

ALINA KABATA-PENDIAS, MARIA PIOTROWSKA

Laboratorium Mikroelementów IUNG, Puławy

METALE CIĘŻKIE W PREPARATACH I NAWOZACH STOSOWANYCH W ROLNICTWIE

Wstęp

Ostatnie osiągnięcia w zakresie technizacji i chemizacji w rolnictwie są ważnym narzędziem, w rękę człowieka, którego działalność jest wyraźnie ukierunkowana na zwiększanie produkcji rolniczej. Jednocześnie wzmożona intensyfikacja rolnictwa jest silną ingerencją człowieka w naturalne układy ekologiczne i niekiedy może spowodować zachwianie równowagi określonego środowiska przyrodniczego. Konieczna jest zatem świadomość skutków stosowania nowych zabiegów agrotechnicznych, zwłaszcza w zakresie chemizacji. Stosowanie różnych preparatów chemicznych powinno być poprzedzone badaniami w zakresie możliwości ujemnych wpływów na środowisko przyrodnicze.

W skład stosowanych w rolnictwie środków chemicznych, a mianowicie nawozów mineralnych i pestycydów wchodzi często metale ciężkie. Niektóre z tych metali nazywane są mikroelementami, ponieważ występują w śladowych ilościach w organizmach żywych i są niezbędne dla ich prawidłowego rozwoju i funkcjonowania. Jednakże zmiana stężenia tych mikroelementów powoduje, że mogą one być również silnie toksyczne dla wszystkich organizmów, a zwłaszcza dla zwierząt i człowieka.

Specyficzną właściwością większości metali ciężkich jest kumulacja ich w różnych organach ustroju zwierzęcego, w związku z czym zachodzą zjawiska nadmiernej koncentracji, nawet przy stosowaniu ich w dawkach jednorazowo nietoksycznych, ale przez dłuższy okres.

Intensywne stosowanie różnych chemikaliów w rolnictwie, jak odpadów przemysłu chemicznego i górniczego oraz odpadów miejskich zaczyna odgrywać istotną rolę dopiero w ostatnich latach. Z tych powodów mało jest systematycznych badań w zakresie wpływu chemizacji na równowagę określonych układów ekologicznych. Nie mniej istnieje już szereg obserwacji wskazujących na dużą wagę zagadnienia, ponieważ zachodzą przypadki, że zastosowanie związków chemicznych w rolnictwie działa w końcowym efekcie ujemnie na zdrowie człowieka.

Występowanie metali ciężkich w glebach, roślinach i w powietrzu

Podstawowym źródłem metali ciężkich w glebie jest ich zawartość w skale macierzystej. Większość polskich gleb powstała z różnych skał osadowych oraz utworów polodowcowych, które zostały częściowo zubożone pod względem zawartości metali ciężkich w wyniku wcześniejszych procesów ługowania, sortowania i sedymentacji. Dlatego w Polsce nie obserwuje się przypadków toksycznych zawartości metali ciężkich w roślinach na skutek pobrania ich z gleb w warunkach naturalnych (20).

Zdolność kumulowania przez rośliny metali ciężkich pobranych z gleby jest bardzo zróżnicowana, przy czym zależy ona zarówno od specyficznych właściwości środowiska glebowego, jak i od właściwości rośliny oraz samego pierwiastka chemicznego. Istnieją określone gatunki roślin, a także ich odmiany o zwiększonej energii pobierania niektórych metali ciężkich (12, 18).

Stopień zależności składu chemicznego roślin od gleby w zakresie metali ciężkich ilustruje tab. 1. Wartość stosunku średnich zawartości pierwiastków śladowych w roślinie do ich występowania w glebach wskazuje na podatność do kumulacji biologicznej. Pierwiastki, dla których wartość tego stosunku wynosi powyżej 0,45 są bardzo łatwo pobierane przez rośliny z podłoża i każdy wzrost ich zawartości w glebie może powodować toksyczne stężenie w roślinie z punktu widzenia żywienia zwierząt.

Tabela 1

Zależność składu chemicznego roślin od gleby (wg Hodgsona)

Pierwiastek	Stosunek zawartości roślina/gleba
Cd	10
B	5
Zn	0,6
Mo	0,5
Cu	0,45
Pb	0,45
Sr	0,25
As	0,12
Co	0,1
Mn	0,065
Ni	0,045
Se.	0,04
F	0,03
I	0,025
Cr	0,02
V	0,01
Hg	0,01
Fe	0,008

Poza naturalnym źródłem mikroelementów w glebie, metale te doprowadzane są do gleby, względnie bezpośrednio do roślin w wyniku różnych zabiegów chemicznych, stosowania nawożenia oraz na skutek zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego.

Jak wykazał Adams (1), powietrze nawet w rejonach oddalonych od przemysłu jest zanieczyszczone pyłem, który składa się z drobnych cząstek substancji organicznych i mineralnych. Pył ten zawiera stosunkowo dużo różnych metali ciężkich. Natomiast ilości metali ciężkich, jakie dostają się do gleby wraz z zanieczyszczeniami powietrza w okręgach przemysłowych, w rejonach podmiejskich lub w okolicach dróg o dużym nasileniu ruchu mogą powodować ich toksyczne stężenie w roślinach (34). Bilans doprowadzanych metali do gleby w wyniku zanieczyszczenia atmosfery oraz pobierania ich przez plon jednego pokosu lucerny wykazuje, że w wielu przypadkach może zachodzić proces wzbogacania powierzchniowych warstw gleby w niektóre metale ciężkie (tab. 2).

