

WANDA JAROSZ, ZOFLA NOWIŃSKA
Instytut Ochrony Środowiska w Katowicach

ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH W NAWOZACH MINERALNYCH I WAPNIE ODPADOWYM

Pierwiastki śladowe są stałymi składnikami nawozów mineralnych, odpadów lub ścieków stosowanych w rolnictwie. Niektóre z tych metali – żelazo, molibden, kobalt są niezbędne dla normalnego rozwoju i funkcjonowania organizmów żywych. W większych stężeniach pierwiastki te mogą być silnie toksyczne dla wszystkich organizmów, a zwłaszcza dla człowieka i zwierząt. Wprowadzenie do gleby metali ciężkich wraz z nawozami może spowodować zanieczyszczenie metalami roślin uprawianych na glebach dotychczas jeszcze nie zawierających tych pierwiastków w nadmiernych ilościach. Rośliny pobierają metale ciężkie głównie drogą korzeniową. Metale pozostają w glebie przez setki lat, co stwarza długotrwałe zagrożenie.

W produkcji roślinnej stosuje się różne rodzaje nawozów organicznych oraz nawozy mineralne: azotowe, fosforowe, wapniowe, potasowe i mieszanki wieloskładnikowe.

Zawartość metali ciężkich w nawozach azotowych pochodzących z „czystej” syntezy chemicznej jest bardzo niewielka i nie stanowi istotnej pozycji w bilansie zanieczyszczeń gleb i roślin [3]. Znacznie większe stężenia metali znajdują się w nawozach fosforowych, produkowanych na bazie fosforytów, które zawierają pewną ilość związków ołowiu, kadmu, a także fluoru. Potencjalnie największe zagrożenie stwarzają nawozy wapniowe i wapniowo-magnezowe pochodzące z produkcji ubocznej (odpady) oraz osady ściekowe i komposty z odpadów komunalnych. W tabeli 1 podano zakresy zawartości szkodliwych pierwiastków występujących w podstawowych rodzajach nawozów oraz produktach ubocznych stosowanych do nawożenia gleby.

Tabela 1

Zawartość pierwiastków szkodliwych w nawozach i odpadach

Rodzaj nawozu	Zawartość pierwiastka (mg kg ⁻¹ s.m.)				
	As	Cr	Cd	Pb	Hg
AZOTOWE	2–120	3–20	0,05–8,5	2–27	0,3–3
FOSFOROWE	2–1200	70–245	0,1–170	7–225	0,01–1
WAPNIOWE	–	–	0,3–95	5–4000	–
OSADY ŚCIEKOWE	2–60	20–406 000	20 260	50–3000	0,1–55

Nawozy fosforowe zawierają oprócz wapnia i fosforu znaczną ilość krzemionki, węglanu wapnia, związków bitumicznych i humusowych. Zawartość fluoru może wahać się od 8500 do 38 000 mg kg⁻¹ s.m. [9]. W fosforytach znajdują się również związki żelaza, glinu, manganu, potasu i sodu, a ponadto śladowe ilości uranu (10–20 mg kg⁻¹), kadmu, tytanu, ołowiu i arsenu [5]. Według danych literaturowych [1, 2] pierwiastki te tylko częściowo przemieszczają się do kwasu fosforowego, a więc ich koncentracja w nawozie jest niewielka. Stężenie ołowiu w nawozach fosforowych wynosi przeciętnie 30 mg kg⁻¹ [5, 10, 13]. Kadm, którego zawartość w fosforytach może wynosić od 5 do 60 mg kg⁻¹ przemieszcza się do kwasu fosforowego, a w efekcie do nawozów [5]. W krajowych nawozach zawartość kadmu waha się od 2 do 44,2 mg kg⁻¹ (tab. 2). Najwyższe ilości kadmu stwierdzono w superfosfacie potrójnym (46% P₂O₅) produkowanym z fosforytów Togo. Zawartość cynku w nawozach fosforowych produkowanych w Polsce waha się od 130–372 mg kg⁻¹ (tab. 2). Najwyższe ilości cynku stwierdzono w superfosfacie potrójnym i superfosfacie prostym pylistym [10]. Koncentracja metali ciężkich w surowcach decyduje o ich zawartości w nawozach [10]. Stopień przemieszczania się metali z surowców do nawozów zależy również od typu technologii produkcji oraz formy nawozu.

