

**Analiza wpływu obecności wybranych substancji
powodujących ryzyko w glebie lub w ziemi
na zdrowie ludzi i stan środowiska
w celu weryfikacji lub wyznaczenia
ich dopuszczalnych zawartości
w glebie i w ziemi**

Opracowanie eksperckie

Zamawiający:

Generalna Dyrekcja Ochrony Środowiska

Wykonawca:

Konsorcjum CONTENT:

Cenia-Ekspertyzy Anicenta Bubak

Uniwersytet Rolniczy
im. Hugona Kołłątaja w Krakowie

Nazwisko autora	Afiliacja
Dr Anicenta Bubak	Cenia-Ekspertyzy Anicenta Bubak
Dr hab. inż. Tomasz Zaleski	Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie
Dr Anna Wisła-Świder	Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie
mgr Dariusz Piotrowski	I2 Analytical Ltd. Sp. z o.o. Oddział w Polsce

Opracowanie jest sfinansowane w ramach realizacji projektu nr POPT.02.01.00-00-0287/19 „Kontynuacja wsparcia funkcjonowania sieci organów środowiskowych i instytucji zarządzających funduszami unijnymi "Partnerstwo: Środowisko dla Rozwoju" w latach 2020-2021”, dofinansowanego ze środków Funduszu Spójności w ramach Programu Operacyjnego Pomoc Techniczna 2014-2020, Oś priorytetowa 2 – Skuteczny i efektywny system realizacji polityki spójności; Działanie 2.1 – Wsparcie instytucji”

Spis treści

Nazwy i skróty wykorzystywane w opracowaniu	5
1. Wstęp	8
2. Ocena substancji zgłaszanych jako zanieczyszczenie gleby i ziemi w postępowaniach prowadzonych przez rdoś, innych niż wymienione w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ pod kątem spełniania definicji substancji powodującej ryzyko z ustawy – Prawo ochrony środowiska	9
2.1. Usystematyzowanie informacji na temat substancji powodujących ryzyko	9
2.1.1. Pierwiastki promieniotwórcze	10
2.1.2. Minerale krzemianowe	13
2.1.3. Jony	14
2.1.4. Metale	23
2.1.5. Tlenki metali	28
2.1.6. Chlorek sodu	28
2.1.7. Amonowe i nitrowe pochodne benzenu i toluenu	29
2.1.8. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	32
2.1.9. PFAS	35
3. Uproszczona procedura oceny, czy dana substancja jest substancją powodującą ryzyko, w przypadku napotkania zgłoszeń dot. nowych substancji niewymienionych w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ	36
4. Metoda oceny ryzyka zdrowotnego	40
4.1. Identyfikacja zagrożenia	42
4.2. Ocena narażenia	42
4.3. Ocena zależności dawka-odpowiedź	47
4.4. Charakterystyka ryzyka	48
4.5. Ustalenie dopuszczalnej zawartości substancji powodującej ryzyko w glebie	50
5. Analiza wpływu substancji powodujących ryzyko w glebie lub w ziemi na zdrowie ludzi i stan środowiska znajdujących się na liście w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ	50
5.1. Ocena ryzyka zdrowotnego	50
5.1.1. Substancje o działaniu toksycznym	51
5.1.2. Substancje o działaniu rakotwórczym	54
5.2. Ocena ryzyka ekologicznego	56
6. Analiza wpływu substancji powodujących ryzyko w glebie lub w ziemi na zdrowie ludzi i stan środowiska niewymienionych na liście w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ	59
6.1. Ocena ryzyka zdrowotnego	59
6.1.1. Substancje o działaniu toksycznym	59
6.1.2. Substancje o działaniu rakotwórczym	61
6.2. Ocena ryzyka ekologicznego	61



6.3.	Ocena ryzyka zdrowotnego dla innych substancji powodujących ryzyko.....	62
6.3.1.	Substancje promieniotwórcze	62
6.3.2.	Azbest	63
7.	Przegląd zawartości substancji powodujących ryzyko w glebach Polski.....	64
7.1.	Substancje powodujące ryzyko znajdujące się na liście w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ	65
7.2.	Substancje powodujące ryzyko niewymienione na liście w załączniku nr 1 do rozporządzenia w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi.....	68
8.	Przegląd dopuszczalnych zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie na zdrowie ludzi i stan środowiska w prawodawstwie wybranych krajów Unii Europejskiej.....	72
8.1.	Holandia	72
8.2.	Czechy	75
8.3.	Niemcy	76
8.4.	Litwa	77
8.5.	Włochy.....	79
8.6.	Wielka Brytania	80
9.	Ustalenie dopuszczalnej zawartości w glebie substancji powodujących ryzyko	81
9.1.	Substancje powodujące ryzyko znajdujące się na liście w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ	82
9.2.	Substancje powodujące ryzyko niewymienione na liście w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ	90
10.	Ocena, w jaki sposób ustalenia ekspertyzy mogą być przydatne do zmiany treści rozporządzenia OZPZ	94
11.	Podsumowanie.....	102
12.	Piśmiennictwo	107
13.	Spis tabel.....	113
14.	Spis rysunków	113
15.	Załączniki	113

Nazwy i skróty wykorzystywane w opracowaniu

Nazwy aktów prawnych	Znaczenie
Dyrektywa IED	oznacza dyrektywę Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 roku w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola) (Dz.U.UE z 2010 roku L 334, str. 17-119)
Dyrektywa Szkodowa	oznacza dyrektywę 2004/35/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 21 kwietnia 2004 roku w sprawie odpowiedzialności za środowisko w odniesieniu do zapobiegania i zaradzania szkodom wyrządzonym środowisku naturalnemu (Dz. U. UE z 2004 roku L 143, str. 56-75)
Prawo Atomowe	oznacza ustawę z dnia 29 listopada 2000 r. Prawo atomowe (tj. Dz. U. z 2019 r. poz. 1792 z późn. zm.)
Prawo geodezyjne i kartograficzne	oznacza ustawę z dnia 17 maja 1989 r. - Prawo geodezyjne i kartograficzne (tj. Dz. U. z 2019 r. poz. 725 z późn. zm.)
Prawo Wodne	oznacza ustawę z dnia 20 lipca 2017 r. Prawo wodne (tj. Dz. U. z 2020 r. poz. 310 z późn. zm.)
Rozporządzenie CLP	oznacza rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 roku w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin (Dz. U. UE z 2008 roku L 353, str. 1-1355)
Rozporządzenie zmieniające CLP	Rozporządzenie Komisji (UE) 2018/669 z dnia 16 kwietnia 2018 r. zmieniające, w celu dostosowania do postępu naukowo-technicznego, rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin
Rozporządzenie w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach	oznacza rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach (Dz. U. poz. 1277)
Rozporządzenie w sprawie gleboznawczej klasyfikacji gruntów	oznacza rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 12 września 2012 roku w sprawie gleboznawczej klasyfikacji gruntów (Dz.U. z 2012 roku poz. 1246)
Rozporządzenie w sprawie katalogu odpadów	oznacza rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. poz. 10)
Rozporządzenie w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu jednolitych części wód podziemnych	oznacza rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 11 października 2019 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu jednolitych części wód podziemnych (Dz. U. poz. 2148)
Rozporządzenie w sprawie kryteriów oceny wystąpienia szkody w środowisku	oznacza rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 roku w sprawie kryteriów oceny wystąpienia szkody w środowisku (Dz.U. z 2016 roku, poz. 1399)
Rozporządzenie w sprawie oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi	oznacza rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 roku w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz. U. z 2016 roku poz. 1395)
Rozporządzenie OZPZ	
Rozporządzenie w sprawie warunków jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków	oznacza rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych (Dz. U. poz. 1311)
Rozporządzenie REACH	oznacza rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1907/2006 z dnia 18 grudnia 2006 roku w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów

Nazwy aktów prawnych	Znaczenie
	(REACH) i utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów (Dz. U. UE z 2006 roku L 396, str. 1-794)
Ustawa CLP	oznacza ustawę z dnia 25 lutego 2011 r. o substancjach chemicznych i ich mieszaninach (tj. Dz. U. z 2019 r. poz. 1225 z późn. zm.)
Ustawa MPZP	oznacza ustawę z dnia 27 marca 2003 r. o planowaniu i zagospodarowaniu przestrzennym (tj. Dz. U. z 2020 r. poz. 293 z późn. zm.)
Ustawa o Odpadach	oznacza ustawę z dnia 14 grudnia 2012 roku o odpadach (Dz. U. z 2019 roku poz. 701 z późn. zm.)
Ustawa POŚ	oznacza ustawę z dnia 27 kwietnia 2001 roku prawo ochrony środowiska (Dz. U. z 2018 roku, poz. 799 ze zm.).
Ustawa Szkodowa	oznacza ustawę z dnia 13 kwietnia 2007 roku o zapobieganiu szkodom w środowisku i ich naprawie (Dz. U. z 2018 roku poz. 954 ze zm.).
Zawiadomienie w sprawie klasyfikacji odpadów	Zawiadomienie Komisji dotyczące wytycznych technicznych w sprawie klasyfikacji odpadów (Dz. U. L 124 z 9.4.2018 s. 1).

Skrót	Rozwinięcie
ABS _d	<i>Fraction of contaminant absorbed dermally from soil</i> - frakcja zanieczyszczenia adsorbowana z gleby przez skórę
AF	<i>Adherence factor</i> - współczynnik przyczepności gleby do skóry
AT	<i>Averaging Time</i> - czas uśredniania
ATSDR	<i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i> - Agencja ds. substancji toksycznych i rejestru chorób
BW	<i>Body Weight</i> – masa ciała
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i> – baza danych o substancjach chemicznych
CDI	<i>Chemical Daily Intake</i> – dawka substancji pobrana daną drogą narażenia
CF	<i>Conversion Factor</i> – współczynnik przeliczeniowy
CLP	<i>Classification, Labeling and Packaging</i> – klasyfikacja, oznakowanie i pakowanie
CR	<i>Cancer Risk</i> – ryzyko nowotworowe
DFS	<i>Age-adjusted Intake Factor</i> - wskaźnik pobrania drogą dermalną zależny od wieku
ECHA	<i>European Chemicals Agency</i> – Europejska Agencja Chemikaliów
Eco-SSL	<i>Ecological Soil Screening Level</i> - wartości wskaźników ekologicznych
ED	<i>Exposure Duration</i> – okres trwania narażenia
EF	<i>Exposure Frequency</i> – częstotliwość narażenia
EFSA	<i>European Food Safety Authority</i> - Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności
EN	<i>European Norm</i> – Norma Europejska
GDOŚ	Generalna Dyrekcja Ochrony Środowiska
GIABS	<i>Gastrointestinal Absorption Factor</i> - współczynnik absorpcji żołądkowo-jelitowej
H	H-statements, <i>Hazard statements</i> – kod wskazujący rodzaj zagrożenia
HQ	<i>Hazard Quotient</i> – iloraz zagrożenia
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i> – Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem
IED	<i>The Industrial Emission Directive</i> – Dyrektywa w sprawie emisji przemysłowych
IFS	<i>Age-adjusted Intake Factor</i> - wskaźnik pobrania drogą pokarmową zależny od wieku

Skrót	Rozwinięcie
IRIS	<i>Integrated Risk Information System</i> – Zintegrowany System Informacji o Ryzyku
ISBN	<i>International Standard Book Number</i> – Międzynarodowy Znormalizowany Numer Książki
IRS	<i>Ingestion Rate for soil</i> - wskaźnik pobrania gleby
IUR	<i>Inhalation Unit Risk</i> - jednostkowe ryzyko inhalacyjne
NOAEL	<i>No-Observed-Adverse-Effect Level</i> – wskaźnik screeningowy związany z brakiem szkodliwych efektów przy określonym stężeniu badanej substancji
OZPZ	Rozporządzenie OZPZ
PBT	<i>persistent, bioaccumulative and toxic</i> - substancje trwałe w środowisku, zdolne do bioakumulacji oraz toksyczności
PEF	<i>Particulate Emission Factor</i> - współczynnik emisji cząstek gleby
PFAS	<i>Perfluorinated Alkylated Substances</i> - per- oraz polifluorowane alkilowe związki
PFOA	kwas perfluorooktanowy
PFOS	kwas perfluorooktanosulfonowy
PN	Polska Norma
POŚ	Ustawa POŚ
PTG	Polskie Towarzystwo Gleboznawcze
R	ryzyko zdrowotne rozumiane jako dodatkowe, ponad poziom naturalny w środowisku, prawdopodobieństwo wystąpienia przypadków nowotworu
RBA	<i>Relative Bioavailability</i> – względna biodostępność
RBRL	<i>Risk-based Remedial Level</i> – poziom remediacyjny wyznaczony w oparciu o wyniki ryzyka zdrowotnego
RDOŚ	Regionalna Dyrekcja Ochrony Środowiska
REACH	<i>Regulation for Register, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals</i> – Rozporządzenie w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów
RfC	<i>Reference concentration</i> – stężenie referencyjne
RfD	<i>Reference Dose</i> – dawka referencyjna
SA	<i>Surface Area</i> - powierzchnia skóry będąca w kontakcie z glebą
SF	<i>Slope Factor</i> – współczynnik nachylenia
SGP	Systematyka gleb Polski
SSL	<i>Soil Screening Level</i> – poziom screeningowy dla gleb
TPH	<i>Total Petroleum Hydrocarbons</i> – węglowodory ropopochodne
SVHCs	<i>Candidate List of Substances of Very High Concern</i> - Listy kandydackiej substancji stanowiących bardzo duże zagrożenie
TR	<i>Target Risk</i> – docelowy poziom ryzyka nierakotwórczego lub rakotwórczego
US EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> – Amerykańska Agencja ds. Ochrony Środowiska
VF	<i>Volatilization Factor</i> - współczynnik parowania gleba/powietrze
vPvB	<i>very persistent and very bioaccumulative</i> – substancje o bardzo dużej trwałości w środowisku oraz bardzo dużej zdolności do bioakumulacji
WHO	<i>World Health Organization</i> – Światowa Organizacja Zdrowia
WWA	wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

1. Wstęp

Ekspertyza dotycząca analizy wpływu obecności wybranych substancji powodujących ryzyko w glebie lub w ziemi na zdrowie ludzi i stan środowiska miała na celu:

- zaproponowanie procedury oceny substancji pod kątem zakwalifikowania jej jako substancji powodującej ryzyko, w myśl definicji zawartej w ustawie z dnia 27 kwietnia 2001 r. – Prawo ochrony środowiska (Dz. U. z 2020 r., poz. 1219 z późn. zm.), w oparciu o którą będzie można dokonywać oceny czy dana substancja spoza listy w rozporządzeniu OZPZ spełnia definicję substancji powodującej ryzyko szczególnie istotnej dla ochrony powierzchni ziemi;
- weryfikację lub wyznaczenie dopuszczalnych zawartości w glebie i w ziemi na podstawie zaproponowanej i opisanej analizy wpływu obecności tej substancji w glebie lub w ziemi na zdrowie ludzi i stan środowiska dla substancji wymienionych w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ oraz nie znajdujących się na tej liście.

Weryfikacja i wyznaczenie dopuszczalnych zawartości w glebie i w ziemi obejmowało kilka etapów. Pierwszy etap obejmował określenie, czy inne niż wymienione w załączniku nr 1 do rozporządzenia w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi substancje odpowiadają definicji substancji powodującej ryzyko z ustawy – Prawo ochrony środowiska. Dla substancji, które spełniają ten warunek sporządzono charakterystykę na podstawie informacji w rozporządzeniu CLP wraz z oceną klas zagrożenia wymienionych w częściach 2-5 załącznika I do tego rozporządzenia.

W drugim etapie, dla substancji wyszczególnionych w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ oraz tam niewymienionych wyznaczono dopuszczalne zawartości substancji powodującej ryzyko w glebie w oparciu o ocenę ryzyka zdrowotnego oraz o ocenę ryzyka ekologicznego, z zastosowaniem wskaźników ekologicznych wyznaczonych przez US EPA.

Trzeci etap prac polegał na przeglądzie piśmiennictwa wykrywanych substancji w glebach Polski będących przedmiotem ekspertyzy.

Kolejny czwarty etap dotyczył przeglądu aktów prawnych sześciu wybranych krajów europejskich o zróżnicowanych systemach prawnych.

Porównanie wyznaczonych dopuszczalnych zawartości z poziomami oznaczanymi w różnych glebach na terenie Polski oraz określonymi w innych krajach Europy stanowiło uzasadnienie do wprowadzenia wyznaczonych wartości z wykorzystaniem oceny ryzyka zdrowotnego oraz środowiskowego.

Na tej podstawie zaproponowano zmiany w treści załącznika nr 1 do rozporządzenia OZPZ dla substancji, które tam już występują oraz dodanie nowych substancji. W toku prac sformułowano także propozycje zmian w treści rozporządzenia w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi.

2. Ocena substancji zgłaszanych jako zanieczyszczenie gleby i ziemi w postępowaniach prowadzonych przez rdoś, innych niż wymienione w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ pod kątem spełniania definicji substancji powodującej ryzyko z ustawy – Prawo ochrony środowiska

2.1. Usystematyzowanie informacji na temat substancji powodujących ryzyko

Substancje zgłaszane jako zanieczyszczenie gleby i ziemi w postępowaniach prowadzonych przez rdoś, inne niż wymienione w załączniku nr 1 do rozporządzenia w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi obejmują kilka grup substancji:

- I. pierwiastki promieniotwórcze:
 - rad,
- II. minerały krzemianowe:
 - azbest,
- III. jony:
 - siarczany,
 - siarkę siarczanową,
 - fosforany,
 - fluorki,
 - chlorki,
 - azotany,
 - azotyny,
 - azot amonowy,
- IV. metale:
 - srebro,
 - glin,
 - tal,
 - żelazo,
 - mangan,
 - potas,
- V. tlenki metali:
 - tlenek żelaza(III) [Fe_2O_3],
 - tlenek krzemu(IV) [SiO_2],
 - tlenek glinu(III) [Al_2O_3],
 - tlenek wapnia [CaO],
- VI. solankę
 - [NaCl],
- VII. amonowe i nitrowe pochodne benzenu i toluenu:
 - anilinę,
 - toluidynę,
 - nitrobenzen,
 - 1,3-dinitrobenzen,
 - 1,3,5-trinitrobenzen,
 - nitrotolueny (2-nitrotoluen, 3-nitrotoluen, 4-nitrotoluen),
 - dinitrotolueny (2,4-dinitrotoluen, 2,6-dinitrotoluen),
 - 2,4,6-trinitrotoluen,
 - 4-amino-2,6-dinitrotoluen,
- VIII. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne:
 - piren,

- fenantren,
- fluoranten.

W ramach niniejszej ekspertyzy rozpatrywano dodatkowo następujące substancje:

- antymon należący do metali;
- 1,2-dinitrobenzen, 1,4-dinitrobenzen, 2-amino-4,6-dinitrotoluen z grupy nitrowych pochodnych benzenu i toluenu;
- PFAS, czyli perfluorooctanosulfonian (PFOS) oraz perfluorooctanian (PFOA).

Wymienione substancje były analizowane z uwagi na umieszczenie ich na liście zanieczyszczeń zawartych w załączniku 1 w rozporządzeniu MŚ z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi jako substancje szczególnie istotne dla ochrony powierzchni ziemi albo zgłoszenie ich do rdoś jako substancji spełniającej definicję substancji powodującej ryzyko zgodnie z art. 3 pkt 37a Ustawy POŚ, mimo, że nie są ujęte na liście zanieczyszczeń w ww. załączniku. W myśl tej definicji poprzez substancję powodującą ryzyko rozumie się substancję stwarzającą zagrożenie i mieszaninę stwarzającą zagrożenie, należącą co najmniej do jednej z klas zagrożenia wymienionych w częściach 2-5 załącznika I do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywę 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (Dz. Urz. UE L 353 z 31.12.2008, str. 1, z późn. zm.), w szczególności substancje powodujące ryzyko, o których mowa w przepisach wydanych na podstawie art. 101a ust. 5 pkt 1.

Zapis art. 101a ust. 5 pkt 1 mówi o substancjach powodujących ryzyko szczególnie istotnych dla ochrony powierzchni ziemi, ich dopuszczalnych zawartościach w glebie oraz dopuszczalne zawartościach w ziemi, zróżnicowanych dla poszczególnych właściwości gleby oraz grup gruntów, wydzielonych w oparciu o sposób ich użytkowania. Na jego podstawie wydano rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz. U. poz. 1395) – Rozporządzenie OZPZ.

W załączniku nr 1 do ekspertyzy zaprezentowano tabelę 1.1, w której przedstawiono listę substancji powodujących ryzyko szczególnie istotnych dla ochrony powierzchni ziemi zamieszczonych w rozporządzeniu CLP wraz z klasyfikacją zagrożenia. W tabeli uwzględniono także zmiany wynikające z Rozporządzenia zmieniającego CLP, wydanego w 2018 r. zawierającego nowe substancje powodujące ryzyko, będące rezultatem postępu naukowo-technicznego.

Dla każdej z analizowanych substancji przyporządkowano jedną lub więcej substancji powodujących ryzyko. Większość wyspecyfikowanych substancji nie posiada identycznych nazw substancji w częściach 2-5 załącznika I do rozporządzenia CLP, zgodnych z podanymi w powyższych grupach.

2.1.1. Pierwiastki promieniotwórcze

Pierwiastki, które samorzutnie ulegają rozpadowi, podczas którego emitują promieniowanie jonizujące (α , β , lub/i γ) nazywamy promieniotwórczymi. Ze względu na ich pochodzenie w środowisku, dokonywany jest podział na: naturalne i antropogeniczne. Największy wkład w promieniotwórczość naturalną Ziemi mają: ^{235}U , ^{238}U , ^{226}Ra i ^{228}Ra jak również ^{210}Pb .

W Polsce można zidentyfikować ponad 29 minerałów zawierających uran: bekerelit, cypeit, czern uranowa, eliasyt, fosfouranylit, humit, kazolit, medżydyt, otenit, rutefordyn, skłodowskit, smółka uranowa, szarpit, szekingeryt, torbernit, metatorbernit, tregeryt, tucholit, uraninit, uranofan, uranosferyt, uranopilit, uranospinit, uranotoryt, B-uranotyl, wandenbrandeit, walpurgit, zeuneryt. Najpospolitsze minerały uranowe Polski to czern uranowa, smółka uranowa, otenit jak również torbernit oraz humit. Największe skupiska tych minerałów możemy odnaleźć w Sudetach i Górach Świętokrzyskich.