Tabela 2

Wpływ zanieczyszczeń powietrza na zawartość metali ciężkich w glebie

Pierwiastek	Zapylenie gleby w kg/ha/rok		Pobieranie przez 1 pokos lucerny w g/ha
	normalne ¹⁾	przemysłowe ²⁾	
Al	12	567	—
Mg	8	—	—
Fe	1—2	224	1600
Pb	0,5	28	—
V	0,20	—	—
Mn	0,22	46	800
Cu	0,08	3	200
Cr	0,13	—	—
Co	0,003	—	2
Ni	0,12	—	—
Mo	0,01	0,05	40
Zn	—	18	400

1) wg Adamsa (1968)

2) wg A. Czyża i innych (1968)

(Rejon Mikołowa — kopalnia węgla, zakład energetyczny i metalurgiczny)

Gleby rejonów podmiejskich wykazują duży wzrost zawartości miedzi, cynku i ołowiu (również boru) w wyniku stosowania różnych nawozów odpadowych, a także na skutek zanieczyszczenia powietrza (31). Badania zanieczyszczeń powietrza niektórych miast Polski wykazały występowanie berylu, kadmu i ołowiu, w niektórych przypadkach na pograniczu dopuszczalnych stężeń (15, 16, 25).

W glebach nieuprawianych natomiast zachodzi zjawisko wielokrotnego wzrostu zawartości niektórych metali ciężkich (Cu, Zn, Pb, Ag, Cr, Ni, Co) w górnych poziomach w wyniku długotrwałej kumulacji biologicznej (10). Długoletnie stosowanie nawozów mineralnych lub organicznych również może spowodować wzrost zawartości mikroelementów w glebie (30).

Pestycydy

Aktywnymi składnikami wielu pestycydów są mineralne lub organiczne związki metali ciężkich. Na ogół metale ciężkie wchodzi w skład fungicydów, natomiast działanie pozostałych pestycydów polega najczęściej na czynności samych związków organicznych (głównie węglowodorów chlorowanych i związków fosforoorganicznych).

Wprowadzanie różnych ilości metali ciężkich wraz z pestycydami bezpośrednio do roślin poprzez opryskiwanie lub stosowanie zapraw nasienne powoduje jednocześnie wzrost zawartości tych pierwiastków w glebie. W zależności od sorpcyjnej pojemności gleby oraz od geochemicznych właściwości pierwiastków mogą one przedostawać się z gleby do wód gruntowych, a następnie do studzien oraz rzek i jezior. W wymienionych przypadkach objawy zatrucia zwierząt i schorzenia u ludzi mogą występować w dosyć dużym promieniu od źródła zastosowania preparatów metali ciężkich. Przykładem takich zatruc jest skażenie kadmem upraw ryżowych w Japonii (29), względnie toksyczne zawartości rtęci lub ołowiu w rybach i ptactwie wodnym w Szwecji (9, 23).

Tabela 3

Niektóre pestycydy zawierające metale ciężkie zalecane do stosowania w rolnictwie

Nazwa preparatu	Składnik aktywny	Procentowa zawartość metalu
F u n g i c y d y		
Ceresan Universal Nassbeize	chlerek metoksylortęciowy	2,5 Hg
Coxysan	tlenochlorek miedziowy	50 Cu
Cupra 50	tlenochlorek miedziowy	50 Cu
Cynkomiedzian	zineb	około 15 Zn
Luxan — Maneb 80	tlenochlorek miedziowy	12 Cu
Miedzian 50	maneb	około 40 Mn
Panogen	tlenochlorek miedziowy	50 Cu
Zaprawa nasienna R	metylortęciocyjanoquandyna	1,5 Hg
Zaprawa nasienna uniwersalna	octan fenylortęciowy	2,4 Hg
	paratoluenosulfanilid	0,8 Hg
	etylortęciowy	
R o d e n t y c y d y		
Ziarno zatrute	fosforek cynku	1,3 Zn

W skład różnych pestycydów wchodzi następujące metale: Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Cd, Sn, Hg, Tl, Pb. Najpowszechniej stosowane obecnie w Polsce są preparaty, w których aktywnym składnikiem są organiczne połączenia Cu, Hg i Zn (tab. 3). Bardzo mało jest obserwacji i danych dotyczących wpływu metali ciężkich, wprowadzanych razem z pestycydami, na zmianę ich zawartości w glebach i w roślinach oraz na stopień ich stężenia w organizmach zwierzęcych. Jednocześnie zaznacza się brak podstawowych badań w zakresie geochemicznego zachowania się tych metali w określonych ekosystemach, jak również na temat biogeochemicznych współzależności pomiędzy poszczególnymi metalami.

Zarówno w skali krajowej, jak w ujęciu globalnym, nie dysponujemy danymi cyfrowymi dla ustalenia bilansu ilości doprowadzanych metali ciężkich do środowiska, a zarazem do pożywienia człowieka. Jednakże obserwuje się stały wzrost zawartości różnych metali ciężkich zarówno w roślinach, jak i w organizmach zwierzęcych, przy czym zaznacza się dosyć wyraźna zależność od stopnia uprzemysłowienia rejonu i intensyfikacji rolnictwa.

Biologiczne oddziaływanie wszystkich metali używanych do produkcji pestycydów lub innych preparatów nie jest jeszcze w pełni poznane. Niemniej można ustalić w przybliżeniu ogólny zakres ich szkodliwości dla żywych organizmów.

M i e d ź jest stosowana od szeregu lat jako skuteczny preparat grzybobójczy, początkowo w formie siarczanu miedzi, a obecnie w postaci różnych połączeń organicznych. Dotychczas stwierdzono ujemne działanie dużych stężeń preparatów miedziowych na owady (np. pszczoły) oraz na różne organizmy wodne (ryby, mięczaki).