Tabela 2

*Zawartość metali ciężkich w nawozach fosforowych
i mieszankach wieloskładnikowych*

Rodzaj nawozu	Zawartość metali ciężkich (mg kg ⁻¹)			
	Cd	Pb	Zn	Źródło
Fosforan amonu	6–30,0	–	–	[5]
Superfosfat potrójny	17,6–44,2	32,0	372,0	[5, 10]
Superfosfat prosty	9,6	–	–	[5]
Superfosfat prosty pylisty	2,6	30,0	130,0	[10]
Superfosfat prosty granulowany	2,4	32,0	147,0	[10]
Polifoska	2,0–12,0	16,0	–	[5]
Azofoska	1,3	15,2	–	[11]

W przypadku nawozów jednoskładnikowych, takich jak superfosfat prosty, mączka fosforytowa, trybofosy, a także nawozów otrzymywanych w procesie trawienia fosforytów kwasem azotowym (nitrofoski), do nawozu trafia całkowita ilość metali ciężkich zawartych w surowcu. Należy również podkreślić, że w nawozach uzyskanych poprzez trawienie fosforytów, na przykład w superfosfatach, metale ciężkie występują w formie rozpuszczalnej w wodzie, a więc łatwo dostępnej dla roślin. Nawozy wytworzone z wykorzystaniem ekstrakcyjnego kwasu fosforowego (amofoski) zawierają znacznie mniej zanieczyszczeń, które przechodzą do odpadowego fosfogipsu w formie nierozpuszczalnych siarczanów.

W tabeli 2 przedstawiono również zawartość ołowiu i kadmu w nawozach wieloskładnikowych. Nawozy wieloskładnikowe produkowane na bazie fosforanu amonu i siarczanu potasu zawierają o wiele mniejsze ilości kadmu i ołowiu.

„Polifoska” i „Azofoska” zawierają podobne ilości ołowiu (około 16 mg kg⁻¹),

natomiast zawartość kadmu wahać się może w „Polifosce” od 2 do 12 mg kg⁻¹ – w zależności do surowca.

Największe zagrożenie stwarzają odpady przemysłowe stosowane do wapnowania gleby. Około 55% ogólnej ilości nawozów wapniowych dostarczanych rolnictwu jest produkowane z odpadów poprzemysłowych. Nawozy te powstają głównie w procesach flotacji rud metali (tzw. wapna poflotacyjne) i w procesach spalania lub spiekania (popioły z węgla brunatnego, mączki hutnicze). Składniki użyteczne występujące w tych nawozach to magnez i wapń. W zależności od surowca nawozy te zawierają również znaczne ilości innych pierwiastków, takich jak: potas, sód, ołów, miedź, mangan, arsen, nikiel, żelazo, kadm, chrom czy kobalt [14].

Przed dopuszczeniem do sprzedaży istnieje obowiązek kontroli stężenia metali ciężkich w odpadach. Stężenia te nie mogą przekraczać następujących wartości granicznych: ołów – 0,10%, chrom – 0,10%, nikiel – 0,02%, kadm – 0,03% [4]. Ponadto stosowanie odpadów w rolnictwie wymaga przestrzegania następujących zasad:

- odpady nie mogą być stosowane dwukrotnie na te same powierzchnie,
- odpadów nie wolno stosować w rejonie silnego oddziaływania przemysłu oraz przy drogach o nasilonym ruchu samochodowym,
- odpady nie mogą być wykorzystane do nawożenia gleb przeznaczonych pod uprawę warzyw i roślin okopowych.