Głównymi źródłami antropogenicznymi pierwiastków promieniotwórczych są: awarie reaktorów jądrowych, składowanie oraz przetwórstwo paliw jądrowych, przemysł - szczególnie energetyczny (spalanie kopalin tj. węgiel kamienny, węgiel brunatny) oraz produkcja nawozów fosforowych jak również coraz częściej medycyna (radioterapia, radiofarmaceutyki). Wszystkie pierwiastki promieniotwórcze cięższe od uranu, otrzymywane syntetycznie, są nietrwałe.

Do podziału pierwiastków promieniotwórczych często stosowany jest system klasyfikowania według szeregów (rodzin) promieniotwórczych: uranowo-radowy, uranowo-aktynowy, torowy oraz neptunowy. Szereg uranowo-radowy rozpoczyna ^{238}U (czas połowicznego rozpadu $\Rightarrow T_{1/2} = 4,47 \cdot 10^9$ lat) i kończy ^{206}Pb . Dla szeregu uranowo-aktynowego początkowym pierwiastkiem jest ^{235}U ($T_{1/2} = 7,038 \cdot 10^8$ lat) i kończy ^{207}Pb . Kolejny to szereg torowy posiadający na początku ^{232}Th ($T_{1/2} = 1,405 \cdot 10^{10}$ lat) i na końcu ^{208}Pb . Z kolei ostatni szereg neptunowy otwiera ^{237}Np ($T_{1/2} = 2,14 \cdot 10^6$ lat), a zamyka ten szereg ^{209}Bi .

Wybrane pierwiastki promieniotwórcze:

Cez (Cs)

W stanie wolnym jest dość lekkim i miękkim srebrzystożółtym metalem. Występuje głównie w postaci glinokrzemianu – polucytu. Ma tylko jeden trwały izotop ^{133}Cs .

^{137}Cs – CAS 10045-97-3

^{137}Cs jest obecny w glebie na niewielkich głębokościach. Jego występowanie na terenie Polski głównie związane jest z wybuchem elektrowni jądrowej w Czarnobylu oraz wybuchami jądrowymi prowadzonymi w połowie XX wieku. Jego stężenia corocznie monitoruje w Polsce Centralne Laboratorium Ochrony Radiologicznej, gdyż okres połowicznego rozpadu wynosi około 30 lat co tłumaczy jego stałą obecność w przyrodzie.

Radon (Rn)

Jest gazowym pierwiastkiem promieniotwórczym, bezwonnym i bezbarwnym występującym w środowisku jako produkt rozpadu ^{222}Ra . Czas rozpadu radonu wynosi $T_{1/2} = 3,8$ dnia.

^{222}Rn - CAS 20076-01-1

Pierwiastek ten ma szczególny wpływ na zdrowie organizmów żywych gdyż gromadzi się w budynkach, tym większe im pomieszczenie jest bliżej gruntu – najwięcej w piwnicach.

Radon ma największy udział (40-50%) w ogólnym bilansie dawek promieniowania ze źródeł naturalnych w Polsce. Największe zagrożenie dla zdrowia ludzi powoduje poprzez pochodne swojego rozpadu tj. ^{218}Po , ^{214}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi , które stanowią zagrożenie m.in. po wdychaniu radonu. Średnia roczna dawka narażenia radonu wynosi od 1 do 3 mSv.

Od 1995 roku wprowadzono limit stężenia radonu w budynkach mieszkalnych, który nie może przekroczyć wartości 200 Bq/m³.

Tor (Th)

W stanie wolnym jest szarym metalem. Nie posiada izotopów trwałych. Naturalny tor jest mieszkanką 2 izotopów: ^{232}Th ($T_{1/2} = 1,4 \cdot 10^{10}$ lat) oraz ^{228}Th ($T_{1/2} = 1,9$ lat). W przyrodzie najpowszechniejszymi minerałami zawierającym tor są: toryt (ThSiO_4) oraz torianit (ThO_2).

^{232}Th – CAS 7440-29-1

^{228}Th – CAS 14274-82-9

Uran (U)

W stanie wolnym jest srebrzystobłękitnym, ciągliwym i kowalnym metalem. W przyrodzie występują cztery naturalne izotopy uranu, takie jak: ^{230}U , ^{234}U , ^{235}U i ^{238}U (największy udział >99%), które często występują wspólnie. Minerale uraninit (blendy smoliste) zawierający od 30 do 80% uranu w postaci tlenków UO_2 oraz UO_3 wraz z karnotytem, autunitem i torbernitem są najbardziej spotykanymi w przyrodzie. Występowanie uranu na obszarze Polski jest związane z terenami górskimi m.in. Sudety, Karpaty, Góry Świętokrzyskie jak również wyżynami – Wyżyna Lubelska.

^{238}U - CAS 7440-61-1

Średnie stężenie uranu w glebie w Polsce wynosi 1,36g/t natomiast dla przykładu ruda fosforanowa sprowadzana do produkcji nawozów fosforanowych zawiera około 100-krotnie wyższy poziom zawartości uranu.

Zastosowanie uranu jest dość szerokie ale przede wszystkim wykorzystywany jest w energetyce jądrowej (^{235}U) oraz do produkcji broni atomowej, radiomedycynie i produkcji szkieł wraz z ich barwieniem.

Ołów (Pb)

Ołów jest uznawany za najcięższy pierwiastek z izotopami stabilnymi. Głównym minerałem zawierającym ołów jest galena (PbS), ale znane są również anglezyt (PbSO_4), cerusyt (PbCO_3). Występuje w naturze głównie w postaci stałych izotopów. Jest pierwiastkiem pojawiającym się na końcu szeregów promieniotwórczych (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb). Jednym z przykładowych izotopów promieniotwórczych ołowiu, występujących naturalnie, jest ^{210}Pb ($T_{1/2}=22,3$ lat)

^{210}Pb – CAS 14255-04-0

^{210}Pb stosowany jest do identyfikacji chronologii sedymentacji próbek środowiskowych w skalach krótszych niż 100 lat tzw. badania wieku próbek. Ołów ^{210}Pb emituje głównie promieniowanie β .

Jest toksyczny po spożyciu oraz kumuluje się w organizmach żywych.

Polon (Po)

Srebrzystobiały metal o żółtym odcieniu i metalicznym połysku. Występuje m.in. w blendzie smolistej, uranie oraz chalkolicie. Najbardziej trwały izotop ^{210}Po ma czas połowicznego rozpadu 138 dni.

^{210}Po – CAS 7440-08-6

Zastosowań polonu jest dość niewiele np. pojazdy kosmiczne, mechanizm spustowy bomby jądrowej; głównie z uwagi na niestabilność otrzymywanych izotopów.

Jego właściwości toksykologiczne wskazują na wysoką radiotoksyczność tego pierwiastka. Szkodliwość dla zdrowia ujawnia się dopiero po wnikięciu polonu do organizmu, co może się

zdarzyć drogą pokarmową lub oddechową. Poza organizmem żywym nie stanowi zagrożenia, gdyż emituje fale o krótkim zasięgu – promieniowanie α .

Rad (Ra)

W stanie wolnym jest srebrzystobiałym, miękkim metalem, który ciemnieje w kontakcie z powietrzem. Znanych jest wiele izotopów radu, z których największe znaczenie ma izotop ^{226}Ra , z uwagi na najdłuższy czas połowicznego rozpadu wynoszący 1620 lat. Izotopy ^{226}Ra oraz ^{228}Ra wykazują wysokie radiotoksyczne właściwości.

^{226}Ra - CAS 7440-14-4

^{228}Ra - CAS 7440-14-4

Rad należy do szeregu uranowo-radowego, którego rozpoczynającym ten szereg pierwiastkiem jest promieniotwórczy ^{238}U , a kończący nie promieniotwórczy ^{206}Pb . Wolny rad wraz z jego związkami, podczas rozpadu promieniotwórczego, emituje promieniowanie α , β , γ . Jest rzadkim pierwiastkiem promieniotwórczym spotykanym przede wszystkim w blendzie uranowej, karnotycie oraz innych minerałach.

Historycznie rad był szeroko stosowany w medycynie w terapiach nowotworowych oraz w produkcji luminescencyjnych farb. Z uwagi na tańsze zamienniki zaprzestano użycia radu.

Obecnie występowanie radu w środowisku można stwierdzić na skutek wydobywania, a następnie spalania kopalni, których żużle i popioły dodawane do produktów budowlanych tj. beton podwyższają promieniotwórczość tych materiałów.

Tylko uran o numerze CAS 7440-61-1 znajduje się na liście w Rozporządzeniu CLP. Pozostałe pierwiastki promieniotwórcze nie zostały sklasyfikowane w częściach 2-5 załącznika I do Rozporządzenia CLP, w związku z tym nie odpowiadają definicji substancji powodującej ryzyko podanej w Ustawie POŚ.

2.1.2. Minerały krzemianowe

Azbest

Azbestem określa się włókniste minerały, które w efekcie rozdzielania tworzą długie, cienkie, pojedyncze włókna tzw. fibryle. Występują w przyrodzie najczęściej w postaci minerałów: uwodnionych krzemianów magnezowych i magnezowo-żelazowych tj.:

- chryzotyl $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$,
- amosyt $(\text{Fe}^{2+}\text{Mg})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$,
- krokidolit $\text{Na}_2\text{Fe}_2^{3+}(\text{Fe}_2+\text{Mg})_3\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$,
- antofyllit $(\text{MgFe}^{2+})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$,
- tremolit $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$,
- aktynolit $\text{Ca}_2\text{Fe}_4^{2+}\text{MgSi}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$.

Tworzą one dwie grupy krystalograficzne: serpentyny, których jedynym przedstawicielem jest chryzotyl oraz amfibole, do której należy 5 pozostałych rodzajów azbestu.

Azbest odznacza się wysoką wytrzymałością termiczną, mechaniczną oraz niepalnością, a zarazem elastycznością i odpornością na działanie chemikaliów.

W Rozporządzeniu CLP wymieniono sześć rodzajów azbestu z czego azbest chryzotylowy podwójnie z uwagi na różną numerację CAS:

- azbest krokidolitowy - CAS 12001-28-4,
- azbest chryzotylowy – CAS 132207-32-0, 12001-29-5,
- azbest amozytowy – CAS 12172-73-5,
- azbest aktynolitowy – CAS 77536-66-4,
- azbest tremolitowy – CAS 77536-68-6,
- azbest antofilitowy – CAS 77536-67-5.

Azbest był wykorzystywany w wielu branżach szczególnie w budownictwie. Najbardziej rozpowszechnionym rodzajem azbestu jest chryzotyl. Z uwagi na trwałość oraz ilość użytego spoiwa materiały zawierające azbest można podzielić na dwie główne grupy wyrobów:

- wyroby miękkie m.in tkaniny wykonane z azbestu, sznury, płótna, płyty, tektury, uszczelki, płaszcze azbestowo-gipsowe do celów cieplowniczych, płyty ognioochronne i inne;
- wyroby twarde m.in. płyty azbestowo-cementowe: faliste (eternit), płaskie prasowane, KARO, warstwowe, rury azbestowo-cementowe i inne.

Analiza właściwości na podstawie klasyfikacji w Rozporządzeniu CLP przedstawionej w tabeli nr 1.1 w załączniku nr 1 pozwala stwierdzić, że azbest jest toksyczny, kancerogenny oraz mutagenny.

Emisja azbestu do gleby jest spowodowana głównie poprzez składowanie materiałów azbestowych w gruncie oraz podczas rozbiórek budynków wykorzystujących materiały zawierające azbest (Tromp, Swartjes., 2008). Umieszczone w glebie, niezabezpieczone materiały zawierające azbest tj. eternit, płyty azbestowe, koce gaśnicze ulegają naturalnym procesom wietrzenia i erozji co może prowadzić do wydzielania włókien azbestowych, a tym samym zanieczyszczenia powierzchni ziemi.

Największe zagrożenie stanowią włókna azbestowe w postaci tzw. włókien respirabilnych charakteryzujących się stosunkiem długości do średnicy 3:1, dla włókien dłuższych niż 5 μm oraz o średnicy mniejszej niż 3 μm . Wdychane, mogą wywołać nieodwracalne zmiany układu oddechowego m.in. w postaci chorób nowotworowych tj. azbestoza, międzybłoniak lub rak płuc (Gunter et al., 2007). Stwarza to problemy interpretacyjne, gdyż układ oddechowy stanowi właściwą drogę narażenia (zawartość włókien azbestu w powietrzu). W związku z tym, pomimo stwierdzenia obecności azbestu w glebie, należy rozpatrywać jego zawartość w glebie poprzez pryzmat obecności w powietrzu w wyniku wtórnej emisji. Jako azbest należy rozpatrywać nie tylko pojedyncze włókna azbestowe w glebie, ale także większe fragmenty wyżej wymienionych odpadów azbestu ulegających kruszeniu, a następnie unosowi do powietrza.

2.1.3. Jony

Siarczany

Siarka jest makroelementem występującym w każdej komórce organizmu. Siarka jest składnikiem białek, hormonów, kwasów i innych substancji odpowiadających za ważne funkcje życiowe oraz bierze udział w procesie fotosyntezy i procesach oksydacyjno-redukcyjnych komórek. Zwykła pierwiastkowa postać żółtej krystalicznej lub sproszkowanej siarki (S_8), wykazuje słabą toksyczność (Seńczuk, 2006). Siarka występuje w kilku odmianach alotropowych. Wykazuje mniejszą aktywność chemiczną od tlenu. Reaguje z metalami i niemetalami, z reguły po ogrzaniu. Jest szeroko stosowana w różnych gałęziach przemysłu (farmaceutycznym, chemicznym,

nawozów sztucznych, gumowym, papierniczym, drzewnym), a także do dezynfekcji i jako fungicyd (Schmidt-Szałowski i inni, 2013).

Pierwotnym źródłem siarki w glebach są minerały takie jak: piryt (FeS_2), chalkopiryt (CuFeS_2), sfaleryt (ZnS). Do źródeł wtórnych należą: gips ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$), anhydryt (CaSO_4), kainit ($\text{KCl} \times \text{MgSO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$) oraz kizeryt ($\text{MgSO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$). W glebach, szczególnie w poziomach próchnicznych, przeważnie do 90% siarki występuje w materii organicznej, a jej zawartość jest ściśle skorelowana z zawartością węgla i azotu (Schumann, 2003; Mocek, 2015).

Siarka w glebach ulega wielu przemianom, w których najważniejszą rolę odgrywają mikroorganizmy glebowe, głównie bakterie. Przykładowo tlenowe pałeczki z rodzaju *Thiobacillus* i *Acidithiobacillus*, w warunkach tlenowych utleniają siarkę elementarną do siarczanów(VI) natomiast nitkowate bakterie siarkowe z rodzaju *Beggiatoa*, *Thiothrix*, *Thioploca* – utleniają obecny w środowisku siarkowodor do siarki, którą odkładają w swoich komórkach, a przy braku H_2S utleniają siarkę do siarczanów(VI) (Kopcewicz i Lewak, 2002). W procesie mineralizacji materii organicznej uwalniane są siarczany (SO_4^{2-}), które są pobierane przez rośliny. W warunkach tlenowych siarczki (piryt, chalkopiryt, sfaleryt) ulegają utlenieniu do siarczanów(VI), natomiast w warunkach anaerobowych zachodzi reakcja odwrotna – redukcja siarczanów(VI) do siarczków. Na skutek utleniania siarki następuje wzrost zakwaszenia gleb, natomiast proces jej redukcji powoduje zmniejszenie zakwaszenia (Mocek, 2015).

Kwas siarkowy(VI) (H_2SO_4) jest najważniejszym odczynnikiem w chemicznej syntezie przemysłowej. Jest wykorzystywany do produkcji nawozów fosforowych, benzyny wysokooktanowej oraz wielu związków nieorganicznych i organicznych. Duże ilości kwasu siarkowego(VI) są również wykorzystywane do trawienia stali (usuwanie warstewki tlenków). Obecnie kwas siarkowy(VI) jest głównym składnikiem kwaśnego deszczu i można go uznać za najsilniej drażniącą substancję występującą w powietrzu zanieczyszczonym substancjami kwasowymi. Większość zanieczyszczonej siarki, która staje się atmosferycznym H_2SO_4 , jest emitowana do atmosfery w postaci SO_2 ze spalanych zsiarczonych paliw (głównie węgla). Emisjom SO_2 często towarzyszą emisje pyłów, które często zawierają metale takie jak wanad, żelazo i mangan. Metale te mogą działać katalitycznie na utlenienie SO_2 do H_2SO_4 , na powierzchni cząstek lub w głębi kropelek aerozolu. Efektem tego może być powstanie mgiełki aerozolu kropelek zawierających silnie drażniący H_2SO_4 (Manahan, 2006).

Działanie toksyczne soli kwasu siarkowego(VI), czyli siarczanów(VI) jest uwarunkowane przede wszystkim ich rozpuszczalnością i rodzajem kationu.

Estry organiczne kwasu siarkowego(VI) występują w postaci związków, w których jeden lub dwa zjonizowane atomy wodoru są zastępowane podstawnikami węglowodorowymi (grupami alkilowymi) np. grupa metylową. Zastąpienie jednego z atomów wodoru prowadzi do powstania estru kwasowego a zastąpienie dwóch daje produkt w postaci estru. Przykładowo siarczan(VI) (dwumetylowy siarczan, DMS) jest bezbarwną oleistą cieczą o łagodnym zapachu cebuli; słabo się rozpuszcza w wodzie i miesza się z polarnymi rozpuszczalnikami organicznymi oraz węglowodorami aromatycznymi. Związek ten jest głównie stosowany jako czynnik alkilujący zarówno w przemyśle barwników, farmaceutycznym, perfumeryjnym, jak również w laboratoriach syntezy chemicznej. Dawniej był wykorzystywany jako gaz bojowy. DMS jest silnie toksyczny. Względnie krótkotrwałe (10 min) narażenie na działanie DMS o stężeniu 500 mg/m^3 jest śmiertelne dla człowieka, natomiast krótkotrwałe narażenie o stężeniu 5 mg/m^3 powoduje tylko podrażnienie oczu. DMS jest klasyfikowany jako pierwotna substancja rakotwórcza (Sitarek i Lebrecht, 2000). Związek pokrewny, siarczan(VI) dietylu – oleista ciecz, która w reakcji wodą

tworzy kwas siarkowy(VI) i również jak DMS działa silnie drażniąco na tkanki oraz jest substancją rakotwórczą (Manahan, 2006).

W Rozporządzeniu CLP wymieniono organiczne i nieorganiczne związki siarki, spośród nich do substancji powodujących ryzyko szczególnie istotne dla ochrony powierzchni ziemi należą:

- siarczan(VI) dimetylu – CAS 77-78-1,
- siarczan(VI) dietylu – CAS 64-67-5,
- siarczan(VI) manganu(II) – CAS 7785-87-7,
- siarczan żelaza(II); siarczan(VI) żelaza(II) – CAS 7720-78-7,
- siarczan kobaltu; siarczan(VI) kobaltu – CAS 10124-43-3,
- siarczan(VI) niklu(II) – CAS 7786-81-4,
- szlamy i osady powstające w procesie elektrolitycznej rafinacji miedzi, odmiedziowane, siarczan (VI) niklu – CAS 92129-57-2,
- siarczan(VI) miedzi(II); siarczan miedziowy – CAS 7758-98-7,
- siarczan(VI) cynku(II) (uwodniony) (monohydrat, heksahydrat, heptahydrat) – CAS 7446-19-7, siarczan(VI) cynku(II) (bezwodny) – CAS 7733-02-0,
- siarczan(VI) kadmu(II) – CAS 10124-36-4,
- siarczan(VI) talu(I); siarczan(VI) ditalu; siarczan talawy – CAS 7446-18-6.

Na podstawie klasyfikacji przedstawionej w tabeli nr 1.1 w załączniku nr 1 zgodnie z Rozporządzeniem CLP można wywnioskować, że związki siarki to substancje o działaniu toksycznym lub bardzo toksycznym dla środowiska wodnego, o udowodnionym działaniu rakotwórczym, działające drażniąco lub uczulająco na skórę, wywołujące objawy alergii lub astmy lub trudności w oddychaniu, mogące powodować wady genetyczne, działać szkodliwie na płodność czy też powodować poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.

Siarka siarczanowa

Rozporządzenie CLP nie odnosi się do siarki w formie pierwiastkowej, w związku z tym nie jest to substancja powodująca ryzyko zgodnie z Ustawą POŚ.

Fosforany

Fosfor jest kluczowym makroelementem koniecznym do prawidłowego funkcjonowania każdej komórki. W skorupie ziemskiej nie występuje w postaci pierwiastkowej. W przyrodzie występuje prawie wyłącznie w postaci soli kwasu ortofosforowego(V) – najczęściej jako ortofosforan(V) wapnia – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Znanych jest kilka odmian alotropowych fosforu, m.in. bardzo aktywny fosfor biały, który jest wykorzystywany do otrzymywania pentatlenku fosforu, który występuje w postaci dimeru – P_4O_{10} i jest bezwodnikiem kwasów fosforowych(V). Fosfor ma silnie właściwości toksyczne. Stosowany jest do syntezy kwasów fosforowych, wchodzących w skład licznych związków fosforoorganicznych o bardzo zróżnicowanej toksyczności – od silnych środków bojowych do względnie mało toksycznych niektórych środków owadobójczych. Fosfor służy również do wyrobu nawozów mineralnych, ogni sztucznych oraz do celów wojennych (bomby, pociski zapalające i dymne). Dawka śmiertelna fosforu białego i fosforków wynosi ok. 1 mg/kg mc (Seńczuk, 2006).

Fosfor z jonami glinu, żelaza i manganu tworzy około 170 minerałów fosforanowych. Jednak największe ilości fosforu wiążą jony wapnia. Głównym źródłem fosforu są jego złoża, czyli nagromadzenia o zawartości powyżej 5% P_2O_5 . Ze względu na drogę tworzenia złóż fosforowych dzieli się je na fosforany pochodzenia magmowego (apatyty), skały fosforowe pochodzenia osadowego (fosforyty), nagromadzenia kości, ekskrementów (guano) oraz utwory wiwianitowe związane z torfowiskami. Guano jest nagromadzeniem odchodów ptaków morskich lub

nietoperzy na powierzchni ziemi lub w jaskiniach, na terenach suchych. W składzie chemicznym tego złoża dominują fosforany wapnia i magnezu (Bolewski, 1987; Migaszewski i Gałuszka, 2009).