Nadmierne stężenie miedzi w roślinach, a następnie w organizmach zwierzęcych może powodować zachwianie równowagi pomiędzy poszczególnymi metalami, co przypuszczalnie jest powodem zaburzeń metabolizmu. Ponadto, większe ilości miedzi w glebie zmieniają aktywność i skład mikroflory. Pasza otrzymana z takich gleb i podawana krowom obniża często przydatność mleka do przetwórstwa.

R t ę ć jest podstawowym składnikiem zapraw nasiennych. W środowisku glebowym rtęć podlega metylacji i w takiej formie odznacza się dużą aktywnością i toksycznością. W krajach, gdzie rtęć była powszechnie stosowana do zapraw nasiennych nastąpiło silne obniżenie populacji dzikich ptaków, zarówno w wyniku bezpośredniego zatrucia, jak też na skutek zmniejszonego wylęgu z jaj. Przykładem opisanych zjawisk może być pomór bażantów w Szwecji, kuropatw w Kanadzie oraz dzikich kaczek w USA (23). Podwyższoną zawartość rtęci stwierdzono również w kurzych jajach polskiej fermi hodowlanej, ale nie ustalono źródła jej zanieczyszczenia (14).

Rtęć doprowadzona do zbiorników wodnych, z wodami drenarskimi lub w wyniku zanieczyszczeń przemysłowych, jest wchłaniana przez ryby, których spożycie spowodowało poważne zatrucia ludzi (Japonia, Szwecja, Kanada, USA).

W ostatnich latach w Szwecji wstrzymano stosowanie preparatów rtęciowych w rolnictwie, w wyniku czego stwierdzono wyraźny spadek zawartości rtęci w produktach zwierzęcych (23).

Stosowanie rtęciowych zapraw nasiennych zwiększa wzrost zawartości tego pierwiastka w artykułach spożywczych, które w pośredni lub bezpośredni sposób podlegają końcowej kumulacji w organizmie człowieka. Rtęć jest koncentrowana przede wszystkim w komórkach mózgowych oraz przedostaje się do embrionu. W obu przypadkach porażeniu ulegają systemy nerwowe. Znane są przypadki śmiertelnych zatruc chlebem wypiekany z ziarna siewnego, traktowanego chlorkiem etylortęciowym lub też w wyniku spożycia mięsa zwierząt, karmionych ziarnem zaprawianym do siewu (32).

Tabela 4

Wpływ stosowania odpadów przemysłowych na zmiany zawartości niektórych metali ciężkich w glebie i w roślinach (wg Goodmana, 1969)

Stosowane odpady	Całkowite zawartości w ppm					
	w glebie				w trawach	
	Cu	Zn	Pb	Cr	Cu	Zn
Przemysłu cynkowego	500	2500	9000	60	—	760
Przemysłu miedziowego	2000	150	5000	50	48	—
Przemysłu hutniczego	50	1000	7000	200	—	—
Normalna zawartość w glebie	1	3	30	100	25	50

Cynk jest składnikiem niektórych fungicydów oraz trucizny stosowanej głównie na szczury (fosforek cynku). Nieumiejętne używanie trucizny na szczury spowodowało w niektórych krajach (Holandia, NRF) dużą śmiertelność zwierzyny łownej, a także zwierząt gospodarskich. W latach 1956—60 ponad 90% przypadków zatruc drobiu w Polsce było spowodowane fosforem cynku (17). Jednocześnie w tym okresie zarejestrowane były poważne straty pogłowia wśród dzikich ptaków oraz grubej zwierzyny łownej, bez ustalenia czynnika toksycznego (32).

Na ogół rośliny silnie reagują na wzrost zawartości cynku w glebie (tab. 1 i 4). Toksyczna zawartość cynku w paszy dla zwierząt ustalona jest na 100 ppm (2), niemniej nawet mniejsze ilości cynku mogą być przyczyną zachwiania równowagi pomiędzy określonymi metalami w organizmie i według Stocksa i Daviesa (37) mogą powodować nowotworowe zmiany przewodu pokarmowego.

M a n g a n nie jest częstym składnikiem fungicydów (tab. 3). Wzrost zawartości manganu w glebach nie powoduje na ogół większego pobierania przez rośliny (tab. 1). Nie znane są dotychczas żadne przykłady toksycznego oddziaływania manganu na organizmy żywe w wyniku stosowania tego pierwiastka w pestycydach.

A r s e n jest składnikiem od dawna dodawanym do insektycydów, aczkolwiek ostatnio zastosowanie tego pierwiastka maleje. Toksyczność arsenu spada w miarę stopnia jego utlenienia. Znane są przypadki zatrucia zwierzyny na skutek nieprawidłowego użycia preparatów arsenowych (27).

O ł ó w nie wchodzi w skład fungicydów stosowanych w Polsce. Jednakże jest on często używany do produkcji różnych pestycydów w innych krajach (27).

Ołów jest pierwiastkiem o dużym stopniu toksyczności dla organizmów zwierzęcych. Stężenie ołowiu w paszy powyżej 30 ppm może powodować objawy zatrucia (2). Dotychczas nie zaobserwowano przykładów toksyczności ołowiu zastosowanego w pestycydach. Natomiast ołów wprowadzany do środowiska ekologicznego w wyniku innych zanieczyszczeń (np. przemysł elektryczny, silniki spalinowe, odpady przemysłowe) jest stosunkowo łatwo pobierany przez rośliny, a następnie kumulowany w nerkach oraz w wątrobie zwierząt. Związki ołowiu stosowane do impregnacji drewna mogą być powodem zatrucia zwierząt liżących powierzchnię budynków gospodarskich (17).

