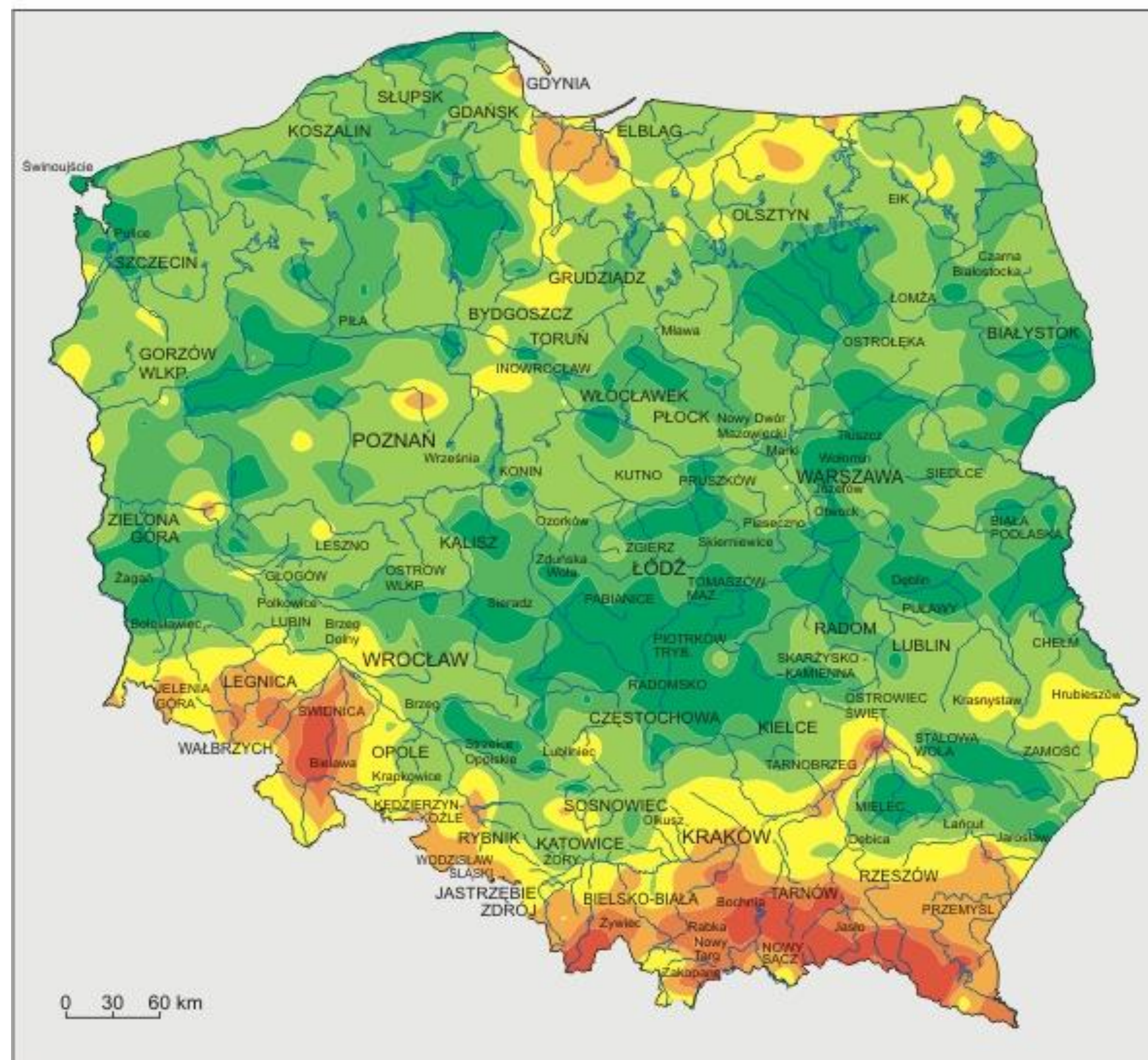
Popioły z biomasy- przykładowe zawartości składników pokarmowych oraz części nierozpuszczalnych

l.p.	Próbka	K ₂ O [% mas.]		P ₂ O ₅ [% mas.]	CaO [% mas.]	MgO [% mas.]	Części nierozp. w kwasach [% mas.]	pH 10% zaw. wodnej
		całk.	rozp. w H ₂ O					
1	popiół 1	3,05	0,11	1,2	16,1	3,59	46,4	13,00
2	popiół 2	6,72	4,13	2,21	17,22	4,14	30,37	13,21
3	popiół 3.1	4,70	2,82	1,7	7,95	3,14	42,24	12,26
4	popiół 3.2	1,42	1,03	0,4	3,19	1,16	51,56	10,05
5	popiół 4	2,34	0,9	1,11	13,54	3,22	43,94	11,55
6	popiół 5.1	1,61	0,18	1,04	9,41	1,10	69,91	12,93
7	popiół 5.2	12,24	10,5	5,4	27,02	3,29	30,07	13,03
8	popiół 5.3	0,38	0,069	0,49	4,38	0,24	67,94	11,98
9	popiół 6.1	5,46	3,47	2,56	19,46	3,00	45,06	13,25
10	popiół 6.2	0,45	0,025	0,68	5,43	0,71	43,95	11,6
11	popiół 7.1	2,18	0,97	0,93	15,54	1,75	47,4	12,97
12	popiół 7.2	1,51	0,34	1,04	15,82	3,00	56,3	13,03
13	popiół 8	24,38	22,56	3,05	16,8	3,4	24,6	10,8