Najczęściej spotyka się związki fosforu w postaci apatytów – minerału składającego się głównie z ortofosforanu(V) wapnia z różnorodnymi domieszkami. Apatyty to izomorficzna grupa fosforanów wapniowych: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ o zmiennym składzie chemicznym. Najczęściej występują w postaci: fluoroapatytów - $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, hydroksyapatytów – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ lub berlinitów – AlPO_4 . Drugą grupę minerałów fosforanowych stanowią fosforyty. W wyniku wietrzenia i rozpadu skał pierwotnych apatyt przechodził do roztworu, a następnie w sprzyjających warunkach tworzył skały wtórne, zwane fosforytami. Fosforyty składają się z tych samych minerałów apatytowych co apatyty, wykazują jednak większą zmienność. Najczęstszym składnikiem fosforytów są: frankolit i kolofanit o wzorze $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6[\text{F}_2, (\text{OH})_2, \text{CO}_3]$. W fosforytach występują również związki krzemu, manganu, glinu, żelaza, metali ciężkich (często z wysoką zawartością kadmu), węglany oraz niewielkie ilości substancji promieniotwórczych. W procesach koncentracji i powstawania skał fosforytowych brały udział organizmy zwierzęce, stąd niektóre fosforyty zawierają znaczne ilości materii organicznej. Apatyty jako skały głębinowe zawierają mniej węglanów, związków organicznych i substancji radioaktywnych niż fosforyty. Zawierają natomiast większe ilości związków chemicznych charakterystycznych dla skał metamorficznych (Bobryk i inni, 2020). Fosforyty występują częściej niż apatyty i mają większe znaczenie gospodarcze. Wartość surowca fosforowego jest związana z zawartością w nim fosforu oraz określeniem jego aktywności chemicznej. Wszystkie ortofosforany(V) mają budowę krystaliczną lub tzw. skrytokrystaliczną. Budowa krystaliczna poszczególnych grup decyduje o ich właściwościach chemicznych i fizycznych. Apatyty mają większą odporność na działanie kwasów, np. nie roztwarzają ich słabe kwasy organiczne, w przeciwieństwie do fosforytów. Fosforyty w zależności od wieku skały, mają różną aktywność chemiczną, mniejszą – starsze, tzw. twarde a większą – młodsze tzw. miękkie.

Źródłem fosforu w nawozach wytwarzanych na skalę przemysłową są fosforyty i apatyty. Znaczenie gospodarcze mają minerały występujące w większych skupiskach w postaci skał apatytowych (magmaowych), fosforytowych (osadowych) lub wiwianitowych (powstają w środowisku bagiennym ubogim w wapń, zawierają fosfor w postaci np.: $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Około 95% fosforu związana jest w postaci fluoroapatytu zawierającego ok. 42% wag. P_2O_5 . (Bobryk i inni, 2020; Korzeniowska i Robaczyk, 2011).

Gospodarcze znaczenie mają tylko: fluoroapatyt, hydroksyapatyt, karboapatyt $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{CO}_3$ oraz frankolit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}_2, (\text{OH})_2, \text{CO}_3, \text{O})$. Fluoroapatyt, stosowany w przemyśle nawozowym (powszechnie nazywany apatytem), teoretycznie zawiera 55,5% wag. CaO , 42,3% wag. P_2O_5 i 3,8% wag. F. Towarzyszą mu pokrewne minerały, w których jony fluorkowe zastępują jony Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} . Domieszkami izomorficznymi z CaO są Na_2O , tlenki pierwiastków ziem rzadkich głównie Ce_2O_3 (do 5% wag.) i MgO (do kilku % wag.). Zawiera on również Fe_2O_3 , Al_2O_3 i inne składniki. Znaczenie przemysłowe mają jedynie apatyty kwaśnych, ciemnych skał magmaowych powstałych wskutek dyferencji pierwotnej magmy oraz z jasnych silnie zasadowych skał magmaowych (Bobrownicki, 1958).

Fosfor, pod względem przydatności dla roślin, można podzielić na nieprzyswajalny i przyswajalny (fosforany(V) rozpuszczalne w wodzie i słabych kwasach mineralnych). Fosforany(V) rozpuszczalne w wodzie obejmują ortofosforany(V) amonu, potasu i sodu oraz diwodoroortofosforany(V) wapnia i magnezu ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) (Gorlach i Mazur, 2001).

Całkowite stężenie fosforu w glebie waha się w przedziale od 50 do 3000 mg P/ kg. Zwykle stężenie tego pierwiastka zmniejsza się wraz z głębokością profilu gleby. Związki fosforu w glebie występują w formie organicznej i mineralnej. Zawartość związków organicznych fosforu w glebie zależy od rodzaju gleby i wynosi od 15 do 80% fosforu całkowitego. Głównymi organicznymi formami fosforu w glebie są fosforany inozytolu (10-50%), fosfolipidy (1-5%) i kwasy nukleinowe (0,2-2,5%) (Stevenson i Cole, 1999). Występują one głównie w formie organicznych estrów kwasu fosforowego. W reakcji hydrolizy z udziałem fosfatazy uwalnia się mineralna forma fosforu-ortofosforany(V). Proces mineralizacji zależy od wilgotności, temperatury, odczynu i rodzaju gleby a także od stosunku węgla organicznego do fosforu w glebie. Im ten stosunek jest mniejszy, tym uruchamianie fosforu ze związków organicznych jest większe (Sapek, 2010). Formy organiczne fosforu przekształcone w nieorganiczne formy rozpuszczalne (H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) poprzez mineralizację, mogą być włączone do biomasy organizmów lub zostać unieruchomione poprzez wytrącenie lub adsorpcję (Bezak-Mazur i Stoińska, 2013).

Ruchliwość fosforu w środowisku glebowym, a tym samym jego dostępność dla organizmów żywych, jest silnie ograniczana. Fosfor wprowadzany do gleby podczas nawożenia ulega szeregowi reakcji zmniejszających jego migrację, poczynając od procesów strącania z jonami Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} i Al^{3+} , poprzez procesy adsorpcji elektrostatycznej, jak i specyficznej na powierzchni minerałów ilastych oraz tlenków żelaza i glinu, kończąc na mechanizmach absorpcji do wnętrza tlenków żelaza i glinu czyli wytrącanie ich z roztworu glebowego w postaci trudno rozpuszczalnych soli, np. $Ca_3(PO_4)_2$. Procesy, w jakich udział biorą jony ortofosforanowe(V), znacząco ograniczają przemieszczanie się tego pierwiastka w środowisku, szczególnie w postaci rozpuszczalnej. Jednak przy niedoborze wapnia i zbyt niskiej wartości pH roztworu glebowego fosfor ulega wymywaniu przez opady atmosferyczne, przez co przenika do wód drenarskich i powierzchniowych.

Najwięcej fosforu przyswajalnego dla roślin (ruchomego – rozpuszczalnego w wodzie) znajduje się w glebach o odczynie lekko kwaśnym (pH \approx 5,0).

Ze względu na dostępność fosforu dla roślin wyróżnia się trzy formy tego składnika w glebie: fosfor aktywny, fosfor ruchomy i fosfor zapasowy. Fosfor aktywny – występuje w roztworze glebowym w formie jonów pochodzących z dysocjacji kwasu ortofosforowego(V): $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} . W glebach o pH 4,5–7,0 przeważają w roztworze glebowym jony $H_2PO_4^-$, które są bezpośrednio pobierane przez korzenie roślin. Fosfor ruchomy – najczęściej związki rozpuszczalne w słabych kwasach, takie jak: świeżo strącone bezpostaciowe ortofosforany(V) glinu i żelaza ($AlPO_4$, $FePO_4$), wodorortofosforany wapnia i magnezu ($CaHPO_4$, $MgHPO_4$), uwodniony fosforan wapnia ($Ca_4H(PO_4)_3 \times 3 H_2O$), wiwianit $Fe_3(PO_4)_2 \times 8 H_2O$, fosfor zaadsorbowany na powierzchni uwodnionych tlenków glinu i żelaza, minerałów ilastych, substancji organicznej oraz cząsteczkach $CaCO_3$. Należą tu także niektóre związki organiczne, takie jak fityna, fosfolipidy oraz kwasy nukleinowe. Fosforany te stanowią około 10% całkowitej zawartości fosforu. Fosfor zapasowy – różnego rodzaju apatyty (np. $Ca_5(PO_4)_3OH$, $Ca_5(PO_4)_3F$, $Ca_5(PO_4)_3Cl$), waryscyt $AlPO_4 \times 2 H_2O$, strengit $FePO_4 \times 2 H_2O$, fosforyty ($Ca_3(PO_4)_2$) i inne związki, które powstają w miarę upływu czasu, kiedy strącone fosforany przybierają formy krystaliczne (Sapek, 2014).

W Rozporządzeniu CLP wymieniono organiczne i nieorganiczne związki fosforu, spośród nich do substancji powodujących ryzyko szczególnie istotne dla ochrony powierzchni ziemi należą:

- kwas fosforowy(V) (kwas ortofosforowy(V)) – CAS 7664-38-2,
- wodorofosforan niklu – CAS 14332-34-4, bis(diwodorofosforan) niklu – CAS 18718-11-1, bis(ortofosforan) tri niklu – CAS 10381-36-9, difosforan di niklu – CAS 14448-18-1,

bis(fosfinian) niklu – CAS 14507-36-9, fosfinian niklu – CAS 36026-88-7, sól wapniowo-niklowa kwasu fosforowego (V) – CAS 17169-61-8, sól niklowa(II) kwasu difosforowego – CAS 19372-20-4;

- bis[ortofosforan(V)] tricyнку – CAS 7779-90-0;
- fosforan(V) ołowiu(II) (fosforan ołowiały; diortofosforan(V) triłowiu) – CAS 7446-27-7.

Na podstawie klasyfikacji przedstawionej w tabeli nr 1.1 w załączniku nr 1 zgodnie z Rozporządzeniem CLP można wywnioskować, że związki fosforu to substancje o działaniu toksycznym, uczulającym, kancerogennym, żrącym, szkodliwym na rozrodczość oraz stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego.

Fluorki

Fluor (F) posiada wysoką aktywność chemiczną. Występuje na -1 stopniu utlenienia. Nie występuje w przyrodzie w stanie wolnym. Tworzy liczne związki z różnymi pierwiastkami, zwłaszcza niemetalami. Głównymi minerałami są fluoryt (CaF₂), kryolit (Na₃AlF₆), fluoroapatyt (CaF₂ x Ca₃(PO₄)₂) i topaz (Al₂F₂SiO₄), który jest kamieniem jubilerskim. F jest składnikiem wielu innych minerałów, jest łatwo wiązany przez miki i minerały ilaste. Znaczne zawartości stwierdza się w fosforytach i łupkach bitumicznych (towarzyszy ropie naftowej). W węglach jego zawartość nie przekracza 100 mg/kg. F są naturalnymi składnikami gleb powulkanicznych, występują w niektórych zbiornikach wodnych (Kabata-Pendias i Szteke, 2012).

Stosowany jest najczęściej w postaci kwasu fluorowodorowego (HF) w przemyśle metalurgicznym (głównie aluminiowym), do produkcji szkła (trawienie), ceramiki i tworzyw sztucznych oraz w przemyśle chemicznym. W przeszłości miał zastosowanie w urządzeniach chłodniczych (połączenia F z węglowodorami aromatycznymi) oraz do fluoryzacji wód. Obecnie jest powszechnie wykorzystywany w pastach do zębów, które zawierają nieorganiczne związki fluoru (np. fluorek sodu, fluorek cyny, monofluorofosforan sodu) lub formy organiczne (np. aminofluorki). Także inne materiały do higieny jamy ustnej lub zastosowaniu stomatologicznemu: płukanki, żele, lakiery, nici dentystyczne, wykałaczki i materiały do wypełnień, uwalniają jony fluorkowe (Błaszczki i inni, 2009).

W Rozporządzeniu CLP wymieniono sześć fluorków z kationami metali, które należą do substancji powodujących ryzyko i mogą być uważane za szczególnie istotne dla ochrony powierzchni ziemi:

- trifluorek boru – CAS 7637-07-2;
- fluorek sodu – CAS 7681-49-4;
- fluorek potasu – CAS 7789-23-3;
- fluorek amonu – CAS 12125-01-8;
- fluorek sodu-fluorowodór(1/1) (wodorofluorek sodu; kwaśny fluorek sodu) – CAS 1333-83-1;
- fluorek sodu-fluorowodór(1/1) (wodorofluorek sodu; kwaśny fluorek sodu) – CAS 7789-29-9.

Z klasyfikacji przedstawionej w tabeli nr 1.1 w załączniku nr 1 zgodnie z Rozporządzeniem CLP można wywnioskować, że fluorki to substancje o działaniu toksycznym, żrącym i drażniącym.

Chlorki

Występowanie chloru w skałach jest bardzo zróżnicowane. Chlor jest anionem o wartościowości -1, a jego powszechnymi minerałami są: halit (NaCl), sylwin (KCl), kerargyryt (AgCl), a minerałami złożonymi z innymi metalami: karnalit (KMgCl₃ x 6H₂O), sodalit (Na₂(AlSiO₄)₆Cl₂), apatyt chlorowy (Ca₅(PO₄)₃Cl). Zarówno związki proste, jak i kompleksowe są mobilne w środowisku i anion Cl

jest łatwo ługowany przez wody powierzchniowe. Chlorki są łatwo wypłukiwane w głąb profilu glebowego (Kabata-Pendias i Szteke, 2012). Chlorki nie ulegają przemianom w glebie i wodzie. Nie są sorbowane przez materiał glebowy lub osady denne, w związku z czym pozostają w pełni rozpuszczalne. Są pobierane przez rośliny. Łatwość wymywania chlorków do wód i ich przemieszczanie z wodami powierzchniowymi lub podziemnymi powoduje, że uważa się je za czynnik „ślądujący” (trasujący) przemieszczanie wody i zawartych w nich zanieczyszczeń (Sapek, 2008).

W Rozporządzeniu CLP wymieniono liczne chlorki z kationami metali, które należą do substancji powodujących ryzyko i mogą być uważane za szczególnie istotne dla ochrony powierzchni ziemi:

- trichlorek boru – CAS 10294-34-5;
- trichlorek glinu, bezwodny – CAS 7446-70-0;
- trichlorek fosforu – CAS 7719-12-2;
- tetrachlorosilan; tetrachlorek krzemu – CAS 10026-04-7;
- pentachlorek fosforu – CAS 10026-13-8;
- trichlorek fosforylu (trichlorek tlenek fosforu, tlenochlorek fosforu) – CAS 10025-87-3;
- dichlorek disiarki; monochlorek siarki – CAS 10025-67-9;
- dichlorek siarki – CAS 10545-99-0;
- tetrachlorek siarki – 13451-08-6,
- chlorek wapnia – CAS 10043-52-4;
- chlorek amonu – CAS 12125-02-9;
- chlorek tytanu(IV); tetrachlorek tytanu – CAS 7550-45-0;
- chlorek miedzi(I); chlorek miedziawy – CAS 7758-89-6;
- dichlorek kobaltu – CAS 7646-79-9;
- dichlorek ditlenek chromu (chlorek chromylu; dichlorek chromylu; tlenochlorek chromu – CAS 14977-61-8;
- dichlorek niklu(II) – CAS 7718-54-9;
- chlorek cynku(II); dichlorek cynku – CAS 7646-85-7;
- tetrachlorek cyny (chlorek cynowy; chlorek cyny(IV)) – CAS 7646-78-8;
- chlorek kadmu(II) – CAS 10108-64-2;
- chlorek antymonu(III) (trichlorek antymonu; chlorek antymonawy) – CAS 10025-91-9;
- chlorek antymonu(V) (pentachlorek antymonu; chlorek antymonowy) – CAS 7647-18-9;
- chlorek baru; dichlorek baru – 10361-37-2,
- dichlorek rtęci (chlorek rtęci(I); kalomel; chlorek rtęciawy) – CAS 10112-91-1;
- chlorek (2-metoksyetylo)rtęci(II) – CAS 123-88-6;
- dichlorek rtęci (chlorek rtęci(II); chlorek rtęciowy; sublimat) – CAS 7487-94-7;
- bromek, chlorek, fluorek, jodek baru, wapnia, cezu, ołowiu, samaru i strontu z dodatkiem europu – CAS 199876-46-5.

Na podstawie klasyfikacji przedstawionej w tabeli nr 1.1 w załączniku nr 1 zgodnie z Rozporządzeniem CLP można wywnioskować, że chlorki są substancjami o działaniu rakotwórczym, mutagennym, toksycznym, żrącym, drażniącym, uczulającym, szkodliwym na rozrodczość, a także stwarzają zagrożenie dla środowiska wodnego.

Azotany i azotyny

Azotany(III) (NO_2^-) i azotany(V) (NO_3^-) występują w przyrodzie jako produkty rozkładu organicznych substancji azotowych. Azotany(V) występują również w przyrodzie jako naturalne pokłady soli mineralnych (główne minerały to nitronatryt – saletra sodowa czyli azotan(V) sodu -

NaNO_3 i nitrokalit – saletra potasowa czyli azotan(V) potasu - KNO_3) oraz w wodzie, gdzie mogą znajdować się w wyniku wyplukiwania ze złoża lub pochodzić z nawozów mineralnych oraz ścieków przemysłowych. Azotany(III) powstają również w przyrodzie w wyniku redukcji azotanów(V) lub utleniania amoniaku. Aerozole azotanów(V), które występują w powietrzu atmosferycznym, w ilości $1-40\mu\text{g}/\text{m}^3$, są końcowym produktem procesu utleniania tlenków azotu. W wodach powierzchniowych i gruntowych stężenia azotanów(V) są różne i zależą od warunków geologicznych, sposobu i zasięgu użytkowania nawozów rolniczych oraz emisji związków azotowych przez zakłady przemysłowe. Przeciętnie wody powierzchniowe nie zawierają większych stężeń azotanów(V) $10\text{ mg}/\text{dm}^3$, a stężenia azotanów(III) są w granicach $1\text{ mg}/\text{dm}^3$ (Seńczuk, 2006).

Głównym źródłem azotanów(V) w środowisku są nawozy sztuczne. Istotnym problemem są również odchody zwierzęce, szczególnie z dużych ferm. Tylko 10% odchodów jest wykorzystywanych do nawożenia. Nie bez znaczenia dla środowiska są również odpady miejskie, przemysłowe i związane z transportem. Są one dużym źródłem związków azotowych dostających się bezpośrednio do wód powierzchniowych. Odpady stałe znajdujące się na wysypiskach śmieci, stanowią również źródło zanieczyszczenia wody związkami azotu. W wyniku działalności człowieka do atmosfery przedostaje się rocznie ok. 50 mln. ton tlenu azotu. Ulega on przemianom w atmosferze a znaczne ilości w postaci azotanów(V) powracają na powierzchnię Ziemi (Manahan, 2006).

Azotany(V) oraz azotany(III) oprócz wody występują w znacznych ilościach w środkach spożywczych, gdzie znalazły zastosowanie między innymi do konserwowania mięsa i nadawania pożądanых właściwości sensorycznych przetworom mięsnym i produktom serowarskim (np. azotany(V) i azotany(III) sodu oraz potasu). Stosowane są również jako leki rozszerzające naczynia wieńcowe i obniżające ciśnienie krwi(nitrogliceryna, azotany(III): amylu sodu i azotan(V) izosorbitolu i inne). Obecność azotanów(V) w żywności (szczególnie pochodzenia roślinnego) związane jest ze stosowaniem nawozów mineralnych (obecność w warzywach azotanów(V) jest wynikiem nadmiernego nawożenia). Istotnym źródłem narażenia na azotany(V) są warzywa zarówno liściaste, rzepkowate, jak i korzeniowe. W ilości powyżej $3\text{ mg}/\text{g}$ azotanów(V) gromadzą: buraki, rzodkiewki, szpinak, seler, kapusta i sałata. Występują także w pietruszce, marchewce, kalarepie i czosnku. Azotany(V) w kwaśnym środowisku soku żołądkowego (o $\text{pH} < 4$) ulegają redukcji do azotanów(III), które wykazują toksyczny wpływ na organizm człowieka (Bilek i Rybakowa, 2014). Podczas przechowywania warzyw poprzez ograniczenie dostępu tlenu dochodzi do mikrobiologicznej redukcji azotanów(V) do azotanów(III) (Wardak i inni, 2020).

Niebezpieczeństwo ze strony azotanów(V) wynika przede wszystkim z możliwości ich redukcji do azotanów(III). Azotany(III) utleniają jony żelaza dwuwartościowego zawartego w hemoglobinie, do żelaza trójwartościowego. Powstaje wówczas methemoglobina, która skutkuje utratą zdolności hemoglobiny do transportowania tlenu w organizmie. W rezultacie dochodzi do niedotlenienia Ośrodkowego Układu Nerwowego (OUN) i mięśnia sercowego. Toksyczne działanie azotanów (azotanów(III)) i azotanów (azotanów(V)) może również powodować niedokrwistość wywołaną uszkodzającym działaniem tych związków na krwinki czerwone, unieczynnienie witaminy B_6 , której niedobór jest pierwotną przyczyną niedokrwistości. Ponadto wśród ich negatywnego wpływu wymienia się też zahamowanie przyrostu masy ciała, które spowodowane jest zmniejszonym łaknieniem, a także wpływ na witaminę A, której obecność w organizmie jest niezbędna do prawidłowej budowy struktur komórkowych oraz syntezy białka. Azotany i azotyny są także prekursorami nitrozoamin (Kościańska i Rodecka-Gustaw, 2011; Szczerbiński i inni, 2006). Nitrozoaminy odznaczają się działaniem fitotoksycznym, teratogennym i kancerogennym w stosunku do mikro- i makroorganizmów (rośliny, zwierzęta, ludzie). Powstają

w środowiskach glebowych również z amin I, II i III-rzędowych i wielu innych substancji nitrowych i N-nitrozowych, a także z produktów biotransformacji niektórych pestycydów (Rejmer, 1997).

Należy podkreślić, iż azotany(V) należą do związków mało toksycznych i nie stanowią bezpośredniego zagrożenia dla człowieka i środowiska. Szkodliwy wpływ azotanów(V) i azotanów(III) wiąże się przede wszystkim z ich właściwościami utleniająco-redukującymi.

Estry kwasu azotowego(V) (np. nitrogliceryna, nitroglikol, nitroceluloza, myrol, pentryt) znalazły zastosowanie głównie jako materiały wybuchowe kruszące. Są związkami łatwopalnymi, które podczas wybuchowego rozkładu prowadzą do wydzielenia toksycznych tlenków azotu (Urbański, 1955). Natomiast estry kwasu azotowego(III) jak np. azotan(III) etylu stosuje się w farmakologii, jako środek rozszerzający naczynia krwionośne i obniżający ciśnienie krwi.