Ostatnio obserwuje się wyraźny wzrost zawartości ołowiu zarówno w roślinach, jak i w organizmach zwierzęcych. Rühling i Tyler (1968) podają, że w ostatnim 100-leciu przeciętna zawartość ołowiu w mchach szwedzkich wzrosła z 20 ppm do 80 ppm. Podobnie zawartość ołowiu w kościach współczesnego człowieka jest do 100-krotnie wyższa od ilości tego pierwiastka znalezionej w kościach człowieka prymitywnego (39).

K a d m nie jest składnikiem krajowych pestycydów. Za granicą stosowany jest on często jako aktywny składnik fungicydów do opryskiwania różnych roślin, jak np. tytoniu, herbaty. Jednakże głównym źródłem kadmu w uprawach rolniczych są zanieczyszczenia przemysłowe. Kadm jest wyjątkowo łatwo pobierany przez rośliny (tab. 1) i w związku z tym często dostaje się wraz z pożywieniem do organizmu ludzkiego, w którym zostaje kumulowany w nerkach.

Kadm należy do metali wyjątkowo silnie toksycznych i w rejonach, gdzie został wprowadzony przez zanieczyszczenia przemysłowe, wywołał poważne zatrucia ludzi (29). W powietrzu polskich miast kadm został stwierdzony, ale nie w ilościach toksycznych (16). Wyjątek stanowią Katowice, gdzie maksymalne stężenia kadmu w powietrzu są stosunkowo wysokie.

Cyna nie jest stosowana w krajowych pestycydach. Natomiast w Holandii i Belgii, a także w Anglii jest coraz powszechniej używana jako składnik fungicydów do opryskiwania upraw ziemniaka i buraka cukrowego. Przewiduje się, że w krajach Europy zachodniej będzie wzrastało stosowanie preparatów cynowych, przy jednoczesnym ograniczeniu ilości preparatów zawierających aktywne związki miedzi, ołowiu, arsenu i talu (27).

Na razie brak jest danych z zakresu właściwości cyny wprowadzanej do gleby. Zaobserwowano jedynie, że pomimo średniego stopnia toksyczności tego metalu, opryskiwanie roślin w pobliżu zbiorników wodnych zniszczyło w nich rybostan.

Tal nie znajduje się w spisie pestycydów, zalecanych obecnie do ochrony roślin w Polsce. Jest on jednakże częstym składnikiem rodentydów stosowanych w różnych krajach (27, 28). Ze względu na bardzo dużą toksyczność oraz tendencję do kumulacji w organizmach zwierzęcych, używanie w rolnictwie preparatów talowych powiązane jest z dużym ryzykiem lokalnego wytrucia zwierząt. W latach 1954—1956 zanotowano w kraju nasilenie przypadków zatrucia ludności siarczanem talowym (38).

Właściwości talu wprowadzonego do środowiska glebowego są zupełnie nieznane.

Nikiel nie jest powszechnym składnikiem fungicydów, ale zalecano niektóre jego związki, jako bardzo aktywne w stosunku do określonych grzybów, a między innymi do zwalczania rdzy pszenicy (6). Toksyczność tych preparatów dla ludzi i zwierząt nie jest poznana.

Nikiel należy do grupy metali łatwo kumulowanych w powierzchniowych poziomach gleb i dlatego dłuższe jego stosowanie może spowodować lokalne nagromadzenie tego metalu w glebach i w roślinach.

Pestycydy zawierające metale ciężkie nie tylko powodują wzrost zawartości określonych pierwiastków lub związków chemicznych ale także wpływają na organizmy glebowe. Działanie to jest bardzo różnorodne i uzależnione zarówno od stężenia dawek, jak i od wrażliwości drobnoustrojów (28). Na ogół bakterie nitryfikacyjne są szczególnie wrażliwe na działanie różnych pestycydów. Zgodnie z alarmującym stwierdzeniem Younga (39) ograniczenie aktywności bakterii nitrifikacyjnych w skali globalnej wpłynie bardzo szkodliwie na właściwy skład powietrza atmosferycznego.

W związku z coraz szerszym stosowaniem pestycydów, których aktywnym składnikiem są węglowodory chlorowane i związki fosforoorganiczne, nie poświęca się dużo uwagi badaniom dotyczącym niebezpieczeństwa wprowadzenia metali ciężkich łącznie z tymi preparatami do środowiska ekologicznego. Ryzyko niekontrolowanego stosowania pestycydów, zawie-

rających metale ciężkie polega przede wszystkim na tym, że metale te podlegają różnym procesom geochemicznym, w wyniku których mogą ulec nadmiernej koncentracji, np. w powierzchniowych poziomach gleb lub w zbiornikach wodnych. Ponadto, metale te wprowadzane do pożywienia są najczęściej kumulowane w organizmach zwierzęcych. Metale ciężkie mogą działać również bardzo szkodliwie na ludzi, przy czym w zależności od stopnia toksyczności dawki i okresu oddziaływania tego składnika, chorobowe zmiany nie występują w formach ostrych, ale często w tzw. postaci podklinicznej, powodując w następstwie szereg poważnych schorzeń.

Nawozy mineralne

Szeroko stosowane w rolnictwie środki nawozowe zarówno mineralne, jak i organiczne przyczyniają się ubocznie do wzbogacania gleb w różne metale ciężkie. Wprowadzanie ich do gleby w sposób racjonalny może być traktowane jako proces korzystnego uzupełniania naturalnych zasobów gleby. Należy jednak podkreślić, że przy stosowaniu niektórych materiałów nawozowych, np. odpadów przemysłowych istnieje niebezpieczeństwo wnoszenia metali ciężkich w stosunkowo dużych ilościach, a ponadto w formach łatwo dostępnych dla roślin.