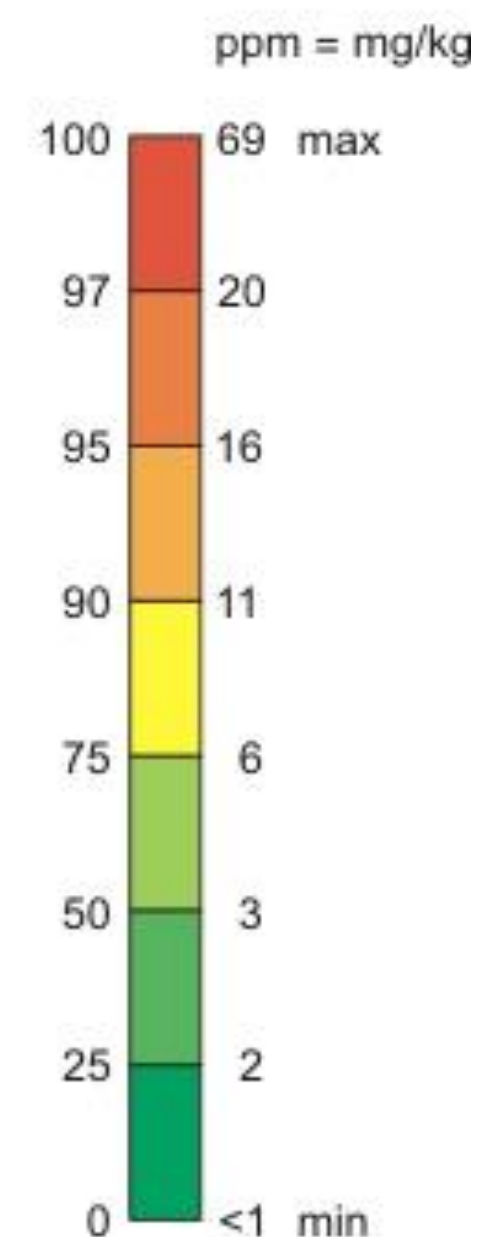
Zawartość pierwiastków szkodliwych w popiołach z biomasy [mg/kg].

I.p.	Próbka	As	Cd	Pb	Hg	Ni	Cr
1	popiół 1	13,7	1,47	157	0,698	75,6	232
2	popiół 2	2,57	8,25	17,6	0,022	19,7	36,4
3	popiół 3.1	52,2	6,18	264	0,035	24,6	36,2
4	popiół 3.2	43,9	2,00	289	<0,002	42,0	141
5	popiół 4	1,87	8,46	32,9	0,120	20,0	46,6
6	popiół 5.1	3,47	6,69	51,2	0,104	15,2	56,0
7	popiół 5.2	170,0	332,0	2526,0	7,085	45,8	199
8	popiół 5.3	0,764	0,108	4,54	<0,002	7,39	49,8
9	popiół 6.1	1,92	6,35	40,2	0,097	21,8	32,9
10	popiół 6.2	0,290	<0,10	0,629	<0,002	6,64	157
11	popiół 7.1	8,53	0,473	149,0	0,449	96,7	101
12	popiół 7.2	15,5	0,816	132,0	0,562	46,4	70,6
13	popiół 8	2,66	19,5	210	0,647	24,0	90,2

Zawartość niklu w glebach



Ni



Naturalna zawartość niklu w glebach nie zanieczyszczonych (wg zaleceń IUNG w Puławach) waha się w granicach od 10 mg/kg dla gleb lekkich do 50 mg/kg dla gleb ciężkich. W glebach na obszarze Polski zawartość niklu nie przekracza z reguły 20 mg/kg. Według wyników badań programu „Monitoring chemizmu gleb ornych Polski” średnia zawartość niklu w glebach ornych Polski wynosi około 9,5 ppm co odpowiada zawartości około 30 kg Ni/ha w 20 cm warstwie ornej.

Podsumowanie

- Głównym źródłem zanieczyszczeń w krajowych nawozach z zawartością magnezu są magnezyty grochowskie, zawierające znaczne ilości niklu, w zakresie 1000-1500mg Ni/kg;
- Możliwe są przekroczenia dopuszczalnych zawartości kadmu w nawozach fosforowych produkowanych z fosforytów;
- Popioły z biomasy oraz z osadów ściekowych są bardzo zróżnicowane pod względem zawartości zanieczyszczeń. Mogą zawierać znaczne ilości ołowiu, ale również arsenu, kadmu i rtęci;
- Przekroczenia zawartości Hg, As, Cr(VI) w nawozach mineralnych wydają się mniej prawdopodobne, jednak nie można ich wykluczyć;
- Nawozy fosforowe mogą zawierać znaczne ilości uranu.

Dziękuję za uwagę