W Rozporządzeniu CLP wymieniono azotany i azotyny z kationami metali oraz kationami alkilowymi, spośród nich do substancji powodujących ryzyko szczególnie istotne dla ochrony powierzchni ziemi należą:

- azotan(III) etylu – CAS 109-95-5;
- azotan(V) etylu – CAS 625-58-1;
- azotan(III) sodu; azotyn sodu – CAS 7632-00-0;
- azotan(III) butylu; azotyn butylu – CAS 544-16-1
- azotan(III) izobutylu; azotyn izobutylu – CAS 542-56-3
- azotan(III) pentylu; azotyn pentylu; – CAS 463-04-7; azotyn amylu, mieszanina izomerów – CAS 110-46-3;
- azotan hydroksyloamonu – CAS 13465-08-2;
- azotan(V) kobaltu(II) – CAS 10141-05-6;
- diazotan niklu – CAS 13138-45-9, kwas azotowy(V), sól niklowa – CAS 14216-75-2;
- azotan(V) srebra – CAS 7761-88-8;
- azotan(III) potasu; azotyn potasu – CAS 7758-09-0;
- azotan(V) fenylortęci(II) – CAS 55-68-5; wodorotlenek fenylortęci(II) – CAS 100-57-2; zasadowy azotan fenylortęci, azotan(V) wodorotlenek fenylortęci(II) – CAS 8003-05-2;
- diazotan(V) etylenu; diazotan(V) glikolu etylenowego – CAS 628-96-6;
- triazotan(V) glicerolu; nitrogliceryna – CAS 55-63-0.

Na podstawie klasyfikacji przedstawionej w tabeli nr 1.1 w załączniku nr 1 zgodnie z Rozporządzeniem CLP można stwierdzić, że estry kwasu azotowego(V) to substancje wybuchowe niestabilne i skrajnie łatwopalne, mogące intensyfikować pożar, szkodliwe w następstwie wdychania, w kontakcie ze skórą, działające bardzo toksycznie na organizmy wodne, mogące powodować raka oraz podejrzewane o działanie mutagenne. Natomiast azotany(V) oraz azotany(III) to substancje, których wdychanie może spowodować raka i wady genetyczne, mogące działać szkodliwie na płodność, powodujące uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub powtarzane narażenie, czy też działające drażniąco na oczy i skórę, powodujące alergie, bardzo toksyczne dla organizmów wodnych oraz mogące intensyfikować pożar.

Azot amonowy

Rozporządzenie CLP nie zawiera klasyfikacji dla azotu amonowego, w związku z tym nie jest to substancja powodująca ryzyko zgodnie z Ustawą POŚ.

2.1.4. Metale

Glin

Glin (aluminium -Al) występuje na +3 stopniu utlenienia, wykazuje silne powinowactwo do połączeń tlenkowych. Dzięki właściwościom amfoterycznym reaguje z kwasami i zasadami. Wchodzi w skład minerałów krzemianowych i własnych: gibbsytu/hydralgilitu (γ -Al(OH)₃), boehmitu (γ -AlO(OH)), diasporu (α -AlO(OH)) i korundu (Al₂O₃), którego szlachetne odmiany to rubin i szafir.

Glin stosuje się w wielu gałęziach przemysłu, w metalurgii, w produkcji blach, folii o różnym przeznaczeniu. Stopy aluminium służą do produkcji materiałów konstrukcyjnych, a pył Al wykorzystuje się do produkcji farb.

Istotną funkcję w glebie spełniają łatwo rozpuszczalne związki glinu. Złożone właściwości chemiczne glinu regulują jego ruchliwość i przechodzenie z fazy stałej do fazy wodnej wyznaczają jego ważną rolę w środowisku. Tworzy on liczne kompleksy mineralne i organiczne o różnym stopniu hydratacji. Wspólną cechą tych związków jest metastabilność czyli łatwość przechodzenia w inne formy oraz duża rozpuszczalność w środowisku kwaśnym [3,4]. W naturalnych warunkach glin występuje w postaci trudno rozpuszczalnych minerałów – krzemianów i glinokrzemianów, które nie są szkodliwe dla człowieka, jednak różne formy specjacyjne glinu mogą cechować się różnymi właściwościami. Niektóre formy glinu są niezbędne dla prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych, zaś inne przejawiają właściwości toksyczne.

Stężenie toksycznych związków glinu w glebie zależy od rodzaju gleby. Całkowita zawartość glinu w glebach waha się w szerokim przedziale od 1% do ponad 25%. W miarę wzrostu w glebie drobniejszej frakcji (<0,02 mm) obniża się zawartość krzemu, a wzrasta zawartość glinu. Przykładem gleb bogatych w glin są skały magmowe i gliny łupkowe (8% Al), a także gleby z terenów górskich i podgórszych. Niższym stężeniem glinu odznaczają się piaskowce (2,5% Al) oraz wapień (0,4% Al). Obniżenie pH gleby do wartości 4,2 i niższej powoduje uwolnienie jonów glinu ze struktur mineralnych i powstanie aktywnej formy akwakompleksu [Al(H₂O)₆]³⁺. Formy aktywne glinu (glin ruchomy, wymienny) mają największy wpływ na rolnictwo. W polskich glebach ich zawartość sięga 100 mg/kg gleby, podczas gdy szkodliwe działanie glinu podawane jest już znacznie poniżej tej wartości. Wzrost aktywności frakcji glinu w środowisku glebowym związany jest ze zwiększeniem zakwaszenia gleby, a jego szkodliwość polega na sorpcji chemicznej fosforanów, antagonizmie Al³⁺ w stosunku do Ca²⁺ i Mg²⁺. Wzrost zakwaszenia gleb spowodowany jest między innymi przez kwaśne deszcze, rozkład materii organicznej, rozwój przemysłu, stosowanie nawozów. Kationy zasadowe wypłukiwane z gleby, są często wymieniane przez kompleks sorpcyjny gleby na jony glinowe i wodorowe, co również zwiększa kwasowość gleb. Zakwaszenie gleby prowadzi do stopniowego wymywania glinu z gleb o niskiej pojemności buforowej. Im niższe pH, tym wyższe stężenie glinu. Zakwaszenie gleby poniżej pH=4,8 i uwolnienie do roztworu glebowego glinu ruchomego powoduje przedostanie się glinu w postaci jonowej do wód powierzchniowych. Podstawowe formy glinu w wodach to kompleksy wodorotlenkowe, fluorkowe, siarczanowe(VI) i organiczne. pH wód waha się w zakresie 5-9, a przy takim stężeniu jonów wodorowych związki glinu odznaczają się małą rozpuszczalnością. W zbiornikach o takim odczynie stężenie glinu w większości przypadków nie przekracza 300 µg/l, a w wodach rzecznych średnio 64 µg/l.

W Rozporządzeniu CLP wymieniono osiem związków glinu:

- wodorek litowo-glinowy (tetrahydroglinian litu; glinowodorek litowy) – CAS 16853-85-3,
- heksafluoroglinian trisodu – CAS 13775-53-6, heksafluorek glinu i sodu (kryolit)– CAS 15096-52-3,
- nadchloran węglan wodorotlenek glinumagnezu hydrat,
- trichlorek glinu, bezwodny – CAS 7446-70-0,
- glinu(III) alkilowe pochodne,
- fosforek glinu(III) – CAS 20859-73-8;
- chlorek etylopropoksyglinu – CAS 13014-29-4;
- wodorotlenek węglan glinu, magnezu i cynku – CAS 169314-88-9.

Na podstawie klasyfikacji przedstawionej w tabeli nr 1.1 w załączniku nr 1 zgodnie z Rozporządzeniem CLP można wywnioskować, że glin i jego związki to substancje o działaniu toksycznym, żrącym, drażniącym oraz stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego. Wśród nich są także substancje o działaniu piroforycznym lub reaktywne w kontakcie z wodą.

Tal

Tal jest bardzo miękkim, srebrzystobiałym metalem z charakterystycznym połyskiem. Ma gęstość większą niż żelazo i jest zaliczany do metali ciężkich. Występuje na +1 do +3 stopniu utlenienia. Tal należy do diamagnetyków. Tal w niewielkich ilościach towarzyszy rudom cynku, ołowiu, żelaza, miedzi i chromu. Minerale z jego większą zawartością są rzadko spotykane i należą do nich: lorandyt (AsTiS_2), huthinsonit $[(\text{PbTi})_2\text{As}_5\text{S}_9]$, raguinit (FeTiS_2) i budwit ($\text{Ti}_2\text{Cu}_3\text{FeS}_4$). Naturalny tal zawiera dwa stabilne izotopy ^{205}Ti (70,5%) oraz ^{203}Ti (29,5%). Tal wykazuje właściwości litofilne i łatwo łączy się z K-minerałami (np. miki) i S-minerałami (np. piryty).

Jest silnie toksyczny, w związku z czym jego wykorzystanie w przemyśle jest ograniczone. Używa się go w przemyśle elektronicznym, do szkieł optycznych, wyrobu soczewek o dużym współczynniku załamania światła, jako katalizatorów do syntez organicznych, związków akrylowo-talowych i sporządzania amalgamatów do napełniania termometrów niskotemperaturowych. Tal jest stosowany przede wszystkim jako dodatek do otrzymywania stopów czy też w detektorach promieniowania jądrowego. Wykorzystywany jest także jako znacznik scyntygraficzny w diagnostyce układu krwionośnego. Dodawanie talu do środków ochrony roślin zostało całkowicie zakazane. Natomiast jego związki mają niewielkie zastosowanie, a siarczki talu(I) służą do wytwarzania półprzewodników i fotoogniw.

W Rozporządzeniu CLP wymieniono tal i trzy jego związki:

- tal – CAS 7440-28-0,
- związki talu, z wyjątkiem tych wymienionych gdzie indziej w rozporządzeniu CLP,
- siarczan(VI) talu(I) (siarczan(VI) ditalu; siarczan talawy) – CAS 7446-18-6,
- tiocyjanian talu (sól talowa kwasu tiocyjanianowego) – CAS 3535-84-0.

Na podstawie klasyfikacji przedstawionej w tabeli nr 1.1 w załączniku nr 1 zgodnie z Rozporządzeniem CLP można wywnioskować, że tal i jego związki to substancje o działaniu toksycznym, drażniącym oraz stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego.

Żelazo

Żelazo (Fe) jest metalem uważanym za najważniejszy w litosferze. Żelazo występuje na +2 do +6 stopniu utlenienia, a najczęściej na +3. Wchodzi w skład wielu minerałów: węglanów np. syderyt (FeCO_3), siarczki np. piryty (FeS_2), fosforany np. wiwianit ($\text{Fe}_3^{2+}(\text{PO}_4)_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$). Żelazo znajduje główne zastosowanie w produkcji stali i stopów metali. Pozostałe gałęzie przemysłu,

włącznie z przemysłem farmaceutycznym zużywają niewielkie ilości żelaza. Spełnia ważną funkcję w procesach biochemicznych ludzi i zwierząt, występuje w niewielkich ilościach w roślinach.

Siarczan żelaza(II) jest wykorzystywany w produkcji leków i suplementów żelaza w terapii niedokrwistości powodowanej niedoborem żelaza. Dodawany jest również do pasz dla zwierząt hodowlanych. FeSO_4 jest stosowany do produkcji koagulantów uzdatniających wodę do picia i oczyszczających ścieki – usuwa rozpuszczone fosforany, siarczki i związki chromu, a także odbarwia ścieki i zagęszcza osad kanalizacyjny. Siarczan żelaza(II) wykorzystywany jest także do zwalczania mchu na trawnikach oraz w produkcji nawozów mineralnych.

Żelazian potasu jest stosowany do oczyszczania wody, koagulacji zanieczyszczeń występujących w ściekach oraz do dezynfekcji. Jest uznawany za odczynnik zielonej chemii, ponieważ produktami jego rozkładu są głównie obojętne, nieszkodliwe dla środowiska tlenki żelaza.

W Rozporządzeniu CLP wymieniono trzy związki żelaza:

- tlenek wodorofosforan(V) wanadu(IV) – 1/2 hydrat (półwodzian), z dodatkiem litu, cynku, molibdenu, żelaza i chloru,
- siarczan żelaza(II) – CAS 7720-78-7,
- żelazian potasu – CAS 12160-44-0.

Na podstawie klasyfikacji przedstawionej w tabeli nr 1.1 w załączniku nr 1 zgodnie z Rozporządzeniem CLP można wywnioskować, że związki żelaza to substancje o działaniu toksycznym, drażniącym, uczulającym lub powodującym uszkodzenie oczu oraz stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego.

Mangan

Mangan (Mn) wykazuje silne właściwości litofilne. Jest drugim co do ilości po żelazie metalem w skorupie ziemskiej. W związkach Mn występuje od -3 do +7 stopnia utlenienia. Wraz ze wzrostem jego stopnia utlenienia rośnie jego kwasowy charakter. Występuje w formie trwałych kationów Mn^{2+} oraz nadmanganianowych MnO_4^- . Mangan wchodzi w skład minerałów, zwłaszcza żelazowych. Częste minerały manganowe to: brausztyn (MnO_2), piroluzyt ($\beta\text{-MnO}_2$), manganit ($\gamma\text{-MnOOH}$), hausmannit (Mn_3O_4), rodochrozyt (MnO_3).

Mangan jest stosowany w przemyśle metalurgicznym (produkcja stopów), w przemyśle elektronicznym oraz ceramicznym (barwniki). Trikarbonyl manganowy jest dodawany do benzyny jako środek przeciwstukowy. Mangan jest składnikiem pestycydów tiokarbaminianowych: manebu i mankozebu.

Tlenek manganu(IV) (MnO_2) jest często stosowanym katalizatorem (np. w rozkładzie nadtlenu wodoru), w pochłaniaczach pasków przeciwgazowych i w urządzeniach usuwających tlenek węgla z powietrza. Wchodzi w skład masy palnej tzw. zapalek bezpiecznych (zapalek szwedzkich). Dawniej był stosowany w jednorazowych ogniach Leclanchého, gdzie pełnił rolę utleniacza w reakcjach katodowych i depolaryzatora.

Nadmanganian potasu, jako silny utleniacz, jest wykorzystywany w procesach chemicznych. Stosowany jest w chemii analitycznej do wykrywania jonów redukujących, w tym tiocyjanianów, azotanów(III) czy bromków. W medycynie wykorzystywany jest w postaci rozcieńczonego roztworu jako popularny środek dezynfekujący. Ma silne właściwości grzybo- i bakteriobójcze. Jest również składnikiem aktywnym w maściach i preparatach stosowanych do pielęgnacji ran.

Chemizm manganu i jego związków w glebach jest złożony i przede wszystkim zależy od pH gleby oraz jej potencjału oksydoredukcyjnego (Eh). Mangan w zależności od pH i Eh gleby tworzy różne kompleksowe kationy (np. $MnOH^{2+}$, $MnHCO_3^+$) i aniony (np. $Mn(OH)_3^-$, $HMnO_2$), lecz zarówno w glebach o odczynie kwasowym, jak i alkalicznych często występuje w postaci kationów Mn^{2+} . Szybko natomiast wytrąca się w związkach bezpostaciowych tlenków i wodorotlenków, które otaczają cząstki glebowe, łączą się z materią organiczną oraz skupiają w kongrecjach. Mechanizm powstawania kongrecji oraz skupisk manganowych lub manganowo-żelazowych jest ściśle związany ze zmianami warunków oksydacyjno-redukcyjnych w glebie. Ponadto mangan tworzy w glebach także własne minerały tlenkowe i wodorotlenkowe, co okresowo wyłącza jego część z udziału w procesach glebowych. Również mikroorganizmy glebowe odgrywają dużą rolę w cyklu oksydacji i redukcji manganu, a w następstwie w transformacji jego związków i powstawaniu kongrecji. Właściwości i przeobrażenia związków manganu zależą nie tylko od warunków oksydacyjnych i odczynu gleby, ale również od udziału wodorotlenków Fe-Al, minerałów ilastych, węglanów oraz materii organicznej. Zanieczyszczenie gleb manganem wiąże się z jego formą, a nie z ilością. Nadmierna ilość łatwo rozpuszczalnych form manganu może pojawić się w glebach w pobliżu składowisk odpadów komunalnych oraz po intensywnym nawożeniu gnojowicą.

W Rozporządzeniu CLP wymieniono pięć związków manganu:

- tlenek manganu(IV) (dITLENEK manganu) – CAS 1313-13-9,
- manganian(VII) potasu; nadmanganian potasu – CAS 7722-64-7,
- siarczan(VI) manganu(II) – CAS 7785-87-7,
- mankozeb (ISO); kompleks cynku z manebem zawierający 20 % manganu i 2,5 % cynku – CAS 8018-01-7,
- maneb (ISO); polimeryczny etylenobis (ditiokarbaminian) manganu – CAS 12427-38-2.

Na podstawie klasyfikacji przedstawionej w tabeli nr 1.1 w załączniku nr 1 zgodnie z Rozporządzeniem CLP można wywnioskować, że związki manganu to substancje o działaniu toksycznym, drażniącym, uczulającym, utleniającym, szkodliwym na rozrodczość, powodującym uszkodzenie oczu oraz stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego.

Potas

Potas (K) występuje w przyrodzie w postaci ziół soli, taki jak sylwin (KCl), karnalit ($KCl \times MgCl_2 \times 6H_2O$) i kainit ($MgSO_4 \times KCl \times 3H_2O$). Znaczne ilości potasu zawierają również inne minerały: ortoklaz ($K_2Al_2Si_6O_{10}$), nie są one w praktyce źródłem uzyskiwania tego pierwiastka. Zapotrzebowanie przemysłu na potas jest znacznie mniejsze niż na sól. Najbardziej rozpowszechnionym w przyrodzie trwałym izotopem potasu jest ^{39}K oraz ^{41}K . W przyrodzie występuje także promieniotwórczy izotop ^{40}K .

Potas należy do najbardziej aktywnych metali. Z wodą i lżejszymi alkoholami reaguje wybuchowo. Potas reaguje szybko z tlenem, wilgocią i dwutlenkiem węgla z powietrza. Potas metaliczny jest silnym reduktorem, redukuje większość tlenków metali do wolnych pierwiastków.

Wodorotlenek potasu (KOH) – jest białą, krystaliczną substancją, bardzo dobrze rozpuszczalną w wodzie, rozpuszcza się również w metanolu i etanolu. KOH reaguje ze szkłem. Znalazł zastosowanie, przede wszystkim jako surowiec do otrzymywania innych związków potasu, jako mocna zasada używany jest w wielu reakcjach przemysłowych i laboratoryjnych, do bielienia i suszenia wybranych substancji czy do wyrobu mydeł potasowych. KOH znalazł zastosowanie m.in. w przemyśle włókienniczym, papierniczym, tworzyw sztucznych, jako elektrolit

w akumulatorach niklowo-kadmowych, bateriach alkalicznych (cynkowo-manganowych), czy w przemyśle spożywczym jako regulator kwasowości (E525).

W Rozporządzeniu CLP wymieniono metaliczny potas oraz niektóre jego sole, spośród nich do substancji powodujących ryzyko szczególnie istotne dla ochrony powierzchni ziemi należą:

- potas – CAS 7440-09-7,
- wodorotlenek potasu; potaż żrący – CAS 1310-58-3,
- heksafluorokrzemiany alkaliczne (sodu) – CAS 16893-85-9,
heksafluorokrzemiany alkaliczne (potasu) – CAS 16871-90-2,
heksafluorokrzemiany alkaliczne (amonu) – CAS 16919-19-0,
- siarczek potasu; siarczek dipotasu – CAS 1312-73-8,
- polisiarczki potasu – CAS 37199-66-9,
- wodorosiarczan(VI) potasu; kwaśny siarczan potasu – CAS 7646-93-7,
- peroksodisiarczan(VI) dipotasu; nadtlenodisiarczan(VI) dipotasu – CAS 7727-21-1,
- chloran(V) potasu – CAS 3811-04-9,
- chloran(VII) potasu; nadchloran potasu – CAS 7778-74-7,
- tlenek potasowo-tytanowy (K₂Ti₆O₁₃) – CAS 12056-51-8,
- dichromian(VI) potasu – CAS 7778-50-9.

Na podstawie klasyfikacji przedstawionej w tabeli nr 1.1 w załączniku nr 1 zgodnie z Rozporządzeniem CLP można wywnioskować, że potas i jego związki to substancje, które w kontakcie z wodą uwalniają łatwopalne gazy, które mogą ulec samozapaleniu, są silnymi utleniaczami, które mogą intensyfikować pożar. Niektóre z nich powodują poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu, działają toksycznie w następstwie wdychania, w kontakcie ze skórą i po połknięciu. Mogą też powodować podrażnienie dróg oddechowych lub objawy alergii, a także astmy lub trudności w oddychaniu, w następstwie wdychania. Niektóre z nich mogą powodować uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub powtarzane narażenie oraz działać szkodliwie na płodność i dziecko w łonie matki czy też powodować raka. Wymienione sole potasu działają bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Antymon

Antymon wykazuje właściwości chalkofilne i łączy się z siarczanami. Antymon występuje najczęściej na (III) lub (V) stopniu utlenienia. Jego główne minerały to antymonit (Sb₂S₃) i valenitinit (Sb₂O₃). Występuje w wielu minerałach w połączeniu z innymi metalami: Cu, Pb i Ag. Stosowany jest do utwardzania stopów z Pb i Sn, do produkcji baterii i materiałów ogniotrwałych. Do atmosfery przedostaje się podczas spalania węgla (Kabata-Pendias i Szteke, 2012).

W Rozporządzeniu CLP wymieniono pięć związków antymonu, w tym m.in.:

- związki antymonu, z wyjątkiem: tetratlenku (Sb₂O₄), pentatlenku (Sb₂O₅), trisiarczku (Sb₂S₃), pentasiarczku (Sb₂S₅) i związków wymienionych gdzie indziej w rozporządzeniu CLP,
- chlorek antymonu(III); trichlorek antymonu (chlorek antymonawy) – CAS 10025-91-9,
- chlorek antymonu(V) (pentachlorek antymonu, chlorek antymonowy) – CAS 7647-18-9,
- fluorek antymonu(III) (trifluorek antymonu, fluorek antymonawy) – CAS 7783-56-4,
- tlenek antymonu(III) (tritlenek antymonu, tlenek antymonawy) – CAS 1309-64-4.

Na podstawie klasyfikacji przedstawionej w tabeli nr 1.1 w załączniku nr 1 zgodnie z Rozporządzeniem CLP można wywnioskować, że antymon i jego związki to substancje o działaniu toksycznym, kancerogennym, drażniącym oraz stwarzające zagrożenie dla

środowiska wodnego. Rozporządzenie CLP spośród związków antymonu jako kancerogeny wymienia tlenek antymonu(III).