Dane, dotyczące zawartości metali ciężkich w różnych nawozach stosowanych w rolnictwie są na ogół nieliczne i niepełne. Stosunkowo najlepiej poznana jest zawartość metali ciężkich o różnych odpadach przemysłowych i górniczych, dzięki opracowanej w 1970 r. ich inwentaryzacji przez Instytut Nawozów Sztucznych (24). Charakterystyka innych materiałów nawozowych ogranicza się zazwyczaj do powszechnie stosowanych nawozów (obornik i nawozy mineralne) i obejmuje najczęściej tylko niektóre metale ciężkie, przede wszystkim te, które zaliczane są do mikroskładników pokarmowych.

Ilości metali ciężkich, występujące w nawozach mineralnych, wahają się w dość szerokich granicach. Zależą one od rodzaju surowca, z którego nawóz został wyprodukowany, od stężenia głównego składnika pokarmowego w nawozie, a także od rodzaju procesu technologicznego. Z danych przedstawionych w tabeli 5 wynika, że nawozy azotowe oraz potasowe w formie soli chemicznych zawierają znacznie niższe ilości metali ciężkich i boru w porównaniu z nawozami fosforowymi i wapniowymi.

Nawozy mineralne niskoprocentowe, a szczególnie naturalne kopaliny, jak saletra chilijska, kainit a także fosforyty znane były już od dawna jako nawozy wzbogacające glebę w szereg metali ciężkich.

Obecnie kierunek rozwoju przemysłu nawozowego ulega zmianie i w asortymencie nawozów sztucznych, oferowanych rolnictwu, spotyka się

coraz więcej nawozów wysoko-koncentrowanych pod względem zawartości składnika głównego. W związku z tym należy raczej oczekiwać, że wprowadzanie metali ciężkich do gleby wraz z mineralnymi nawozami, typu NPK będzie się w przyszłości zmniejszać. Niemniej pewne ilości metali ciężkich będą wprowadzane do gleby i przy obliczaniu potrzeb pokarmowych roślin na poszczególne mikroelementy winny być brane one pod uwagę.

Tabela 5

*Mikroelementy w niektórych nawozach mineralnych wg Swaine, 1962
cyt. wg Bergmanna 1967*

Nazwa nawozu	Zawartość mikroelementów w mg/kg					
	B	Cu	Co	Mn	Mo	Zn
Siarczan amonu	0—6	0,3—10	0—0,14	0—40	0,1—0,2	1—500
Saletra sodowa	—	0	—	0—100	—	8
Saletra wapniowa	0—450	0—10	—	1—70	0,1	0,5
Mocznik	0—6	0,8	5	1—4	—	0,5—8
Fosforyty	3—180	1—300	1—10	40—2000	0,1—60	4—1000
Superfosfaty	3—100	1—270	1—10	10—1000	2—10	0,3—600
Tomasyna	10—1000	2—200	2—10	20000—70000	1—10	3—50
Kainit	30—100	10—25	1	70—130	—	0,5—8
40% sól potasowa	0—10	0—10	0	0—8	0—0,5	1—3
50% sól potasowa	0—10	0—10	0	0—8	—	—
Siarczan potasu	3—40	0—10	0,1	1—13	0—0,3	2—8
Kalimagnezja	3—70	0,1	1	0—40	—	—
Węglan wapnia	0—10	2—125	0,4	40—1200	0,1—15	0—450

Przy obecnie stosowanym poziomie nawożenia w Polsce (według danych rocznika statystycznego 1969) i przy przeciętnej zawartości metali ciężkich w nawozach powszechnie stosowanych w rolnictwie, wnosi się corocznie na 1 ha gruntów ornych około 10 g miedzi, 40 g boru, 50 g cynku i 50 g manganu. Dane powyższe dotyczą gospodarstw indywidualnych, natomiast w państwowych gospodarstwach rolnych ilości metali ciężkich wprowadzanych do gleb są dwukrotnie większe, ze względu na wyższe dawki nawozów mineralnych.

Podane ilości metali ciężkich są jedynie orientacyjne, ponieważ w każdym przypadku uzależnione są od chemicznego składu stosowanego nawozu. Przykładem może być duże zróżnicowanie zawartości molibdenu w nawozach wapniowych. W dawce 15 q CaO/ha, w postaci węglanu wapniowego poketowego, wprowadza się do gleby ponad 22 g Mo, razem z wapnem poflotacyjnym dostaje się do gleby 8,5 g Mo, natomiast najczęściej stosowany nawóz — wapno rolnicze, w wyżej wymienionej dawce, zawiera tylko 1,2 g Mo (26).

Stałe stosowanie różnych materiałów nawozowych może powodować także wzrost zawartości w glebie innych metali ciężkich (np. Pb, Cd, As, Cr, Ba), które mogą być szczególnie szkodliwe dla organizmów żywych.

Nawozy mineralne typu NPK nie zawierają przypuszczalnie dużych ilości wyżej wymienionych metali ciężkich. Natomiast materiały używane do wapnowania gleb są bardzo zróżnicowane pod względem zawartości tych pierwiastków. Stosowanie np. dolomitów (21) czy lokalnie wapna jeziorowego, tzw. gytii (36) przyczynia się do nagromadzania w glebie pierwiastków, nie uważanych na razie za niezbędne dla życia roślin i zwierząt, jak np. Ba, Pb, As, Cr i Sr.