Najwyższe zawartości ołowiu i kadmu występują w odpadach pochodzących z Huty Cynku w Miasteczku Śląskim oraz ZMO Huty im. Sendzimira w Krakowie. Odpady pochodzące z Huty Cynku w Miasteczku Śląskim mogą zawierać do 0,08% kadmu i do 0,4% ołowiu, natomiast w produktach odpadowych ZMO Huty im. Sendzimira w Krakowie stężenie tych pierwiastków sięga odpowiednio do 0,014% i 0,2%. Zgodnie z decyzją Ministra Rolnictwa, Gospodarki Żywnościowej i Leśnictwa wapno to wolno stosować jednorazowo i jedynie na terenach leżących poza zasięgiem emisji przemysłowych (tzw. tereny czyste).

Rozpuszczalność, a zatem i dostępność metali ciężkich dla roślin, zależy od odczynu gleby. W dużym uproszczeniu – rozpuszczalność większości minerałów zawierających omawiane metale rośnie stukrotnie na każdą jednostkę spadku pH. Oczywiście, wartość ta zależy od wielu czynników: rodzaju minerału, przedziału odczynu, stężenia dwutlenku węgla, zawartości anionów, między innymi związków siarki i fosforu. Prawdłowo stosowane wapnowanie pozwala na utrzymanie właściwego odczynu gleby, powodując jednocześnie częściowe ograniczenie dostępności metali ciężkich dla roślin.

Odrębny problem stanowi nawożenie roślin warzywnych, uprawianych zarówno w gruncie, jak i w szklarni czy pod osłonami. Drogą pokarmową wprowadza się do organizmu 70–80% metali ciężkich. Największa ilość ołowiu i kadmu pochodzi z warzyw, owoców oraz produktów zbożowych i ziemniaków. Nawet w rejonach stosunkowo nie zanieczyszczonych wymienione produkty dostarczają ponad 80% ołowiu i kadmu wprowadzanego wraz z żywnością [6, 12]. Warzywa, w odróżnieniu od innych roślin uprawnych, mają bardzo wysokie wymagania pokarmowe. W uprawie polowej przeciętne roczne dawki składników pokarmowych mogą dochodzić do

1000 kg NPK na hektar. Szczególne zastosowanie w uprawie warzyw mają mieszanki ogrodnicze i nawozy płynne. Zawartość ołowiu i kadmu w wybranych nawozach ogrodniczych przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Zawartość ołowiu i kadmu w wybranych nawozach ogrodniczych

Rodzaj nawozu	Zawartość metali (mg kg ⁻¹)	
	Cd	Pb
Flora	4,1	18,2
Fructus-1	1,2	20,3
Fructus-2	1,7	17,1
Mis-3	8,9	18,5
Mis-4	22,8	18,5
Florowit	0,5	9,4
Vitaflor-2	0,9	18,2

Źródło: Marchwińska i in. [11]

Spośród badanych w IOŚ w Katowicach nawozów ogrodniczych największe ilości kadmu zawierają mieszanki „Mis-3” i „Mis-4”. Spowodowane jest to użyciem do ich produkcji superfosfatu. Ogrodnicze mieszanki nawozowe produkowane na bazie fosforanu amonu i siarczanu potasu zawierają o wiele mniejsze ilości kadmu i ołowiu. Nawozy płynne są w stosunkowo niewielkim stopniu zanieczyszczone metalami ciężkimi.