2.1.5. Tlenki metali

W procesach spalania, ze szczególnym uwzględnieniem energetyki, czy innych wysokotemperaturowych procesów (hutnictwo) powstają tlenki metali:

- tlenek żelaza(III) [Fe_2O_3],
- tlenek krzemu(IV) [SiO_2],
- tlenek glinu(III) [Al_2O_3],
- tlenek wapnia [CaO].

Tylko tlenek wapnia o numerze CAS 471-34-1 został wymieniony w Rozporządzeniu CLP. W Zawiadomieniu w sprawie klasyfikacji odpadów podano, że dla ustalenia właściwości odpadu HP 4 „Drażniące – działanie drażniące na skórę i powodujące uszkodzenie oczu” decydujący wpływ ma zawartość tlenku wapnia. Odpady zawierające CaO lub CaOH mogą należeć do niżej wymienionych grup odpadów:

- 10 01 odpady z elektrowni i innych obiektów energetycznego spalania (z wyłączeniem 19),
- 10 02 odpady z hutnictwa żelaza i stali,
- 10 13 odpady z produkcji cementu, wapna i gipsu oraz artykułów i produktów z nich wykonanych.

Zawartość CaO może także decydować o właściwościach odpadu o kodzie:

- 19 01 07* odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych.

Z uwagi na pojawiające się coraz częściej propozycje wykorzystania odpadów o znacznej zawartości tlenku wapnia w procesie odzysku R10 – Obróbka na powierzchni ziemi przynosząca korzyści dla rolnictwa lub poprawę stanu środowiska poza oceną właściwości nawozowych powinno dokonywać się oceny wpływu na środowisko gruntowo wodne takich odpadów. Ocena taka powinna zostać dokonana w oparciu o badanie ekotoksyczności odpadów. Jest to tym bardziej uzasadnione, że badania składu odpadów nie obejmują szerokiego spektrum analiz fizyko-chemicznych (pozostałych zanieczyszczeń występujących w odpadzie) zgodnych z listą substancji powodujących ryzyko określonych w rozporządzeniu OZPZ.

2.1.6. Chlorek sodu

Chlorek sodu (NaCl) jest zaliczany do halogenków. Związek ten ma budowę jonową, a chlor i sód połączone są wiązaniem jonowym. Jest bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie oraz dobrze w niektórych rozpuszczalnikach organicznych m.in. w kwasie mrówkowym, glicerolu, glikolu etylenowym. W przyrodzie chlorek sodu występuje m.in. w wodzie morskiej oraz pod postacią minerału – halitu. Sól (NaCl) wydobywa się ze złóż osadowych, z solanek i wody morskiej (Kabata-Pendias i Szteke, 2012).

Do zasolenia gleb przyczynia się niewłaściwe składowanie odpadów poflotacyjnych tzw. szlamów wapiennych w osadnikach (przemysł sodowy) oraz odpady skały płonnej na hałdach (górnictwo soli kamiennej, węgla kamiennego). Zjawisko to obserwowano w pobliżu Inowrocławskich Zakładów Chemicznych „SODA – MAŁY” S.A. (IZCH), czy Janikowskich Zakładów Sodowych

„Janikosoda”, S.A. (JZS). Do końca lat 90-tych funkcjonowały także Zakłady Sodowe Solvay w Krakowie. Wśród zakładów odprowadzających solanki i ścieki przemysłowe wymienić należy także zakłady korzystające z zasobów transportowanej solanki, Zachem S.A. w Bydgoszczy oraz Anwil S.A. we Włocławku. Wycieki występowały również w rejonie uzdrowisk, np. w Busku Zdroju oraz Ciechocinku, co można traktować jako antropogeniczne źródło zanieczyszczenia gleb solanką.

Zasolone wody kopalniane są często retencjonowane w specjalnych zbiornikach, zanim zostaną odprowadzone do rzek. Zbiorniki oraz sieci przesyłowe dla wód kopalnianych, występują przede wszystkim na obszarze Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego, Rybnickiego Okręgu Węglowego oraz Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Według Hulisza (2007) oddziaływanie takich źródeł zasolenia, ma charakter względnie trwały, analogicznie do oddziaływania odpadów przemysłowych.

W zimowym okresie utrzymania dróg stosowane są najczęściej mieszaniny NaCl, CaCl₂ lub MgCl₂ z piaskiem. Sole te przenoszone są w postaci aerozolu z wiatrem czy w wyniku ruchu samochodowego na pobocza dróg i okoliczne gleby. Efekt ich oddziaływania jest szczególnie widoczny w dużych aglomeracjach miejskich. W miejscach najsilniej zasolonych występuje częściowe lub całkowite zamieranie roślinności. W ten sposób aplikowane sole są relatywnie szybko wymywane do głębszych poziomów glebowych (Hulisz 2007).

W rozporządzeniu CLP sklasyfikowano chlorek sodu bez numeru CAS w następujący sposób: produkt uboczny procesu definiowany jako:

barwnik poliazowy otrzymywany w drodze połączenia jonu 4-[4-(1-amino-8-hydroksy-3,6-disulfo-2-naftylo)fenylosulfonyloamino] benzenodiazoniowego z masą poreakcyjną jonów 4-karboksybenzenodiazoniowego i difenyloamino-3-sulfo-4,4'-bisdiazoniowego, oraz kolejnego połączenia otrzymanych związków z mieszaniną naft-2-olu i 3-aminofenolu, sole sodowe; chlorek sodu.

Chlorek sodu o numerze CAS 7647-14-5 nie został zamieszczony w częściach 2-5 załącznika I do Rozporządzenia CLP, nie jest to substancja powodująca ryzyko zgodnie z Ustawą POŚ.

2.1.7. Amonowe i nitrowe pochodne benzenu i toluenu

Anilina

Anilina (aminobenzen) – amina aromatyczna, słabo rozpuszczalna w wodzie oleista, bezbarwna ciecz, która ciemnieje pod wpływem światła i tlenu atmosferycznego. Znalazła szerokie zastosowanie jako surowiec do produkcji środków wybuchowych oraz barwników organicznych, stosowanych w przemyśle włókienniczym i skórzanym. Znalazła również zastosowanie w przemyśle gumowym jako inicjator oraz przeciwutleniacz. Jest również stosowana do produkcji mas plastycznych i żywic oraz w przemyśle farmaceutycznym do produkcji leków np. fenacetyny i paracetamolu (Kociólek-Belawejder, 2013).

Pary aniliny są wydajnie wchłaniane przez skórę i układ oddechowy. Anilina wchłania się dobrze z przewodu pokarmowego. Biotransformacja aniliny prowadzi do hydroksylacji pierścienia aromatycznego i powstania *p*-aminofenolu oraz mniejszej ilości *o*-aminofenolu (Seńczuk, 2006).

Skutkiem działania toksycznego aniliny jest powstanie methemoglobiny, co prowadzi do ograniczenia transportu tlenu i niedotlenienia komórek, tkanek, narządów organizmu (głównie

mięśnia sercowego, mózgu i nerek) oraz zaburzenia krążenia. Jest inhibitorem utleniających układów enzymatycznych na poziomie komórkowym. Następstwem ostrego zatrucia aniliną jest żółtaczką, niedokrwistość, dolegliwości sercowe, obniżenie ciśnienia krwi, zmiany w ośrodkowym układzie nerwowym, osłabienie i utrata przytomności a czasami nawet śmierć (Piotrowska-Niczyporuk, 2015).

Toluidyna

Toluidyna występuje w postaci trzech izomerów (orto-, meta i para-). *o*-Toluidyna (2-aminotoluen) – amina aromatyczna, która jest bezbarwną lub bladożółtą oleistą cieczą przypominającą zapachem anilinę i otrzymywaną przez redukcję nitrotoluenu. *o*-Toluidyna znalazła zastosowanie m.in. do wytwarzania barwników, chemikaliów, farmaceutyków i pestycydów. Skutkiem ostrego zatrucia *o*-toluidyną są: methemoglobinemia, hematuria, podrażnienie nerek i pęcherza moczowego oraz zatrzymanie moczu. *o*-Toluidyna wchłania się przez skórę i płuca. Mechanizm działania toksycznego *o*-toluidyny jest związany z zahamowaniem aktywności monooksygenaz i zaburzeniem procesu detoksykacji. Powstałe w wyniku metabolizmu hydroksylowe pochodne wykazują działanie methemoglobinoformujące. Narażenie zawodowe na 2-tolilaminę w połączeniu z innymi aminami aromatycznymi powoduje raka pęcherza moczowego.

p-Toluidyna (4-aminotoluen) – amina aromatyczna o zapachu alkoholowym, która występuje w postaci białej, krystalicznej. Wykorzystywana głównie do syntezy organicznej i produkcji barwników. Jest substancją palną, która podczas intensywnego ogrzewania tworzy wybuchowe mieszaniny z powietrzem oraz prowadzi do powstania tlenków azotu oraz dwutlenku węgla. Podobnie jak *o*-toluidyna działa toksycznie w wyniku czego wywołuje methemoglobinemię i bóle głowy, arytmie serca, spadek ciśnienia krwi, duszność, i skurcze, główny objaw: sinica (niebieskie zabarwienie krwi).

m-Toluidyna (3-aminotoluen) – amina aromatyczna również występuje w postaci białych kryształów jak *p*-toluidyna. Jej działanie toksyczne jest analogiczne jak *p*-toluidyny (Szymańska i Frydrych, 2009).

Nitrobenzen

Nitrobenzen jest oleistą żółtą cieczą o zapachu gorzkich migdałów, trudno rozpuszczalną w wodzie, która łatwo miesza się z etanolem, eterem, benzenem i innymi rozpuszczalnikami organicznymi. Znalazł zastosowanie przede wszystkim do otrzymywania aniliny. Ponadto jest rozpuszczalnikiem i surowcem do produkcji nitrocelulozy i środków wybuchowych, a także wielu aromatycznych związków nitrowych i aminowych, w tym leków oraz barwników. W przemyśle kosmetycznym jest stosowany jako środek zapachowy (Kociołek-Belawejder, 2013).

Dobrze wchłania się przez drogi oddechowe, skórę i układ pokarmowy. Duża lipofilność nitrobenzenu jest przyczyną jego właściwości narkotycznych. Metabolitom nitrobenzenu przypisuje się działanie methemoglobinoformujące. W krwinkach czerwonych nitrobenzen jest redukowany do fenylohydroksyloaminy, która ulegając przemianie do nitrobenzenu, utlenia żelazo w hemoglobinie, prowadząc do powstania methemoglobiny. Podczas biotransformacji nitrobenzenu powstają reaktywne wolne rodniki, m.in. anionorodnik ponadtlenkowy i nitro anion. Nie stwierdzono działania genotoksycznego nitrobenzenu, natomiast udowodniono jego działanie kancerogenne u gryzoni. Najprawdopodobniej wolne rodniki zakłócają równowagę oksydacyjno-redukcyjną w komórce i co jest przyczyną wystąpienia zmian nowotworowych. Badania epidemiologiczne wskazują, iż u ludzi narażonych zawodowo na nitrobenzen częściej występuję

nowotwór płuc oraz pęcherza moczowego i nerek (Seńczuk, 2006; Piotrowska-Niczyporuk, 2015).

Nitrowe pochodne benzenu zawierające jedną, dwie lub 3 grupy nitrowe (-NO₂) są związkami w głównej mierze otrzymywanymi w reakcji nitrowania benzenu lub jego podstawionych pochodnych. W zależności od warunków prowadzenia reakcji nitrowania (substytucja elektrofilowa) można otrzymać mono-, di- oraz polinitropochodne benzenu i innych arenów, gdzie grupa nitrowa znajduje się w pozycji orto, meta lub para [5]. Właściwości chemiczne grupy nitrowej sprawiły, że związki nitroaromatyczne zastosowano do produkcji wysokoenergetycznych materiałów wybuchowych (np. 2,4,6-trinitrotoluen). Wykorzystywane są również do produkcji szerokiej gamy pestycydów (insektycydów, herbicydów, fungicydów itp.). Ponadto, wiele leków wywodzi się również od nitrozwiązków aromatycznych. Nitrowe pochodne benzenu (głównie nitrowe pochodne aniliny) znalazły zastosowanie w produkcji szerokiej gamy środków chemicznych (pianki poliuretanowe, gumy, barwniki azowe, chemikaliów fotograficzne, lakiery) (Kociółek-Belawejder, 2013).

Mononitrowe pochodne toluenu znalazły zastosowanie w przemyśle włókienniczym do produkcji azowych i siarkowych barwników i wybielaczy do bawełny, wełny, jedwabiu, skóry i papieru, a także jest stosowany w rolnictwie, fotografii, przemyśle farmaceutycznym oraz przy produkcji gum.[1] Najbardziej toksycznym izomerem nitrotoluen jest 2-nitrotoluen, który wywołuje methemoglobinemię. Wszystkie nitrotolueny wykazują działanie mutagenne (indukcja dziedzicznych wad genetycznych) oraz działanie kancerogenne (podwyższona zachorowalność na raka ludzi narażonych na długotrwały kontakt) (2008/C 134/02).

Dinitrotolueny (np. 2,4-dinitrotoluen, 2,6-dinitrotoluen) znalazły zastosowanie w produkcji elastycznych pianek poliuretanowych wykorzystywanych w przemyśle meblarskim i pościelowym oraz również do produkcji amunicji, materiałów wybuchowych, barwników, czy samochodowych poduszek powietrznych.[1] Dinitrotolueny (DNT) są przyczyną podwyższonego poziomu śmiertelności z powodu chorób serca i układu naczyniowego u pracowników narażonych na bezpośredni kontakt z nimi. DNT wywołują niekorzystny wpływ na układ nerwowy przy bezpośredniej ekspozycji organizmu (2008/C 134/02).

Nitroareny mogą powstawać w wodach, powietrzu atmosferycznym i glebach. W środowiskach wodnych, gdyż światło słoneczne katalizuje reakcje nitrowania i halogenowania naturalnie występujących związków. Występowanie nitrowych pochodnych benzenu w środowisku jest w znacznej mierze konsekwencją działalności człowieka. Powstają one w wyniku niepełnego spalania paliw kopalnych oraz reakcji nitrowania. Stanowiąc ważną klasę chemikaliów przemysłowych, są powszechnie stosowane w produkcji m.in. barwników, polimerów, środków ochrony roślin, farmaceutyków, materiałów wybuchowych i innych. Nadano im 3 stopień ryzyka, najwyższy stopień zagrożenia i toksyczności. Wykazano, że większość z nich wykazuje właściwości mutagenne i kancerogenne dla człowieka oraz stanowi poważne zagrożenie dla środowiska. Niestety, szerokie spektrum zastosowań nitroarenów w połączeniu z odpornością na degradację doprowadziły do ich akumulacji w środowisku naturalnym prowadząc do skażeniem gleby, wód gruntowych oraz atmosfery (Wysocka i inni, 2017; Sapota i inni, 2009).

W Rozporządzeniu CLP wymieniono amonowe i nitrowe pochodne benzenu i toluenu, spośród nich do substancji powodujących ryzyko szczególnie istotne dla ochrony powierzchni ziemi należą:

- anilina – CAS 62-53-3;
- toluidyna:
 - m-toluidyna; 3-aminotoluen; 3-metyloanilina – CAS 108-44-1,
 - o-toluidyna; 2-toliloamina; o-aminotoluen; o-metyloanilina – CAS 95-53-4,
 - p-toluidyna; 4-aminotoluen – CAS 106-49-0, chlorek toluidynium – CAS 540-23-8, siarczany(VI) toluidyny (1:1) – CAS 540-25-0;
- nitrobenzen – CAS 98-95-3,
- dinitrobenzen – CAS 25154-54-5, 1,4-dinitrobenzen – CAS 100-25-4, 1,3-dinitrobenzen – CAS 99-65-0, 1,2-dinitrobenzen – CAS 99-35-4;
- 1,3,5-trinitrobenzen – CAS 99-35-4;
- nitrotoluen:
 - 4-nitrotoluen – CAS 99-99-0,
 - 2-nitrotoluen – CAS 88-72-2;
- dinitrotoluen:
 - 2,4-dinitrotoluen – CAS 121-14-2, dinitrotoluen – CAS 25321-14-6;
 - 2,6-dinitrotoluen – CAS 606-20-2;
 - 2,3-dinitrotoluen – CAS 602-01-7;
 - 3,4-dinitrotoluen – CAS 610-39-9;
 - 3,5-dinitrotoluen – CAS 618-85-9;
- 2,4,6-trinitrotoluen; TNT; trotyl – CAS 118-96-7.

Na podstawie klasyfikacji przedstawionej w tabeli nr 1.1 w załączniku nr 1 zgodnie z Rozporządzeniem CLP można wywnioskować, że aminowe i nitrowe pochodne benzenu i toluenu to substancje działające toksycznie na organizm w następstwie wdychania, w kontakcie ze skórą i po połknięciu, czy też działające drażniąco na oczy, skórę i mogące wywoływać alergie skórne. Długotrwałe lub powtarzane narażenie na nitrowe pochodne benzenu i toluenu może spowodować uszkodzenie narządów, czy też działać mutagenie i kancerogennie na organizm. Wszystkie amino i nitropochodne benzenu i toluenu działają bardzo toksycznie na organizmy wodne. Ponadto trinitropochodne benzenu i toluenu należą do materiałów wybuchowych niosących zagrożenie wybuchem masowym.

W częściach 2-5 załącznika I do Rozporządzenia CLP nie wymieniono:

- 4-amino-2,6-dinitrotoluenu,
- 2-amino-4,6-dinitrotoluenu.

W związku z tym nie są to substancje powodujące ryzyko zgodnie z Ustawą POŚ.

2.1.8. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

Fenantren

Fenantren (C₁₄H₁₀) o numerze CAS 85-01-8, jest zbudowany z trzech pierścieni benzenu, skondensowanych w sposób kątowy. Jest izomerem antracenu. W warunkach normalnych jest bezbarwnym ciałem stałym, w postaci drobnych, połyskujących płytek. W roztworach wykazuje słabą niebieską fluorescencję. Otrzymywany jest ze smoły pogazowej (głównie z oleju

antracenowego). Fenantren jest stosowany w produkcji barwników, materiałów wybuchowych oraz w farmacji. Pierścienie fenantrenu występują w wielu związkach o znaczeniu biologicznym, jak hormony, alkaloidy czy witaminy (np. kodeina, heroina, morfina). Masa cząsteczkowa fenantrenu wynosi 178,2, a temperatura wrzenia 340 °C. W strukturze cząsteczki podobnie do większości WWA, występuje tzw. Bay-region. Trzypierścieniowe WWA: antracen i fenantren nie są rakotwórcze w przeciwieństwie do ich metylowych pochodnych. Nie wykazuje on także właściwości mutagennych. Czasem obserwowano jego słabo toksyczne właściwości w testach krótkoterminowych *in vitro*.

Piren

Piren stanowi układ czterech skondensowanych pierścieni benzenowych (C₁₆H₁₀), o numerze CAS 129-00-0. Jest bezbarwnym, krystalicznym ciałem stałym, rozpuszczalnym w eterze dimetylowym i alkoholu etylowym. Jego roztwory wykazują właściwości fluorescencyjne. W kryształach i niektórych roztworach tworzy dimery. Znalazł zastosowanie jako składnik pigmentów oraz pestycydów. Jest też środkiem plastyfikującym tworzywa sztuczne. Masa cząsteczkowa pirenu wynosi 202,3, a temperatura wrzenia 404 °C. W przeciwieństwie do innych WWA w strukturze cząsteczki nie występuje tzw. Bay-region, którego obecność odpowiada za właściwości toksyczne i kancerogenne, a także mutagenne.

Fluoranten

Fluoranten jest związkiem czteropierścieniowym (C₁₆H₁₀) o numerze CAS 206-44-0. Znany jest także jako 1,2-benzacenaften, benzo(j,k)fluoren, idryl, 1,2-(1,8-naftalenediyl)benzen lub 1,2-(1,8-naftyleno)benzen. Fluoranten jest prawie nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszcza się w alkoholu, eterze, benzynie i kwasie octowym. Fluoranten powstaje podczas procesów spalania z niepełnym dostępem tlenu, wędzenia palenia tytoniu. Został zidentyfikowany w wodach odciekowych składowisk odpadów, wodach powierzchniowych i podziemnych, w osadach dennych i powietrzu.

W 2019 roku wymienione WWA zostały dodane do Listy kandydackiej substancji stanowiących bardzo duże zagrożenie (*Candidate List of Substances of Very High Concern (SVHCs)*), publikowanej zgodnie z art. 59 ust. 10 rozporządzenia REACH. Piren i fluoranten zostały dodane do tej listy z powodu ich trwałości w środowisku, zdolności do bioakumulacji oraz toksyczności (*persistent, bioaccumulative and toxic (PBT)*) na mocy art. 57 d Rozporządzenia REACH. Wszystkie wyżej wymienione WWA fenantren, piren i fluoranten dopisano do listy z powodu ich dużej trwałości w środowisku oraz znacznej zdolności do bioakumulacji (*very persistent and very bioaccumulative (vPvB)*).

Proces powstawania WWA przebiega zgodnie z mechanizmem reakcji rodnikowych. Związki te powstają w wyniku addycji benzenu do większych cząsteczek istniejących WWA lub addycji atomów węgla do rodników WWA oraz reakcji pomiędzy rodnikami WWA polegających na addycji i rekombinacjach [2]. W powietrzu atmosferycznym WWA występują w postaci lotnych cząstek stałych (np. sadzy) powstających w procesach spalania, a następnie opadają na ziemię i migrują do gleby. WWA w środowisku nigdy nie występują pojedynczo, zawsze w formie mieszaniny. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne występują powszechnie, a ich główne źródło emisji stanowią procesy spalania w sektorze komunalnym i mieszkaniowym oraz procesy produkcyjne, szczególnie produkcja koksu. Szacuje się, że w Polsce ponad 80% obecnych w powietrzu WWA jest rezultatem spalania paliw kopalnych. Istotne źródło emisji WWA stanowi również sektor transportu – spalanie paliw w silnikach zarówno Diesla, jak i benzynowych. Źródłem indywidualnego narażenia na wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są niektóre

sposoby przygotowania żywności (grillowanie, wędzenie) oraz palenie tytoniu. Ponadto źródłem WWA pobieranych wraz z pokarmem mogą być napoje sporządzone z surowców poddawanych obróbce termicznej m.in. kawa naturalna i zbożowa. Za główne źródło WWA pobieranych do organizmu wraz z pokarmem uważane są surowce roślinne. Związane jest to z zanieczyszczeniem gleby, wody, a zwłaszcza powietrza atmosferycznego przez WWA. Istnieje również możliwość endogennej syntezy WWA przez rośliny. Usuwanie WWA ze środowiska zachodzi na drodze biodegradacji w glebie i wodzie oraz degradacji fizykochemicznej w wyniku reakcji katalizowanych przez promienie UV.