Odpady przemysłowe hutnicze cynkowe i manganowe, stosowane już w naszym rolnictwie do wapnowania gleb, stanowią często bardzo istotne źródło różnych metali ciężkich (24). Zagadnienie to zostanie przedstawione w rozdziale dotyczącym odpadów przemysłowych.

Nawozy organiczne i ścieki miejskie

Składniki mineralne wprowadzane do gleby wraz z nawozami organicznymi, a zwłaszcza z obornikiem stanowią nadal istotną pozycję (szczególnie w gospodarstwach indywidualnych w Polsce), pomimo że w bilansie nawozowym obserwuje się stopniowy spadek udziału obornika (za ostatnie dziesięć lat udział obornika w bilansie nawozowym zmniejszył się o 11%). Jednakże w związku z planowanym wzrostem pogłowia zwierząt w najbliższym okresie należy oczekiwać raczej wzrostu produkcji obornika na 1 ha użytków rolnych.

Wprowadzanie metali ciężkich do gleby wraz z obornikiem uważa się powszechnie za korzystny sposób uzupełniania zawartości mikroelementów w glebach.

Inne nawozy organiczne, poza obornikiem, są także źródłem metali ciężkich. Zawartość tych pierwiastków w różnych nawozach organicznych ulega dużym wahaniom, np. komposty zawierają szczególnie duże ilości cynku. Stosunkowo najmniejsze ilości metali ciężkich występują w płynnych nawozach organicznych (tab. 6)

Tabela 6

Zawartość mikroelementów w nawozach organicznych, w g/100 kg
[co odpowiada 10 ppm] wg Kick'ego 1962, cyt. za Ruszkowską, 1970

Rodzaj nawozu	Cu	Mn	Zn	Mo	B
Obornik	0,2—0,7	3—4	1,5—2,0	0,05	0,3—0,6
Gnojówka	0,04	0,1	—	ślady	0,2—0,4
Komposty miejskie	13—20	50	30—200	0,1	5

Przy przeciętnej dawce obornika 200 q/ha, uwzględniając średnią zawartość poszczególnych mikroelementów, wprowadza się do gleby: 600—800 g manganu, 300—400 g cynku, 60—120 g boru i 10 g molibdenu. Niestety brak jest danych na temat zawartości pozostałych metali ciężkich. Systematyczne wieloletnie stosowanie obornika może spowodować znaczne nagromadzenie w glebie niektórych metali ciężkich. Przy nawożeniu obornikiem w dawce 200 q/ha przez 40 lat na doświadczalnych polach w Skierniewicach wprowadzono na 1 ha gleby 64 kg cynku i zwiększono ogólną zawartość tego pierwiastka o 100% (30).

W przypadku stosowania nawozów organicznych nie zachodzi na ogół możliwość wprowadzania do gleby toksycznych dawek metali ciężkich, pomimo że pierwiastki te, a szczególnie występujące w kompostach ze ścieków miejskich są bardzo łatwo przyswajalne przez rośliny.

Doświadczenia (22) z zastosowaniem kompostów ze ścieków miejskich w nawożeniu warzyw wykazały, że rośliny pobrały zwiększone ilości wszystkich metali ciężkich (tab. 7).

Tabela 7

Zawartość metali ciężkich w polach nawożonych kompostami miejskimi, w ppm (wg Le Riche, 1968)

	Cu	Zn	Ni	Pb	Cr
Pole zerowe	5,0	56,0	1,0	0,89	0,42
Pole nawożone	16,0	110,0	7,2	1,40	0,80

W Polsce stosowano od wielu lat wody ściekowe, lokalnie do nawadniania łąk. Analizy składu chemicznego używanych wód wskazywały, że przy tych zabiegach melioracyjnych wprowadzane były również różne ilości metali ciężkich do gleb, co także zmieniało ich zawartość w roślinach (tab. 8 i 9).

Tabela 8

Zawartość Fe, Cu, Co, Mn i Mo w ściekach w mg/l (cyt. za Biernacką, 1970)

Miejscowość	Fe	Cu	Co	Mn	Mo
Wrocław	5,34	0,29	0,014	0,60	0,034
Bydgoszcz	4,46	0,20	ślady	0,40	0,031
Łódź	13,50	0,83	0,033	0,64	0,035

Tabela 9

Zawartość niektórych metali ciężkich w sianie z łąk mineralnych nawadnianych ściekami w ppm (wg Biernackiej, 1970)

Pierwiastek	Okresy nawadniania w latach			
	0	10	30	60
Co	0,028	0,031	0,054	0,068
Cu	5,10	8,60	15,30	10,80
Mo	0,22	0,35	0,40	0,71

W wyniku 30-letniego nawadniania ściekami miejskimi mieszanymi, ilości boru, kobaltu i manganu w 20 cm warstwie gleby na tych terenach zwiększyły się pięciokrotnie, ilość molibdenu podwoiła się, a zawartość miedzi wzrosła aż dziesięciokrotnie (5).

Wzrost zawartości mikroelementów w glebach pod wpływem nawadniania spowodował także zwiększone pobranie tych pierwiastków przez rośliny (tab. 9). Stężenie metali ciężkich po tak długotrwałym stosowaniu ścieków miejskich nie wzrosło do poziomu toksycznego (4). Jednakże w zależności od składu chemicznego używanych ścieków, a także od ich dawki, zawartość tych pierwiastków w roślinach może osiągnąć dość duże stężenie. W związku z tym skład chemiczny roślin z łąk nawadnianych ściekami miejskimi powinien być stale kontrolowany, przede wszystkim ze względu na ich wartość pokarmową.