Według bardzo przybliżonych szacunków z nawozami fosforowymi wprowadza się w Polsce w ciągu roku około 3,5 g kadmu na hektar [3]. Przyjmując, że dawka NPK na hektar może wynosić 860 kg, wykonano obliczenia ilości metali ciężkich, które mogą być wprowadzone do gleby przy zastosowaniu: superfosfatu potrójnego (46% P₂O₅), soli potasowej (50% K₂O) i dolomitu (45% CaO+MgO) o wysokiej zawartości ołowiu i kadmu. Całkowita ilość ołowiu wprowadzona do gleby wynosi 65,0 g ha⁻¹, a kadmu 23,6 g ha⁻¹ [7]. W ciągu jednego roku z powierzchni 1 hektara ulega wypłukaniu i jest wynoszone z plonem 200 g ołowiu i 6 g kadmu [8]. Jak wynika z powyższych danych, nawożenie mineralne może spowodować wzrost stężenia kadmu w glebie. W omawianym przypadku następuje przyrost zawartości kadmu o 0,0098 mg kg⁻¹ w ciągu jednego roku. Wydaje się, że są to bardzo niewielkie ilości, ponieważ wzrost stężenia kadmu w glebie do 1 mg kg⁻¹ nastąpi dopiero po 102 latach. Niebezpieczeństwo stanowi duża ruchliwość tego pierwiastka, który przy sprzyjających warunkach glebowych bardzo łatwo jest pobierany przez rośliny.

Systematyczne badania zawartości szkodliwych substancji w surowcach używanych do produkcji nawozów oraz w nawozach mineralnych nie są w Polsce prowadzone. Nie istnieją również normy, które określiłyby dopuszczalne stężenia metali ciężkich w nawozach mineralnych (poza wapnem odpadowym). Konieczne jest uregulowanie prawne trybu dopuszczania nawozów do sprzedaży oraz zasad ekologicznego ich stosowania w gospodarstwach rolnych. Powinny zostać również opracowane i egzekwowane oficjalne zalecenia nawozowe.

Literatura

- [1] Becker P.: Phosphates and Phosphoric Acid. New York, M. Deker, 1983.
- [2] de Belinko M. G.: Phosph. Potass. 106, 26, 1980.
- [3] Fotyma M.: Czy nawozy mineralne i wapno są nośnikami zanieczyszczeń gleb, surowców rolnych i żywności? – ekspertyza, w: Ekosystemy żywicielskie i żywność. Zagrożenia i problemy ochrony. 1, 109–120, 1991.
- [4] Fotyma M., Zięba S.: Przyrodnicze i gospodarcze podstawy wapnowania gleb. PWRiL, Warszawa 1988.
- [5] Górecki H.: Przemysł chemiczny, 69, 1, 5–9, 1990.
- [6] Hovmand M. F., Tjell J. C., Mosback H.: Environmental Pollution (Seria-A) 30, 27–38, 1983.
- [7] Jarosz W., Nowińska Z.: Ocena jakości nawozu „Ekofoska” pod kątem ilości metali ciężkich wprowadzanych do gleby. Praca nie publikowana. Bibl. IOŚ, 1991.
- [8] Kabata-Pendias A.: Ocena skuteczności działań regulacyjnych w dziedzinie ochrony gleb. Ekspertyza cząstkowa nr 14 dla Komitetu Człowiek i Środowisko przy Prezydium PAN, 1987.
- [9] Kabata-Pendias A., Piotrowska M.: Pierwiastki śladowe jako kryterium rolniczej przydatności odpadów. Seria P (39), Puławy 1987.
- [10] Małysowa E., Patorczyk-Pytlik B.: Prace Naukowe Akademii Ekonomicznej, Wrocław. Chemia 338, 75–77, 1986.
- [11] Marchwińska E., Kucharski R., Gzyl J., Karpińska B., Lewandowski W., Skiba K., Nowińska Z., Jarosz W., Piesak Z.: Możliwości uprawy warzyw w Pracownicznych Ogrodach Działkowych na terenie województwa katowickiego. Praca nie publikowana. Bibl. IOŚ, 1983.
- [12] Nabrzyski M., Gajewska R.: Roczniki PZH 33, 3, 1981.
- [13] Nowosielski O.: Opinia o zawartości metali ciężkich w nawozie „Ekofoska” (maszynopis), 1991.
- [14] Umińska R.: Medycyna Wiejska, 20, 1, 66–73, 1985.