W częściach 2-5 załącznika I do Rozporządzenia CLP wymieniono:

- piren jako:
 - destylaty (smoła węglowa), oleje ciężkie, frakcja pirenowa; redestylat ciężkiego oleju antracenenowego; [redestylat otrzymywany z destylacji frakcyjnej destylatu paku wrzący w zakresie temp. ok. 350–400 °C (662–752°F); zawiera głównie trój- i wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i heterocykliczne.] – CAS 91995-42-5;
- fenantren jako:
 - destylaty (smoła węglowa), pak, frakcja pirenowa; redestylat ciężkiego oleju antracenenowego; [redestylat otrzymywany z destylacji frakcyjnej destylatu paku wrzący w zakresie temp. ok. 380–410 °C (716–770°F), zawiera głównie trój- i wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i związki heterocykliczne.] – CAS 91995-52-7;
 - fenantren, pozostałości po destylacji; redestylat ciężkiego oleju antracenenowego; [pozostałość z destylacji surowego fenantrenu wrząca w zakresie temp. ok. 340–420 °C (644–788°F), składa się przede wszystkim z fenantrenu, antracenu i karbazolu.] – CAS 122070-78-4;
 - olej antracenenowy; olej antracenenowy [złożona mieszanina wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych otrzymywana ze smoły węglowej destylująca w zakresie temp. ok. 300–400 °C (572–752°F), składa się głównie z fenantrenu, antracenu i karbazolu.] – CAS 90640-80-5;
 - olej antracenenowy; pasta antracenenowa; frakcja oleju antracenenowego; [bogate w antracenen ciało stałe otrzymywane przez krystalizację i odwirowanie oleju antracenenowego, składa się głównie z antracenu, karbazolu i fenantrenu.] – CAS 90640-81-6;
 - olej antracenenowy; pasta antracenenowa; frakcja antracenenowa; frakcja oleju antracenenowego; [złożona mieszanina węglowodorów z destylacji antracenu otrzymanego przez krystalizację oleju antracenenowego z wysokotemperaturowej smoły bitumicznej, wrząca w zakresie temp. ok. 330–350 °C (626–662°F), zawiera głównie antracenen, karbazol i fenantren.] – CAS 91995-15-2;
 - olej antracenenowy ekstrahowany kwasem; pozostałość po ekstrakcji oleju antracenenowego; [złożona mieszanina węglowodorów z frakcji wolnej od zasad otrzymanej w wyniku destylacji smoły węglowej, wrząca w zakresie temp. ok. 325–365 °C (617–689°F), zawiera głównie antracenen i fenantren oraz ich alkilowe pochodne.] – CAS 91995-14-1;
 - olej antracenenowy; pasta antracenenowa; frakcja karbazolowa; frakcja oleju antracenenowego; [złożona mieszanina węglowodorów z destylacji antracenu otrzymanego przez krystalizację oleju antracenenowego, z wysokotemperaturowej smoły węglowej z węgla kamiennego, wrząca w zakresie temp. ok. 350–360 °C (662–680°F), zawiera głównie antracenen, karbazol i fenantren.] – CAS 91995-16-3;

Na podstawie klasyfikacji przedstawionej w tabeli nr 1.1 w załączniku nr 1 zgodnie z Rozporządzeniem CLP można stwierdzić, że piren i fenantren to substancje o działaniu rakotwórczym, a niektóre z wymienionych frakcji fenantrenu działają także mutagennie.

Na liście w Rozporządzeniu CLP nie występuje fluoranten. Dostępne karty charakterystyk substancji dla fluorantenu zawierają klasyfikację zagrożeń odpowiadających rozporządzeniu CLP.

Rozporządzenie zmieniające CLP nie uwzględnia jeszcze najnowszych informacji na temat dodania rozważanych trzech WWA do Listy kandydackiej substancji stanowiących bardzo duże zagrożenie. Należy się spodziewać, że z czasem substancje te zostaną dodane do rozporządzenia CLP jako stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego.

2.1.9. PFAS

PFAS (*ang. Perfluorinated Alkylated Substances*) per- oraz polifluorowane alkilowe związki organiczne pochodne węglowodorów, mających w swojej strukturze wszystkie bądź tylko część atomów wodoru zastąpione fluorem. Do tej grupy należą pochodne karboksylowe, sulfoniany, sulfonamidy, estry, sole oraz fluorki. Mają bardzo zróżnicowane właściwości fizyczne i chemiczne wynikające m.in. z hydrofobowej jak również hydrofilowej budowy cząsteczki oraz występowania różnych podstawników grup funkcyjnych. Właściwości powierzchniowo czynne nasilają się wraz z zwiększaniem ilości wiązań węgiel-fluor co sprawia, że mają szerokie zastosowanie jako środki chemiczne w gospodarstwie domowym, impregnaty do wykładzin lub skór. Z uwagi na tą cechę ich udział można również zauważyć przy produkcji pianowych środków gaśniczych. Odporność na tłuszcze sprawia, że związki te są wykorzystywane w produkcji opakowań spożywczych. Zauważalna jest również obecność PFAS w produkcji nawozów, katalizatorów chemicznych, półprzewodnikach, pestycydach jak również w przemyśle farbiarskim.

Z uwagi na sporą gamę zastosowań PFAS są szeroko rozpowszechnione w środowisku. Dotychczas nie wykazano obecności w przyrodzie naturalnych, perfluorowanych związków organicznych. PFAS są syntetycznymi związkami powstającymi przy udziale człowieka. Ich obecność stwierdzono w m.in. wodach powierzchniowych, gruntowych, osadach dennych, ściekowych jak również w wodzie deszczowej, gdyż wiele z nich wykazują dobrą rozpuszczalność w wodzie. Związki te są bardzo trwałe, ponieważ nie ulegają rozkładowi pod wpływem powietrza, wody lub światła słonecznego, co skutkuje wysoką odpornością na biodegradację.

Najbardziej charakterystycznymi i najbardziej rozpowszechnionymi przedstawicielami związków perfluorowanych są PFOS (kwas perfluorooktanosulfonowy) oraz PFOA (kwas perfluorooktanowy):

- kwas perfluorooktanosulfonowy (PFOS) - CAS 1763-23-1,
- kwas perfluorooktanowy (PFOA) – CAS 335-67-1.

W Rozporządzeniu CLP wymieniono oprócz powyższych związków następujące substancje powodujące ryzyko należące do perfluorooktanosulfonianów (PFOS):

- kwas heptadekafluorooktano-1-sulfonowy - CAS 1763-23-1;
- perfluorooktanosulfonian potasu – CAS 2795-39-3;
- heptadekafluorooktano-1-sulfonian potasu - CAS 2795-39-3;
- perfluorooktanosulfonian dietanoloaminy – CAS 70225-14-8;
- heptadekafluorooktanosulfonian amonu – CAS 29081-56-9;
- heptadekafluorooktanosulfonian amonu - CAS 29081-56-9;

- perfluorooktanosulfonian litu – CAS 29457-72-5;
- heptadekafluorooktanosulfononian litu – CAS 29457-72-5.

Analiza właściwości na podstawie klasyfikacji w Rozporządzeniu CLP przedstawionej w tabeli nr 1.1 w załączniku nr 1 pozwala stwierdzić, że PFAS są toksyczne i kancerogenne, a wyżej wymienione perfluorooktanosulfonianów. Związki perfluorowane dostają się do organizmu poprzez układ pokarmowy (zdolność do wiązania z białkami i tłuszczami), oddechowy jak i skórę. Powodują uszkodzenia narządów poprzez długotrwałe i przewlekłe narażenie. Działają szkodliwie na płodność oraz na dzieci karmione piersią. Usuwanie ich z organizmu jest procesem długotrwałym. Toksyczny wpływ na organizmy wodne i długotrwałe skutki również jest znaczący.

Perfluorooktanosulfonian (PFOS) został wpisany na listę w załączniku B Konwencji Sztokholmskiej w sprawie Trwałych Zanieczyszczeń Organicznych (TZO). W załączniku tym znajdują się substancje, co do których należy podjąć działania ograniczające ich produkcję i stosowanie.

3. Uproszczona procedura oceny, czy dana substancja jest substancją powodującą ryzyko, w przypadku napotkania zgłoszeń dot. nowych substancji niewymienionych w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ

Pierwszym krokiem w ramach oceny substancji potencjalnie zanieczyszczających powierzchnię ziemi niewymienionych w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ jest konieczność stwierdzenia, czy dana substancja odpowiada definicji substancji powodującej ryzyko zgodnie z ustawą POŚ.

Substancja powodująca ryzyko musi należeć do co najmniej jednej z klas zagrożenia wymienionych w częściach 2-5 załącznika I do rozporządzenia CLP. Najczęściej przyjmuje się, że jest to substancja wymieniona w Załączniku VI do rozporządzenia CLP, w którym zamieszczono zharmonizowaną klasyfikację oraz oznakowanie niektórych substancji stwarzających zagrożenie. Nie jest to jednak jednoznaczne, gdyż wiele substancji spełniających kryteria substancji powodujących ryzyko nie znajduje się na liście w rozporządzeniu CLP.

Wówczas analiza substancji powodujących ryzyko wykonywana na podstawie rodzaju prowadzonej działalności może dostarczać wielu cennych informacji o wykorzystywanych substancjach powodujących ryzyko. Jeżeli są dostępne karty charakterystyk substancji niebezpiecznej lub preparatu niebezpiecznego powinno się zastosować informacje zamieszczone w tych dokumentach. Należy przy tym pamiętać, że dopuszczalną zawartość w glebie i ziemi wyznacza się wyłącznie dla pojedynczych substancji będących składnikami preparatu (mieszaniny).

W przypadku mieszanin substancji, których występowanie stwierdzono w glebie lub ziemi ustalenie, ocenę czy jest to substancja powodująca ryzyko przeprowadza się indywidualnie dla każdej substancji zidentyfikowanej w mieszaninie. Zawartości poszczególnych substancji glebie i ziemi porównuje się z dopuszczalnymi zawartościami określonymi w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ lub wyznacza dla nich zawartość dopuszczalną zgodnie z § 4 tego rozporządzenia.

Przykładami substancji rozpatrywanych w ramach niniejszej ekspertyzy, które nie zostały zamieszczone w rozporządzeniu CLP, dla których nie wskazano klas zagrożenia wymienionych w częściach 2-5 załącznika I, są:

- siarka siarczanowa;
- azot amonowy;

- tlenek żelaza (III) [Fe₂O₃];
- tlenek krzemu (IV) [SiO₂];
- tlenek glinu (III) [Al₂O₃];
- 4-amino-2,6-dinitrotoluen;
- 2-amino-4,6-dinitrotoluen;
- fluoranten.

Wzór karty charakterystyki substancji niebezpiecznej lub preparatu niebezpiecznego, zwanej "kartą charakterystyki" jest określony w załączniku II do Rozporządzenia REACH.

Jednymi z najważniejszych części kart charakterystyki pozwalających określić wpływ na zdrowie ludzi i stan środowiska są:

- sekcja 2 – zawierająca informację na temat identyfikacji zagrożeń;
- sekcja 3 – odnosząca się do składu i informacji o poszczególnych składnikach z zawartością procentową;
- sekcja 11 – obejmująca informacje toksykologiczne;
- sekcja 12 – odnosząca się do informacji ekotoksykologicznych:
 - toksyczności,
 - trwałości i zdolności do rozkładu,
 - zdolności do bioakumulacji,
 - mobilności w glebie,
 - wyników oceny właściwości pbt i vpvb,
 - innych szkodliwych skutków działania.

Klasyfikacja substancji lub mieszaniny w sekcji 2 karty charakterystyki jest zazwyczaj zgodna z zamieszczoną w Rozporządzeniu CLP.

W drugim kroku, po stwierdzeniu występowania danej substancji na liście w częściach 2-5 załącznika I do Rozporządzenia CLP, należy sprawdzić jakiego rodzaju zagrożenia zostały przypisane dla substancji powodującej ryzyko.

Zagrożenia fizyczne lub chemiczne oznaczane są cyfrą „2”. Spośród analizowanych substancji w tabeli 1.1 załącznika 1 do opracowania wiele należy do jednej z grup zagrożeń fizycznych wymienionych poniżej:

- H200 Materiały wybuchowe niestabilne;
- H201 Materiał wybuchowy; zagrożenie wybuchem masowym;
- H220 Skrajnie łatwopalny gaz;
- H225 Wysoce łatwopalna ciecz i pary;
- H250 Zapala się samorzutnie w przypadku wystawienia na działanie powietrza;
- H260 W kontakcie z wodą uwalnia łatwopalne gazy, które mogą ulec samozapaleniu;
- H271 Może spowodować pożar lub wybuch; silny utleniacz;
- H272 Może intensyfikować pożar; utleniacz.

Substancje w tabeli 1.1 załącznika nr 1 powodujące zagrożenia dla zdrowia opisane cyfrą „3”, obejmują następujące grupy zagrożeń:

dla drogi pokarmowej:

- H300 Połknięcie grozi śmiercią;
- H301 Działa toksycznie po połknięciu;

H302 Działa szkodliwie po połknięciu;

dla drogi dermalnej:

- H310 Grozi śmiercią w kontakcie ze skórą;
- H311 Działa toksycznie w kontakcie ze skórą;
- H312 Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą;
- H314 Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu;
- H315 Działa drażniąco na skórę;
- H317 Może powodować reakcję alergiczną skóry;
- H318 Powoduje poważne uszkodzenie oczu;
- H319 Działa drażniąco na oczy.

dla drogi inhalacyjnej:

- H330 Wdychanie grozi śmiercią;
- H331 Działa toksycznie w następstwie wdychania;
- H332 Działa szkodliwie w następstwie wdychania;
- H334 Może powodować objawy alergii lub astmy lub trudności w oddychaniu, w następstwie wdychania;
- H335 Może powodować podrażnienie dróg oddechowych;

uszkodzające materiał genetyczny:

- H340 Może powodować wady genetyczne;
- H341 Podejrzewa się, że powoduje wady genetyczne;

powodujące raka:

- H350 Może powodować raka;
- H350i Wdychanie może spowodować raka;
- H351 Podejrzewa się, że powoduje raka;

działanie szkodliwe na rozrodczość:

- H360D Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki;
- H360F Może działać szkodliwie na płodność;
- H360FD Może działać szkodliwie na płodność. Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki;
- H360Df Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki. Podejrzewa się, że działa szkodliwie na płodność;
- H361D Podejrzewa się, że działa szkodliwie na dziecko w łonie matki;
- H361f Podejrzewa się, że działa szkodliwie na płodność;
- H362 Może działać szkodliwie na dzieci karmione piersią.

działanie toksyczne na narządy docelowe:

- H372 Powoduje uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub powtarzane narażenie);
- H373 Może powodować uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub powtarzane narażenie;

W nawiasie podaje się narządy docelowe, lub drogi narażenia, jeżeli udowodniono, że inne drogi narażenia nie stwarzają zagrożenia.

Zagrożenie dla środowiska określa cyfra „4” przy kodzie wskazującym rodzaj zagrożenia.

Substancje w tabeli 1.1 załącznika nr 1 stwarzają zagrożenie ostre lub przewlekłe dla środowiska wodnego oznaczone następującymi zwrotami zagrożenia:

- H400 Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne;
- H410 Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki;
- H411 Działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki;
- H412 Działa szkodliwie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki;
- H413 Może powodować długotrwałe szkodliwe skutki dla organizmów wodnych.

Oznacza to, że analizowane w ramach niniejszej ekspertyzy substancje mogą stwarzać wszystkie rodzaje zagrożeń dla środowiska wodnego, jakie zostały zdefiniowane w Rozporządzeniu CLP.

Zasady wyznaczania dopuszczalnych zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie i ziemi dla substancji niewymienionych w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ reguluje w § 4 rozporządzenia OZPZ. Po sporządzeniu charakterystyki substancji powodującej ryzyko wraz ze wskazaniem klas zagrożenia wymienionych w częściach 2-5 załącznika I do Rozporządzenia CLP powinna zostać przeprowadzona charakterystyka ryzyka dla zdrowia ludzi oddzielnie dla substancji o działaniu toksycznym oraz rakotwórczym lub mutagennym.

Porównując właściwości substancji opisane kodami zagrożeń jako substancje toksyczne należy rozpatrywać substancje oznaczone kodami od H300 do H336, a także H370 do H373. Substancje o działaniu rakotwórczym określone są kodami zagrożeń H350 oraz H351. Natomiast substancjom o działaniu mutagennym nadano kody H340 i H341. Szczególną kategorię zagrożeń stanowią substancje o działaniu teratogennym, czy w inny sposób wpływającym na potomstwo o kodach H360 do H362 wraz z odpowiednimi kombinacjami literowymi.

Dla substancji, które posiadają wyłącznie właściwości toksyczne należy oszacować iloraz zagrożenia (Hazard Quotient - HQ) dla właściwych dróg narażenia wynikających ze sposobu zagospodarowania terenu. Zawartość dopuszczalną wyznacza się oddzielnie dla każdej z dróg narażenia i odrębnie dla działania toksycznego oraz rakotwórczego lub mutagennego. Dopuszczalną zawartość w glebie wyznacza się w oparciu o najbardziej restrykcyjną wartość ryzyka zdrowotnego spośród wszystkich wyznaczonych dla danej substancji.

Niektóre substancje nie wykazują właściwości toksycznych, czy rakotwórczych dla człowieka, stwarzają natomiast w różnym stopniu zagrożenie dla środowiska gruntowo-wodnego. Należy w tym miejscu podkreślić, że chociaż system klasyfikacji CLP mówi o zagrożeniu dla środowiska wodnego nie odnosi się bezpośrednio do wpływu na powierzchnię ziemi. Powszechnie przyjmuje się, że dla jeżeli w Rozporządzeniu CLP dla substancji powodującej ryzyko podaje się wpływ na organizmy wodne, to w przypadku jej występowania w gruncie zagrożenie dla środowiska, w tym organizmów glebowych jest wysoce prawdopodobne. W celu wyznaczenia zawartości dopuszczalnych w glebie i ziemi w oparciu o ryzyko ekologiczne dla przebadanych substancji można posłużyć się kartami charakterystyk lub innymi wskaźnikami ekologicznymi. Nie ma potrzeby wykonywania badań dla indywidualnych substancji. Sytuację tę trzeba jednak odróżnić od oceny znaczącego zagrożenia dla stanu środowiska, w ramach której przeprowadzenie badań ekotoksyczności z wykorzystaniem różnych organizmów testowych jest zazwyczaj niezbędne z uwagi na występowanie wielu różnych zanieczyszczeń (efekt działania mieszaniny).

Podczas ustalania dopuszczalnej zawartości substancji powodującej ryzyko w glebie lub w ziemi dla substancji, które jednocześnie wykazują zagrożenie dla zdrowia ludzi oraz dla środowiska należy stosować podaną powyżej zasadę wyznaczania dopuszczalnej zawartości na podstawie najbardziej restrykcyjnej wartości ryzyka zdrowotnego lub ekologicznego. Jednocześnie należy mieć na uwadze przeznaczenie terenu wynikające ze sposobu ich użytkowania.

Z powyższej analizy wynika, że dla substancji powodujących ryzyko podlegających klasyfikacji w Rozporządzeniu CLP wyłącznie ze względu na zagrożenia fizyczne lub chemiczne (oznaczenie zagrożenia cyfrą „2”) nie będzie możliwe wyznaczenie dopuszczalnej zawartości substancji powodującej ryzyko w glebie lub w ziemi. Wyznaczanie powyższych zagrożeń w matrycy jaką stanowi gleba jest złożone i wieloetapowe. Dodatkowo otrzymane wyniki mogą niejednoznacznie określać substancje powodujące ryzyko. Poza tym brak dostępności akredytowanych laboratoriów wykonujących badania gleby w celu określenia powyższych zagrożeń stanowi spore ograniczenie. Zaproponowane metody oceny ryzyka zdrowotnego i metody oceny ryzyka ekologicznego nie są metodami adekwatnymi dla tego typu zagrożeń. Przykładami tego typu substancji zasugerowanych do analizy w ramach niniejszej ekspertyzy są:

- azotan celulozy (nitroceluloza);
- azotan(V) etylu;
- glinu(III) alkilowe pochodne.

Dla niektórych substancji wyznaczenie dopuszczalnej zawartości substancji powodującej ryzyko w glebie lub w ziemi powinno odbywać się wyłącznie z uwagi na zagrożenia dla środowiska. W niniejszej ekspertyzie przykładami takich substancji są:

- bis[ortofosforan(V)] trycynku;
- azotan(III) sodu (azotyn sodu) – jest także substancją stałą utleniającą (H272);
- azotan(III) potasu (azotyn potasu) – jest także substancją stałą utleniającą (H272);
- kwas polifosforowy, sól miedzi, sodu, magnezu, wapnia, srebra i cynku;
- wodorofosforan(V) cyrkonu sodu srebra;
- nadchloran węglan wodorotlenek glinumagnezu hydrat;
- wodorotlenek węglan glinu, magnezu i cynku.

Substancje wykazujących jedynie zagrożenia fizyczne (oznaczenie zagrożenia cyfrą „2”) nie można uznać za takie, które nie powodują ryzyka szczególnie istotnego dla ochrony powierzchni ziemi. Jest oczywiste, że w wyniku wybuchu, pożaru, czy działania utleniającego dojdzie do przekształcenia powierzchni ziemi, często znacznych rozmiarów. Chociaż nie wyznacza się dla nich dopuszczalnej zawartości w glebie, nie można pomijać ich skutków w ocenie znaczącego oddziaływania na zdrowie ludzi lub stanu środowiska.