Odpady przemysłowe

Stały wzrost uprzemysłowienia wiąże się ściśle ze zwiększeniem ilości odpadów zarówno z zakładów przemysłowych, jak i górniczych. Różne ośrodki przemysłowe oraz górnicze gromadzą pokaźne ilości szlamów, żużli, odpadów poflotacyjnych oraz skał płonnych.

Częstymi składnikami tych odpadów są metale ciężkie, choć ilości ich mogą być bardzo różne. Odpady zakładów metalurgicznych czy kopalni zawierają na ogół zwiększone ilości określonego metalu (np. Cu, Co, Mn) oraz śladowe ilości pozostałych pierwiastków (tab. 10).

Składowanie odpadów w pobliżu zakładów przemysłowych na hałdach, zasypywanie ich do ziemi czy też wywożenie na wysypisko śmieci, oprócz dewastacji terenów użytkowanych rolniczo, powoduje niebezpieczeństwo zwiększenia stężenia metali ciężkich w glebach (tab. 4).

Metale ciężkie występujące w odpadach mogą dostawać się do gleb, wód gruntowych lub zbiorników wodnych i powodować niekorzystne zmiany wartości pokarmowej roślin.

Tabela 10

Metale ciężkie w niektórych odpadach przemysłowych i górniczych (wg Malczewskiego i Machnickiego, 1970)

Pierwiastek	Zawartość w ‰	Produkt	Przemysł	Występowanie innych metali ciężkich ¹⁾
Cu	0,1—0,3	Odpad flotacyjny z rud miedzi	Górnicy	Co (0,03), Fe (1,55), Zn (0,02), Pb (0,02), As (0,03), Sb (0,0001), Cd (0,015)
Pb	0,40	Odpad flotacyjny z rud cynkowo-ołowiwych	Górnico-hutniczy	Cd (0,004), Cu (0,008), Co (0,0003), Pb (0,44), As (0,03), Sb (0,002), Ni (0,002), Fe (2,76)
Zn	0,5—2,0	Żużel z pieców przewałowych	Górnico-hutniczy	As (0,09), Co (0,006), Mn (0,5), Pb (0,4)
Co	8	Szlam kobaltowy	Metalurgiczny	Cu (1,19), Mn (1,04), Ni (0,12), Pb (0,37), Zn (12,80)
Mn	15	Odpad z produkcji hydrochinonu	Chemiczny	Cu (0,07), Fe (3,8), Zn (0,1)
Mo	7	Szlam molibdenowy	Chemiczny	
	0,34	Żużel stalowniczy	Hutniczy	Cr (0,0013), Cu (śl).

1) procentowe zawartości pierwiastków podano w nawiasach

Tylko w okresie jednego roku (1963) na terenie Wielkiej Brytanii zostało zdewastowanych przez przemysł i niezdatnych do użytkowania rolniczego 40 000 ha terenów uprawnych. Badania Goodmana (11) dotyczące zawartości miedzi i cynku w trawach rosnących na terenach zdewastowanych przez przemysł wykazały, że ilość miedzi wzrosła dwukrotnie, a ilość cynku wielokrotnie w porównaniu z trawami rosnącymi na glebach o przeciętnej zawartości tych pierwiastków.

Zalecane i propagowane ostatnio wykorzystanie dla celów rolnictwa różnych odpadów przemysłowych stwarza dodatkowe problemy związane z wpływem przemysłu na środowisko przyrodnicze. Wprowadzenie bowiem odpadów przemysłowych do gleb przyczynia się równocześnie do kumulowania w nich szeregu metali ciężkich.

W Polsce odpady przemysłowe nie są obecnie stosowane na szeroką skalę. Ze względu na koszty transportu używane są przez rolników lokalnie, najczęściej w celu uregulowania kwasowości gleb, poprawienia właściwości gleb lekkich oraz do wzbogacenia gleb w mikroelementy. Do uregulowania kwasowości gleb lekkich używane są przede wszystkim odpady zawierające duże ilości wapna i magnezu. Przykładem takiego wykorzystania jest stosowanie odpadów flotacyjnych z rud cynkowo-ołowiowych i rud miedzi oraz żużlu z hut cynku. Wprowadzanie dużych ilości tych materiałów do gleb powoduje jednocześnie wzrost zawartości różnych metali ciężkich, np. 20 q odpadów na ha wnosi około 2 kg arsenu i 9 kg ołowiu.

Prowadzone od lat badania laboratoryjne i polowe (8) wykazały, że szereg odpadów przemysłowych i górniczych może być wykorzystany w rolnictwie, jako materiał poprawiający właściwości fizyczno-chemiczne gleb. Zwłaszcza materiały zawierające minerały ilaste oraz niektóre składniki pokarmowe zalecane są do melioracji gleb lekkich. Jednak przy stosunkowo wysokich dawkach 600—800 q/ha odpadów, ilości wprowadzanych metali ciężkich, a zwłaszcza miedzi mogą być znaczne. Często metale ciężkie, a szczególnie miedź występuje w tych odpadach w formach łatwo rozpuszczalnych, a więc i łatwo dostępnych dla roślin (tab. 11).

Stosowanie odpadów przemysłowych, jako środków zwiększających naturalną zasobność gleb w mikroelementy nie weszło jeszcze powszechnie do praktyki rolniczej. Znane są jednak przypadki używania przez ogrodników podwarszawskich szlamu molibdenowego z produkcji trójtlenku molibdenu, jako nawozu molibdenowego.