4. Metoda oceny ryzyka zdrowotnego

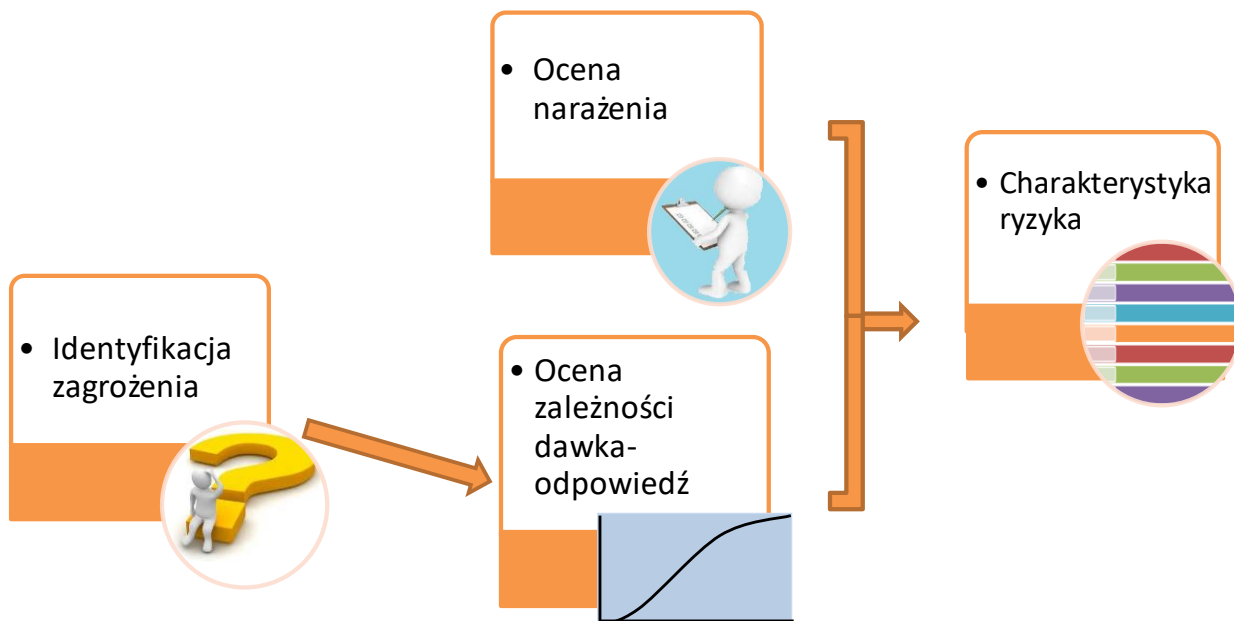
Metoda oceny ryzyka zdrowotnego opracowana przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (US EPA) obejmuje cztery główne etapy:

- I Identyfikację zagrożenia, obejmującą syntezę informacji uzyskanych o zanieczyszczonym terenie, źródłach i rodzajach zanieczyszczeń, a także szlakach narażenia (nazywaną także gromadzeniem i oceną danych).
- II Ocenę narażenia, odnoszącą się do określenia wielkości, częstotliwości, czasu trwania i dróg narażenia, przy założeniu, że narażenie na czynnik szkodliwy będzie trwało nadal, a zanieczyszczenie nie zostanie usunięte. Jednym z elementów tego etapu jest oszacowanie dawki pobranej (CDI), odpowiednio dla danej drogi narażenia i osobnika w zagrożonej populacji (zwanego receptorem – dzieci, osoby dorosłe).
- III Ocenę zależności dawka-odpowiedź (nazywaną także oceną toksyczności), wyodrębniającą sposób oceny dla substancji toksycznych (działających nieliniowo) oraz kancerogennych (działających liniowo). Dla substancji toksycznych istnieje pewien próg,

poniżej którego nie są obserwowane efekty szkodliwe; w przeciwieństwie do kancerogenów, których każde stężenie może wywołać negatywny skutek zdrowotny.

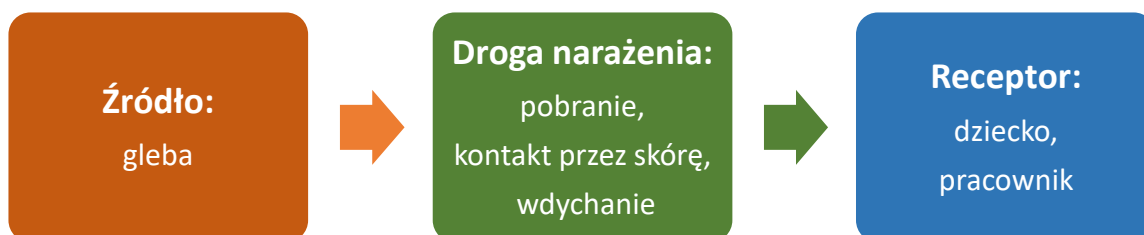
IV Charakterystykę ryzyka – obejmująca syntezę informacji uzyskanych w wyniku przeprowadzonej oceny ryzyka zdrowotnego wraz z analizą czynników wpływających na niepewność wyników. Uzyskane w poprzednim etapie wyniki omawia się oddzielnie dla substancji o działaniu toksycznym i rakotwórczym, a także innych efektów zdrowotnych w zależności od skutku i organu docelowego.

Schemat oceny ryzyka zdrowotnego zgodny z metodologią US EPA przedstawia rysunek 1.



Rysunek 1. Schemat oceny ryzyka zdrowotnego - metoda US EPA

Czasami opracowuje się jeszcze model konceptualny, który obejmuje co najmniej trzy elementy: źródło, drogę narażenia i receptor przedstawione na rysunku 2.



Rysunek 2. Model konceptualny oceny ryzyka zdrowotnego

Na potrzeby wyznaczenia dopuszczalnych zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie skorzystano z tego uproszczonego modelu.

4.1. Identyfikacja zagrożenia

W przypadku ustalania dopuszczalnej zawartości w glebie substancji powodującej ryzyko należy zgromadzić informacje toksykologiczne i ekotoksykologiczne na temat tej substancji. Podstawowe dane mogą obejmować informacje o tym, czy substancja znajduje się na liście w rozporządzeniu CLP. W przypadku substancji niewymienionych na liście w rozporządzeniu OZPZ niezwykle cennymi informacjami dostarcza karta charakterystyki substancji. Okresowe aktualizacje list substancji i ich właściwości przeprowadza także Europejska Agencja Chemikaliów (ECHA), Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA), WHO i US EPA. Przegląd informacji na temat substancji zgłaszanych jako zanieczyszczenie gleby i ziemi w postępowaniach prowadzonych przez rdoś, innych niż wymienione w załączniku nr 1 do rozporządzenia w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi zamieszczono w podrozdziale 2.1 niniejszej ekspertyzy.

Podane tam informacje odnoszą się głównie do właściwości toksycznych substancji (wynikających z nich szlaków narażenia) oraz wpływu na środowisko wodne, które zostały odzwierciedlone w oznaczeniu kategorii zagrożenia rozporządzenia CLP. Nie dotyczą one konkretnego terenu, zidentyfikowanych źródeł uwalniania zanieczyszczeń do gleby, a także rzeczywistych poziomów stwierdzonych w glebach. Jako poziomy wyjściowe do oceny narażenia przyjęto znane wartości wynikające z przeprowadzonych niepublikowanych opracowań eksperckich, dostępne dane publikowane w krajowym piśmiennictwie, wyniki udostępnione przez regionalne dyrekcje ochrony środowiska. Z uwagi na to, że posłużyły one do wyznaczenia zawartości dopuszczalnej nie dla konkretnego miejsca, z którego zaczerpnięto wartości w gruncie, a dla teoretycznego w Polsce, w niniejszej ekspertyzie jest mowa o terenie hipotetycznym.

4.2. Ocena narażenia

Ten etap oceny ryzyka zdrowotnego rozpoczyna się od ustalenia sposobu zagospodarowania terenu obecnie lub w przyszłości. Dla substancji, które nie występują na liście w rozporządzeniu OZPZ należało uwzględnić wszystkie możliwe opisane w § 3 tego rozporządzenia sposoby użytkowania gruntów wydzielonych w oparciu o sposób ich użytkowania. Tabeli nr 1 przedstawiono grupy gruntów wydzielone na mocy ustawy Prawo geodezyjne i kartograficzne oraz Ustawy MPZP.

Na tym etapie konieczne jest dopasowanie odpowiedniego scenariusza narażenia do sposobu użytkowania terenu. W związku z tym spośród przedstawionych w tabeli 1 sposobów zagospodarowania terenu, dla potrzeb oceny ryzyka zdrowotnego wybrano dominujące użytkowanie dla danej grupy gruntów.

Dla grupy I przy wyznaczaniu dopuszczalnej zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie przyjęto, że tereny pełnią funkcje mieszkaniowe. Z tego powodu na gruntach grupy I szacowano ryzyko zgodnie ze scenariuszem mieszkaniowym.

W przypadku grupy II przyjęto, że główną funkcją produkcja żywności, czyli ogólnie rozumiane przeznaczenie rolnicze. Biorąc pod uwagę ustalenia ekspertyzy pt. „Opracowanie propozycji rozwiązań dotyczących procedury oceny występowania znaczącego zagrożenia dla zdrowia ludzi lub stanu środowiska w przypadku stwierdzenia przekroczenia dopuszczalnych zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie, ziemi lub wodach gruntowych oraz zasad wyboru właściwego sposobu i technologii przeprowadzania remediacji” (Konsorcjum eksperckie „REMEDIUM”, 2019 na zlecenie GDOŚ) dla tych gruntów zasadne jest wykorzystanie informacji o ryzyku ekologicznym, a nie zdrowotnym. W ramach niniejszej ekspertyzy policzono ryzyko zdrowotne dla teoretycznego wykorzystania gruntów grupy II na tereny mieszkaniowe, jednak do

wyznaczenia dopuszczalnej zawartości wykorzystano wielkości wynikające w wartości ryzyka ekologicznego.

Tabela 1. Sposoby użytkowania grup gruntów

Grupa gruntów	Prawo geodezyjne i kartograficzne	Ustawa MPZP
I	tereny mieszkaniowe, oznaczone symbolem B, inne tereny zabudowane, oznaczone symbolem Bi, zurbanizowane tereny niezabudowane lub w trakcie zabudowy, oznaczone symbolem Bp, grunty rolne zabudowane, oznaczone symbolem Br, tereny rekreacyjno-wypoczynkowe, oznaczone symbolem Bz	tereny zabudowy mieszkaniowej jednorodzinnej, oznaczone symbolem MN, tereny zabudowy mieszkaniowej wielorodzinnej, oznaczone symbolem MW, tereny zabudowy usługowej, oznaczone symbolem U, tereny sportu i rekreacji, oznaczone symbolem US, tereny rozmieszczenia obiektów handlowych o powierzchni sprzedaży powyżej 2000 m ² , oznaczone symbolem UC, tereny zabudowy zagrodowej w gospodarstwach rolnych, hodowlanych i ogrodniczych, oznaczone symbolem RM, tereny obsługi produkcji w gospodarstwach rolnych, hodowlanych, ogrodniczych oraz gospodarstwach leśnych i rybackich, oznaczone symbolem RU, tereny zieleni urządzonej, takie jak: parki, ogrody, zieleń towarzysząca obiektom budowlanym, zieleńce, arboreta, alpinaria, oznaczone symbolem ZP, cmentarze, oznaczone symbolem ZC
II	grunty orne, oznaczone symbolem R, oraz tereny rodzinnych ogrodów działkowych urządzonych na gruntach oznaczonych symbolem R, sady, oznaczone symbolem S, łąki trwałe, oznaczone symbolem Ł, pastwiska trwałe, oznaczone symbolem Ps, grunty pod stawami, oznaczone symbolem Wsr, grunty pod rowami, oznaczone symbolem W, tereny rodzinnych ogrodów działkowych urządzonych na gruntach oznaczonych symbolem Bz	tereny rolnicze, oznaczone symbolem R, tereny ogrodów działkowych, oznaczone symbolem ZD
III	lasy, oznaczone symbolem Ls, grunty zadrzewione i zakrzewione, oznaczone symbolem Lz, grunty zadrzewione i zakrzewione na użytkach rolnych, oznaczone symbolem Lzr, nieużytki, oznaczone symbolem N, tereny rekreacyjno-wypoczynkowe, oznaczone symbolem Bz, z wyłączeniem terenów wymienionych w pkt 1 lit. e, w tym: – tereny o charakterze zabytkowym, takie jak: ruiny zamków, grodziska, kurhany, pomniki przyrody, – tereny zieleni nieurządzonej niezaliczone do lasów oraz gruntów zadrzewionych i zakrzewionych, użytki ekologiczne, oznaczone symbolem złożonym z litery "E" oraz symbolu odpowiedniego użytku gruntowego określającego sposób zagospodarowania lub użytkowania terenu, w szczególności E-Ls, E-Lz, E-N, E-Ps i E-R, tereny różne, oznaczone symbolem Tr	lasy, oznaczone symbolem ZL, grodziska, kurhany, zabytkowe fortyfikacje, oznaczone symbolem ZP, tereny zieleni objęte formami ochrony przyrody zgodnie z przepisami o ochronie przyrody, oznaczone symbolem ZN
IV	tereny przemysłowe, oznaczone symbolem Ba, użytki kopalne, oznaczone symbolem K, tereny komunikacyjne, w tym: – drogi, oznaczone symbolem dr, – tereny kolejowe, oznaczone symbolem Tk, – inne tereny komunikacyjne, oznaczone symbolem Ti, – grunty przeznaczone pod budowę dróg publicznych lub linii kolejowych, oznaczone symbolem Tp.	tereny obiektów produkcyjnych, składów i magazynów, oznaczone symbolem P, obszary i tereny górnicze, oznaczone symbolem PG, tereny dróg publicznych, oznaczone symbolem KD, tereny dróg wewnętrznych, oznaczone symbolem KDW, tereny infrastruktury technicznej, oznaczone symbolem E, G, W, K, T, O lub C.

Dla III grupy gruntów zasadne jest także zastosowanie wartości wynikających z oceny ryzyka ekologicznego, zwłaszcza w przypadku terenów, na których występują formy ochrony przyrody. Jednakże na terenach rekreacyjno-wypoczynkowych, czy innych obszarach można wyznaczyć dopuszczalne zawartości wynikające z oceny ryzyka zdrowotnego. Stąd też dla gruntów grupy III przyjęto scenariusz rekreacyjny.

Ostatnią IV grupę gruntów stanowią najczęściej tereny przemysłowe i taki scenariusz narażenia został uwzględniony w ocenie ryzyka dla tej grupy gruntów.

Do gruntów grupy I zgodnie z ustawą MPZP zaliczane są: tereny zabudowy usługowej, oznaczone symbolem U i tereny rozmieszczenia obiektów handlowych o powierzchni sprzedaży powyżej 2000 m², oznaczone symbolem UC. Od kilku lat w środowisku ekspertów, wykonawców raportów z badań zanieczyszczenia gruntów, a także specjalistów z firm przeprowadzających remediacje toczy się dyskusja na temat zasadności umieszczenia tego typu obiektów na gruntach czystych. Bardzo częstą praktyką jest wybieranie mas ziemnych pod budowę tych obiektów (parkingi podziemne), a niezanieczyszczona ziemia jest wywożona jako odpad poza obręb inwestycji. Należy poddać pod rozwagę zasadność lokowania wspomnianych obiektów na gruntach spełniających wymagania równie restrykcyjne jak dla gruntów mieszkaniowych, podczas gdy obiekty produkcyjne, składów i magazynów, oznaczone symbolem P, mogą powstawać na gruntach grupy IV. Jednocześnie z punktu widzenia oceny ryzyka zdrowotnego dla pracowników obiektów usługowych, handlowych i produkcyjnych, czy magazynowych, przebywających wewnątrz pomieszczeń należy stosować te same parametry narażenia bez względu na to na jakiej grupie gruntów występują budynki.

Dla każdego z trzech rozważanych scenariuszy narażenia możliwe są trzy drogi narażenia, zwane również szlakami narażenia:

- droga pokarmowa – przypadkowe spożycie gleby,
- droga dermalna – kontakt dermalny z glebą,
- droga inhalacyjna (oddechowa):
 - wdychanie cząstek gleby i kurzu,
 - wdychanie substancji lotnych uwalnianych z gleby.

Każdorazowo wymaga się zastosowania innego wzoru na oszacowanie dawki pobranej, adekwatnego dla danej drogi narażenia. Dobranie odpowiedniego wzoru zależy od sposobu działania substancji szkodliwej, drogi narażenia, a także scenariusza narażenia i szlaków narażenia. Poniżej podano wzory na dawkę pobraną w przypadku narażenia przewlekłego na substancje o działaniu nierakotwórczym dla poszczególnych dróg narażenia.

Droga pokarmowa:

$$CDI_o = \frac{C_s \times EF \times ED \times IRS \times RBA \times CF}{AT \times BW}$$

gdzie:

CDI (ang. <i>Chemical Daily Intake</i>)	- dawka substancji nierakotwórczej pobrana drogą pokarmową (mg/kg masy ciała/dzień)
C _s (ang. <i>Chemical Concentration in soil</i>)	- średnie stężenie substancji zanieczyszczającej w glebie w okresie narażenia (mg/kg gleby)
EF (ang. <i>Exposure Frequency</i>)	- częstotliwość narażenia (dni/rok)
ED (ang. <i>Exposure Duration</i>)	- okres trwania narażenia (lata)
IRS (ang. <i>Ingestion Rate for soil</i>)	- wskaźnik pobrania - ilość nośnika danej substancji zanieczyszczającej w jednostce czasu (np. mg/dzień)
RBA (ang. <i>Relative Bioavailability</i>)	- względna biodostępność (bez jednostki, 0-1)
CF (ang. <i>Conversion Factor</i>)	- współczynnik przeliczeniowy (10 ⁻⁶ kg/mg)
BW (ang. <i>Body Weight</i>)	- masa ciała; średnia masa ciała w okresie narażenia (kg)
AT (ang. <i>Averaging Time</i>)	- czas uśredniania – czas, dla którego narażenie jest uśredniane (dni)

Droga dermalna:

$$CDI_d = \frac{C_s \times EF \times ED \times SA \times AF \times ABS_d \times CF}{AT \times BW}$$

gdzie:

CDI (ang. <i>Chemical Daily Intake</i>)	- dawka substancji nierakotwórczej pobrana drogą dermalną (mg/kg masy ciała/dzień)
C_s (ang. <i>Chemical Concentration in soil</i>)	- średnie stężenie substancji zanieczyszczającej w glebie w okresie narażenia (mg/kg gleby)
EF (ang. <i>Exposure Frequency</i>)	- częstotliwość narażenia (dni/rok)
ED (ang. <i>Exposure Duration</i>)	- okres trwania narażenia (lata)
SA (ang. <i>Surface Area</i>)	- powierzchnia skóry będąca w kontakcie z glebą (cm ²)
AF (ang. <i>Adherence factor</i>)	- współczynnik przyczepności gleby do skóry (mg/cm ²)
ABS_d (ang. <i>Fraction of contaminant absorbed dermally from soil</i>)	- frakcja zanieczyszczenia adsorbowana z gleby przez skórę (bez jednostki)
CF (ang. <i>Conversion Factor</i>)	- współczynnik przeliczeniowy (10 ⁻⁶ kg/mg)
BW (ang. <i>Body Weight</i>)	- masa ciała; średnia masa ciała w okresie narażenia (kg)
AT (ang. <i>Averaging Time</i>)	- czas uśredniania – czas, dla którego narażenie jest uśredniane (dni)

Droga inhalacyjna:

$$CDI_i = \frac{C_s \times EF \times ED \times ET \times \left(\frac{1}{VF} + \frac{1}{PEF} \right)}{AT}$$

gdzie:

CDI (ang. <i>Chemical Daily Intake</i>)	- dawka substancji nierakotwórczej pobrana drogą inhalacyjną (mg/m ³) – cząstki zanieczyszczonej gleby
C_s (ang. <i>Chemical Concentration in soil</i>)	- średnie stężenie substancji zanieczyszczającej w glebie w okresie narażenia (mg/kg gleby)
EF (ang. <i>Exposure Frequency</i>)	- częstotliwość narażenia (dni/rok)
ED (ang. <i>Exposure Duration</i>)	- okres trwania narażenia (lata)
ET (ang. <i>Exposure Time</i>)	- udział czasu narażenia w ciągu doby (bez jednostki)
VF (ang. <i>Volatilization Factor</i>)	- współczynnik parowania gleba/powietrze (m ³ /kg)
PEF (ang. <i>Particulate Emission Factor</i>)	- współczynnik emisji cząstek gleby (m ³ /kg)
AT (ang. <i>Averaging Time</i>)	- czas uśredniania – czas, dla którego narażenie jest uśredniane (dni)

W odniesieniu do substancji o działaniu rakotwórczym należy zastosować podane poniżej wzory na dawkę pobraną dla poszczególnych dróg narażenia.

Droga pokarmowa:

$$CDI_o = \frac{C_s \times IFS \times RBA \times CF}{AT}$$

gdzie:

CDI (ang. <i>Chemical Daily Intake</i>)	- dawka substancji rakotwórczej pobrana drogą pokarmową (mg/kg masy ciała/dzień)
C_s (ang. <i>Chemical Concentration in soil</i>)	- średnie stężenie substancji zanieczyszczającej w glebie w okresie narażenia (mg/kg gleby)
IFS (ang. <i>Age-adjusted Intake Factor</i>)	- wskaźnik pobrania drogą pokarmową zależny od wieku (np. mg/kg)
RBA (ang. <i>Relative Bioavailability</i>)	- względna biodostępność (bez jednostki, 0-1)
AT (ang. <i>Averaging Time</i>)	- czas uśredniania – czas, dla którego narażenie jest uśredniane (dni)

Droga dermalna:

$$CDI_d = \frac{C_s \times DFS \times ABS_d \times CF}{AT}$$

gdzie:

- | | |
|--|---|
| CDI (ang. <i>Chemical Daily Intake</i>) | - dawka substancji rakotwórczej pobrana drogą dermalną (mg/kg masy ciała/dzień) |
| C_s (ang. <i>Chemical Concentration in soil</i>) | - średnie stężenie substancji zanieczyszczającej w glebie w okresie narażenia (mg/kg gleby) |
| DFS (ang. <i>Age-adjusted Intake Factor</i>) | - wskaźnik pobrania drogą dermalną zależny od wieku (np. mg/kg) |
| ABS_d (ang. <i>Fraction of contaminant absorbed dermally from soil</i>) | - frakcja zanieczyszczenia adsorbowana z gleby przez skórę (bez jednostki) |
| AT (ang. <i>Averaging Time</i>) | - czas uśredniania – czas, dla którego narażenie jest uśredniane (dni) |

Droga inhalacyjna:

$$CDI_i = \frac{C_s \times EF \times ED \times ET \times \left(\frac{1}{VF} + \frac{1}{PEF}\right)}{AT \times CF}$$

gdzie:

- | | |
|---|---|
| CDI (ang. <i>Chemical Daily Intake</i>) | - dawka substancji rakotwórczej pobrana drogą inhalacyjną ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – cząstki zanieczyszczonej gleby |
| C_s (ang. <i>Chemical Concentration in soil</i>) | - średnie stężenie substancji zanieczyszczającej w glebie w okresie narażenia (mg/kg gleby) |
| EF (ang. <i>Exposure Frequency</i>) | - częstotliwość narażenia (dni/rok) |
| ED (ang. <i>Exposure Duration</i>) | - okres trwania narażenia (lata) |
| ET (ang. <i>Exposure Time</i>) | - udział czasu narażenia w ciągu doby (bez jednostki) |
| VF (ang. <i>Volatilization Factor</i>) | - współczynnik parowania gleba/powietrze (m^3/kg) |
| PEF (ang. <i>Particulate Emission Factor</i>) | - współczynnik emisji cząstek gleby (m^3/kg) |
| AT (ang. <i>Averaging Time</i>) | - czas uśredniania – czas, dla którego narażenie jest uśredniane (dni) |
| CF (ang. <i>Conversion Factor</i>) | - współczynnik przeliczeniowy (1 mg/1000 μg) |

Dla ustalenia dopuszczalnych zawartości w glebie przyjęto wartości parametrów narażenia podane w tabeli nr 2.