Przeprowadzona inwentaryzacja odpadów przemysłowych i górniczych (24) pozwoliła w pewnym zakresie na ukierunkowanie prac odnośnie możliwości wykorzystania tych odpadów, jako nawozów mikroelementowych.

Tabela 11

Zawartość rozpuszczalnych form manganu i miedzi w odpadach przemysłowych używanych do ilowania gleb, w ppm (wg Droese, Gastoła i Trzeckiego, 1970)

Nazwa kopalni produkującej odpady	Mn	Cu
Krzemionka	32	34
Konrad	23	445
Lena	25	870
Lubin	3	195
Machów	13	1

Ponieważ odpady przemysłowe mogą również zawierać metale silnie toksyczne lub mikroelementy w ilościach toksycznych dla organizmów żywych, koniecznym warunkiem racjonalnego ich wykorzystania w rolnictwie jest wprowadzenie na szeroką skalę badań laboratoryjnych oraz doświadczeń polowych.

Jedynie w oparciu o wyniki prac badawczych, uwzględniających uboczne oraz następce skutki wprowadzania metali ciężkich do układów ekologicznych, będzie można stosować różne preparaty chemiczne (w tym także odpady przemysłowe) w rolnictwie bez ryzyka zachwiania biologicznej równowagi środowiska człowieka.

LITERATURA

1. Adamus W. A.: Rep. Welsh Soil Disc. 9, 89—97, 1968.
2. Alloway W. H.: Adv. Agron. 20, 235—274, 1968.
3. Bergmann W.: Die Versorgung von Böden und Pflanzen mit den wichtigsten Mikronährstoffen, Berlin, 1967.
4. Biernacka E.: Roczn. Nauk roln. 77-F-4, 569—583, 1970.
5. Biernacka E.: Roczn. Nauk roln. 77/F-4, 545—567, 1970.
6. Borecki Z., Czerwińska E., Eckstein Z., Kowalik R.: Chemiczne środki grzybobójcze, 315, Warszawa, 1965.
7. Czyż A., Godzik S., Greszta J., Olszowski J.: Ochr. Przyr. 33, 309—338, 1968.
8. Droese H., Gastoł J., Trzecki T.: Roczn. Nauk roln. 21, 279—296, 1970.
9. Erne K., Borg K.: Ecol. Res. Com. Bul. 5, 31—33, 1969.
10. Głazowska M. Ja.: 4. Wsięg. Zjazd Poczwow. Tezisy Dokł. 1, 8—9, 1970.
11. Goodman G. T.: Ecol. Res. Com. Bul. 5, 3—16, 1969.
12. Gregory R. P. G., Bradshaw A. D.: New Phytol. 64, 131—143, 1965.
13. Hodgson J. F.: Chemistry of trace elements with reference to trace element concentration in plants. Maszynopis.
14. Hordyńska S., Legatowa B.: Roczn. PZH, 22, 317—319, 1971.
15. Just J., Kelus J.: Roczn. PZH, 20, 631—635, 1969.

16. Just J., Kelus J.: Roczn. PZH, 22, 249—256, 1971.
17. Juszkiewicz T.: Zesz. Probl. Post. Nauk roln. 51, 31—34, 1964.
18. Kabata A.: Przegl. geol. 4, 181—184, 1957.
19. Kabata-Pendias A.: Pierwiastki śladowe w glebie, w wodzie i w powietrzu. Mater. Konw. PAN, 39—53, 1967.
20. Kabata-Pendias A., Pendias H.: Kwart. geol. 14, 259—270, 1970.
21. Kac-Kacas M., Ruśkiewicz M.: Roczn. Nauk roln. 92-A-3, 335—348, 1966.
22. Le Rich H. H.: J. Agr. Sci. Com, 71, 205—208, 1968.
23. Löfroth G.: Ecol. Res. Com. Bul. 4, 1—29, 1969.
24. Malczewski Z., Machnicki B.: Zestawienie odpadów przemysłowych występujących w przemyśle chemicznym, hutnictwie i kopalnictwie rud oraz w przemyśle cementowym — zawierającym mikroelementy — oparte o informacje zebrane w okresie styczeń—marzec 1970. Tarnów, 1970.
25. Maziarska S., Strusińska A., Wyszyńska H.: Roczn. PZH, 22, 399—406, 1971.
26. Mazur T.: Acta Agr. Silv. Ser. Agr. 10/1, 3—40, 1970.
27. Moore N.: Ecol. Res. Com. Bul. 5, 36—41, 1969.
28. Myśków W.: Wpływ chemizacji w rolnictwie na życie gleby. Maszynopis.
29. Nilsson R.: Ecol. Res. Com. Bul. 5, 56—63, 1969.
30. Nowosielska H.: Roczn. Nauk roln. 91-A-2, 429—439, 1966.
31. Purves D.: Trans. 9th Inter. Congress ISSS. 2, 351—355, 1968.
32. Rusiecki W.: Zesz. Probl. Post. Nauk roln. 51, 11—21, 1964.
33. Ruszkowska M.: Wpływ mikroelementów na plon i na ich wartość spożywcza i pastewną. Kalend. Agrochem. Warszawa, 1970.
34. Rühling A., Tyler G.: Bot. Notiser, 121, 321—342, 1968.
35. Rühling A., Tyler G.: Bot. Notiser, 122, 248—259, 1969.
36. Stasiak J.: Roczn. Nauk roln. 92-A-3, 375—387, 1966.
37. Stocks P., Davies R. I.: British J. Cancer, 18, 14—24, 1964.
38. Szuber T.: Zesz. Probl. Post. Nauk roln. 51, 125—130, 1964.
39. Young G.: Nat. Geogr. Mag. 138, 738—781, 1970.