Tabela 2. Parametry narażenia a sposób użytkowania terenu

Parametr narażenia	Oznaczenie	Jednostka	Scenariusz narażenia		
			mieszkaniowy	rekreacyjny	przemysłowy
częstotliwość narażenia	EF	dni/rok	350	100	250
okres trwania narażenia	ED	lata	6	6	26
wskaźnik pobrania – dobowe przypadkowe spożycie gleby	IRS	mg/d	200	200	100
względna biodostępność	RBA	--	1	1	1
współczynnik przyczepności gleby do skóry	AF	mg/cm ²	0,2	0,2	0,07
udział czasu narażenia w ciągu doby	ET	--	$\frac{24}{1} \times \frac{1}{24}$	$\frac{1}{1} \times \frac{1}{24}$	$\frac{8}{1} \times \frac{1}{24}$
masa ciała	BW	kg	15	15	70
czas uśredniania (substancje nierakotwórcze)	AT	dni	2190	2190	9490
czas uśredniania (substancje rakotwórcze)	AT	dni	25550	25550	25550

Wartości parametrów narażenia odpowiadają w większości tym, jakie podaje US EPA jako parametry podstawowe.

Zmieniono częstotliwość narażenia dla terenów rekreacyjnych. US EPA przyjmuje 75 dni. W niniejszej ekspertyzie założono, że należy tę wartość zwiększyć do 100 dni z uwagi na coraz powszechniejsze i częstsze korzystanie z terenów rekreacyjnych.

Zmieniono także okres trwania narażenia w przypadku terenu przemysłowego z 25 do 26 lat. Zmiana ta nie wydaje się znacząca, jednak w Polskich realiach czas narażenia pracowników jest znacznie dłuższy niż w przypadku Stanów Zjednoczonych. Doświadczenie zdobyte w czasie wykonywania ekspertyz związanych z oszacowaniem ryzyka zdrowotnego w wyniku narażenia na substancje powodujące ryzyko w glebie na terenach przemysłowych wskazuje, że pracownicy w Polsce bardzo wcześnie rozpoczynają pracę, a okres zatrudnienia jest wyjątkowo długi. Od rozpoczęcia pracy w wieku 18 czy 19 lat do jej zakończenia w wieku 60 lub 65 lat upływa ponad 40 lat. W wielu wypadkach należy wziąć pod uwagę także małą mobilność pracowników, którzy całe zawodowe życie spędzają w jednym zakładzie pracy. Dotyczy to zwłaszcza osób, które podjęły zatrudnienie przed 30 - 40 laty.

Przyjęto jednakowy wskaźnik biodostępności na poziomie 1,0. Wynika to również z przeprowadzanych wielokrotnie ekspertyz i opinii. Podawane przez US EPA wskaźniki biodostępności znacznie różnią się od uzyskiwanych w badaniach polskich, zwłaszcza dla arsenu, cynku, ołowiu i innych metali (Bubak, 2019). Dowodzi to faktu, że na etapie opracowania analizy znaczącego zagrożenia dla zdrowia ludzi lub stanu środowiska badania biodostępności i bioprzyswajalności mogą dostarczać informacji decydujących o sposobie postępowania z zanieczyszczonym terenem, w tym przeprowadzaniu remediacji. Dla terenu hipotetycznego, kiedy nie znamy dokładnie źródła zanieczyszczeń i jego pochodzenia nie powinno się wprowadzać wskaźników zmniejszających wartość ryzyka, a tym samym zwiększających dopuszczalne zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie.

Ujednolicono również masę ciała dla osób dorosłych przyjmując 70 kg. Przeprowadzane prace własne wskazują, że masa ciała dorosłych Polaków może być różna i miejscowo specyficzna. Z reguły masa ciała jest nawet wyższa od podawanych przez US EPA 70 czy 80 kg.

4.3. Ocena zależności dawka-odpowieź

Ta część procesu oceny ryzyka dotyczy rozpoznania, czy dana substancja chemiczna występująca w środowisku wywiera szkodliwe działanie biologiczne oraz jakiego typu efekty zdrowotne występują w różnych zakresach wchłoniętych dawek. Substancje chemiczne szkodliwe dla człowieka zostały sklasyfikowane w zależności od skutku biologicznego jako rakotwórcze (kancerogenne) oraz nierakotwórcze i na tym etapie konieczne jest dobranie odpowiednich parametrów toksyczności. Niektóre substancje wykazują zarówno działanie nierakotwórcze, jak i działanie rakotwórcze, w związku z czym powinny być oceniane z uwzględnieniem obydwu rodzajów skutków.

Dla substancji o działaniu nierakotwórczym wykorzystuje się następujące miary toksyczności:

- dawkę referencyjną (ang. *Reference Dose – RfD*),
- stężenie referencyjne (ang. *Reference Concentration – RfC*).

Dla substancji o działaniu rakotwórczym mają zastosowanie:

- współczynnik nachylenia (ang. *Slope Factor – SF*),
- jednostkowe ryzyko inhalacyjne (ang. *Inhalation Unit Risk - IUR*).

Dawkę referencyjną (RfD_o) i współczynnik nachylenia (SF_o) stosuje się dla oszacowania ryzyka zdrowotnego w wyniku narażenia drogą pokarmową. Są one także wykorzystywane do wyznaczenia wskaźników toksyczności dla narażenia drogą dermalną. W tym celu należy zastosować odpowiedni dla danej substancji współczynnik absorpcji żołądkowo-jelitowej (*Gastrointestinal Absorption Factor - GIABS*), a obliczenie miar toksyczności dla drogi dermalnej należy przeprowadzić zgodnie z poniższymi wzorami:

$$RfD_d = RfD_o \times GIABS$$

$$CSF_d = \frac{CSF_o}{GIABS}$$

Stężenie referencyjne (RfC) oraz jednostkowe ryzyko inhalacyjne (IUR) wykorzystywane są w ocenie ryzyka zdrowotnego dla narażenia drogą inhalacyjną.

Wszystkie informacje specyficzne dla substancji powodujących ryzyko można znaleźć na stronie <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables>. Jednocześnie dla tych substancji, dla których US EPA nie opublikowała danych toksykologicznych odpowiednie informacje można uzyskać z innych zweryfikowanych źródeł: ECHA, EFSA lub WHO. W niniejszej ekspertyzie część danych toksykologicznych także pochodziła ze źródeł innych niż US EPA.

4.4. Charakterystyka ryzyka

Ryzyko niekancerogenne oceniane jest przez porównanie obliczonych dawek potencjalnie pobranych zanieczyszczeń z poszczególnych dróg narażenia z dawkami referencyjnymi (RfD), dla narażenia drogą inhalacyjną stosuje się stężenie referencyjne (RfC). Wynik przedstawiany jest w postaci ilorazu zagrożenia (*ang. Hazard Quotient - HQ*), który oblicza się oddzielnie dla każdej drogi narażenia w następujący sposób:

Droga pokarmowa:

$$HQ_o = \frac{CDI_o}{RfD_o}$$

Droga dermalna:

$$HQ_d = \frac{CDI_d}{RfD_d}$$

Droga inhalacyjna:

$$HQ_i = \frac{CDI_o}{RfC}$$

gdzie:

- HQ - iloraz zagrożenia dla danej drogi narażenia (bez jednostki)
- CDI - dawka substancji nierakotwórczej pobrana daną drogą narażenia (mg/kg masy ciała/dzień)
- RfD - dawka referencyjna przy narażeniu drogą pokarmową lub dermalną (mg/kg/dzień)
- RfC - stężenie referencyjne (mg/m³)

Wartość $HQ < 1$ oznacza, że istnieje możliwość wystąpienia negatywnych skutków zdrowotnych w wyniku długotrwałego narażenia na pojedynczą substancję dla odpowiedniej drogi narażenia. Takie kryterium interpretacyjne ($HQ > 1$), zgodne z przyjętym w § 4, pkt 2 lit. a rozporządzenia OZPZ, zostało wykorzystane w niniejszej ekspertyzie. Dodatkowym kryterium przyjętym do interpretacji wyników oceny ryzyka nierakotwórczego była wartość $HQ > 3$, dla terenów grupy IV.

Ryzyko rakotwórcze (*ang. Cancer Risk - CR*) wyraża się w postaci prawdopodobieństwa zachorowania na raka w wyniku narażenia na analizowaną substancję o działaniu kancerogenne rakotwórczym w okresie całego życia, co oddają podane wcześniej wzory na dawki pobrane. Obliczenia wielkości prawdopodobieństwa dla odpowiednich dróg narażenia wykonuje się zgodnie z podanymi poniżej wzorami:

Droga pokarmowa:

$$CR_o = CDI_o \times SF_o$$

Droga dermalna:

$$CR_d = CDI_d \times SF_d$$

Droga inhalacyjna:

$$CR_i = CDI_i \times IUR$$

gdzie:

- | | | |
|-----|---|---|
| CR | - | ryzyko rakotwórcze dla danej drogi narażenia (bez jednostki) |
| CDI | - | dawka substancji rakotwórczej pobrana daną drogą narażenia (mg/kg masy ciała/dzień drogą pokarmową i dermalną), ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ - drogą inhalacyjną) |
| SF | - | współczynnik nachylenia przy narażeniu drogą pokarmową lub dermalną ($\text{mg}/\text{kg}/\text{dzień}$) ⁻¹ |
| IUR | - | jednostkowe ryzyko inhalacyjne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ⁻¹ |

Najczęściej stosowaną wartością decyzyjną w ocenie wyników ryzyka rakotwórczego jest poziom 1×10^{-6} . Wartość ta oznacza jedno dodatkowe zachorowanie na nowotwór w populacji liczącej milion mieszkańców. Przyjęto się uważać taki poziom ryzyka za akceptowalny. Geneza takiej wartości pochodzi z badań nad ryzykiem komunikacyjnym.

W niniejszej ekspertyzie wielkość ryzyka akceptowalnego na poziomie 1×10^{-6} przyjęto jako główne kryterium do wyznaczenia dopuszczalnej zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie. Jest to kryterium 10-krotnie bardziej restrykcyjne niż podane w § 4, pkt 2 lit. b rozporządzenia OZPZ. Jednocześnie przyjęta wartość decyzyjna na poziomie 1×10^{-6} jest aż 100-krotnie bardziej restrykcyjna od wartości 1×10^{-4} dla gruntów grupy IV.

Zmodyfikowane kryteria oceny ryzyka zdrowotnego mają odzwierciedlać dane o sposobie wykorzystania terenu (grupach gruntów) oraz funkcje gleby:

- a. dla substancji o działaniu toksycznym:
 - dla gruntów grupy I, II i III za dopuszczalną uznaje się wartość $HQ < 1$;
 - dla gruntów grupy IV za dopuszczalną uznaje się wartość $HQ < 3$.

b. Dla substancji o działaniu rakotwórczym lub mutagennym:

- dla gruntów grupy I, II i III za dopuszczalną uznaje się wartość $CR < 1 \times 10^{-5}$;
- dla gruntów grupy IV za dopuszczalną uznaje się wartość $CR < 1 \times 10^{-4}$.

Kryteria zmodyfikowane, zwłaszcza dla IV grupy gruntów zaproponowane w opracowaniu przygotowanym przez Konsorcjum CHMURAL wynikały z możliwości zastosowania tzw. poziomów remediacyjnych (*ang. removal levels*) opracowanych przez US EPA. Są to najwyższe poziomy, które akceptuje się w glebie, zazwyczaj na terenach przemysłowych, poniżej których nie jest wymagany obowiązek remediacji. Głównymi zasadami ich wykorzystania jest występowanie pojedynczych zanieczyszczeń na danym terenie. Powinny to być także raczej substancje o działaniu toksycznym, chociaż poziomy te zostały także wyznaczone dla kancerogenów.

4.5. Ustalenie dopuszczalnej zawartości substancji powodującej ryzyko w glebie

Ustalenie dopuszczalnej zawartości substancji powodującej ryzyko w glebie odbywa się w oparciu o wyznaczenie poziomu remediacyjnego (*ang. Risk-based Remedial Level*). W tym celu wykorzystuje się wcześniej oszacowane wyniki ryzyka zdrowotnego dla każdej substancji, oddzielnie dla indywidualnej drogi narażenia. Poziom remediacyjny ustala się zgodnie z poniższym wzorem:

$$RBRL = C_s \times \frac{TR}{\text{Calculated Risk}}$$

gdzie:

RCRL (<i>ang. Risk-based Remedial Level</i>)	- poziom remediacyjny wyznaczony w oparciu o wyniki ryzyka zdrowotnego (mg/kg)
C_s (<i>ang. Chemical Concentration in soil</i>)	- średnie stężenie substancji zanieczyszczającej w glebie w okresie narażenia (mg/kg gleby)
TR (<i>ang. Target Risk</i>)	- docelowy poziom ryzyka nierakotwórczego lub rakotwórczego (mg/kg/dzień)

Z powyższego wzoru wynika, że decydujące znaczenie przy ustaleniu poziomu remediacyjnego będzie miało przyjęcie właściwej wartości docelowej ryzyka zdrowotnego. Obecnie w Rozporządzeniu OZPZ w § 4. ust. 2 dla ryzyka nierakotwórczego za poziom docelowy uznaje się $HQ < 1$, a dla ryzyka rakotwórczego $CR < 1 \times 10^{-5}$. Jak wspomniano w poprzednim podrozdziale w niniejszej ekspertyzie poziom 1×10^{-6} przyjęto jako główne kryterium do wyznaczenia dopuszczalnej zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie. Najniższa wartość RBRL spośród analizowanych dróg narażenia jest proponowana jako poziom remediacyjny, a w tym przypadku dopuszczalna zawartość substancji powodującej ryzyko w glebie. W kolejnym rozdziale przedstawiono dopuszczalne zawartości oszacowane dla wszystkich wartości decyzyjnych ryzyka nierakotwórczego i rakotwórczego przyjętych w niniejszej ekspertyzie.

5. Analiza wpływu substancji powodujących ryzyko w glebie lub w ziemi na zdrowie ludzi i stan środowiska znajdujących się na liście w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ

5.1. Ocena ryzyka zdrowotnego

W niniejszym podrozdziale omówiono dopuszczalne zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie wyznaczone na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego omówionej w poprzednim

rozdziale dla substancji znajdujących się na liście w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ. Do oszacowania poziomów dopuszczalnych przyjęto zawartości substancji podane w ww. rozporządzeniu dla poszczególnych grup gruntów, co oddaje sposób zagospodarowania terenu. Wyniki oceny ryzyka zdrowotnego dla substancji o działaniu toksycznym i rakotwórczym omówiono oddzielnie.

Należy podkreślić, że większość substancji wykazuje wyłącznie działanie toksyczne. Część substancji wykazuje jedynie właściwości rakotwórcze lub mutagenne. Niektóre substancje wykazują zarówno właściwości toksyczne, jak i rakotwórcze i mutagenne. Ze względu na właściwości substancje te omówiono dwukrotnie.

Wszystkie zawartości substancji powodujących ryzyko wyznaczono w mg/kg.

Dla wielu substancji oznaczona w tabeli wielkość <100000 mg/kg zgodnie z metodyką US EPA jest uważana za tzw. poziom pułapowy (<10%), przekroczenie tej zawartości dla jakiegokolwiek zanieczyszczenia kwalifikuje glebę i ziemię jako odpad. Dotyczy to substancji, które są niskotoksyczne dla człowieka dla danej drogi narażenia i sposobu wykorzystania terenu. Wartości <100000 mg/kg występują często dla terenów grupy IV, a dla pozostałych grup gruntów także po przyjęciu bardziej liberalnych wielkości granicznych ryzyka zdrowotnego.

Warto wyjaśnić, że zgodnie z art. 2 pkt 2 ustawy o odpadach przepisów tej ustawy nie stosuje się m.in. do gruntu w pierwotnym położeniu (w miejscu), w tym niewydobytej zanieczyszczonej gleby oraz pkt 3 niezanieczyszczonej gleby i innych materiałów występujących w stanie naturalnym, wydobytych w trakcie robót budowlanych, pod warunkiem, że materiał ten zostanie wykorzystany do celów budowlanych w stanie naturalnym na terenie, na którym został wydobyty. W przypadku, gdy niezanieczyszczone gleba i inne materiały występujące w stanie naturalnym, wydobyte w trakcie robót budowlanych są stosowane na innym terenie niż zostały wydobyte, wówczas stanowią one odpady. Natomiast w przypadku, gdy wydobyta gleba i inne materiały są zanieczyszczone, wówczas takie gleby z chwilą ich wydobywania z miejsca naturalnego położenia również stanowią odpady.

W celu uniknięcia trudności interpretacyjnych, w oparciu o zasady obowiązujące w kraju spoza obszaru Unii Europejskiej, dla takich substancji w tekście niniejszego rozdziału wprowadzono zapis „Oznaczona w tabeli wielkość <100000 mg/kg wskazuje na niskie zagrożenie dla zdrowia człowieka w scenariuszu narażenia wynikającym z użytkowania gruntów grupy, dla której została wyznaczona”.

Oszacowanie tych wartości było jednak dopiero pierwszym etapem do ustalenia ostatecznych dopuszczalnych zawartości w glebie substancji powodujących ryzyko, o czym będzie mowa w rozdziale 9.

5.1.1. Substancje o działaniu toksycznym

W tabeli 2.1 załącznika nr 2 do ekspertyzy zamieszczono dopuszczalne zawartości substancji powodujących ryzyko o działaniu toksycznym wyznaczone na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego dla substancji wymienionych w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ.

Podane w tabeli dopuszczalne zawartości dla wszystkich substancji toksycznych z załącznika nr 1 do rozporządzenia OZPZ wyznaczono dla dwóch wartości decyzyjnych. Wartość HQ = 1 oraz HQ = 3 (dla gruntów grupy IV).

W ostatniej kolumnie tabeli podano drogę narażenia, dla której wartość RBRL była najniższa.

Dopuszczalne zawartości oszacowane dla arsenu i baru w glebach I i II grupy gruntów są na podobnym poziomie do obecnie obowiązujących w Rozporządzeniu OZPZ, natomiast wyznaczone dla gruntów grupy III i IV są znacznie wyższe od określonych w załączniku nr 1 do rozporządzenia.

Chrom stanowi z kolei przykład pierwiastka, na którego ustalenie zawartości dopuszczalnej może mieć wpływ jego forma chemiczna, a właściwie jego wartościowość. W czasie wyznaczania dopuszczalnej zawartości wzięto bowiem pod uwagę chrom (VI), z uwagi na jego właściwości toksyczne. Takie podejście spowodowało ustalenie dopuszczalnej zawartości w glebie na o wiele niższym poziomie niż określony w Rozporządzeniu OZPZ dla wszystkich grup gruntów.

Kolejną grupę metali stanowią cyna, cynk, miedź i molibden, dla których ustalone w wyniku oceny ryzyka zdrowotnego dopuszczalne zawartości metali w powierzchniowej warstwie gleby są wyższe od ustalonych w Rozporządzeniu OZPZ. Tak wysokie zawartości wynikają z mniejszej szkodliwości dla człowieka oraz z tego, że cynk, miedź i molibden są pierwiastkami niezbędnymi dla życia człowieka.

W następnej grupie metali znalazły się kadm, kobalt, nikiel i rtęć, dla których dopuszczalne zawartości metali w glebie oszacowane z wykorzystaniem oceny ryzyka zdrowotnego są niższe od ustalonych w Rozporządzeniu OZPZ. O ile poziomy kadmu nie różni się istotnie, to w przypadku pozostałych metali różnice są kilkukrotne. Ma to szczególne znaczenie w ocenie terenów mieszkaniowych oraz przemysłowych.

Oszacowane poziomy ołowiu w glebach poszczególnych grup gruntów są zasadniczo zbliżone do podawanych w Rozporządzeniu OZPZ, za wyjątkiem terenów przemysłowych, na którym wyliczona zawartość dopuszczalna mogłaby być niemal dwukrotnie wyższa.

W przypadku cyjanków dopuszczalne zawartości w powierzchniowej warstwie gleby wyznaczone w oparciu o wyniki oceny ryzyka zdrowotnego są o około rząd wielkości wyższe od ustalonych w Rozporządzeniu OZPZ.

W odniesieniu do węglowodorów dokonano ustalenia dopuszczalnych zawartości w glebie dla poszczególnych frakcji TPH. Wyznaczone na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego dopuszczalne zawartości w powierzchniowej warstwie gleby frakcji węglowodorów aromatycznych opisanych w Rozporządzeniu OZPZ jako suma węglowodorów C6-C12 – składniki frakcji benzyny są generalnie wyższe od wskazanych w rozporządzeniu. Jedynie zawartość dla frakcji aromatycznej lekkiej dla terenów przemysłowych jest zbieżna z zawartością określoną w Rozporządzeniu OZPZ. Z kolei w odniesieniu do węglowodorów alifatycznych należy zastosować podejście oparte na porównaniu tych zanieczyszczeń ze stężeniem saturacyjnym, co odpowiednio oznaczono w tabeli nr 2.1 w załączniku nr 2 do niniejszego opracowania. Z samej oceny ryzyka zdrowotnego wynika, że nawet wyższe zawartości nie powodują negatywnych skutków dla zdrowia. Jednak przy takiej zawartości w glebie występuje produkt wolny wymagający usunięcia. Szczególną uwagę zwraca fakt, że stężenia te są wielokrotnie wyższe od określonych w Rozporządzeniu OZPZ gruntów grupy III i IV. Oznaczona w tabeli wielkość <100000 mg/kg wskazuje na niskie zagrożenie dla zdrowia człowieka w scenariuszu narażenia wynikającym z użytkowania gruntów grupy, dla której została wyznaczona.

Dla większości węglowodorów aromatycznych etylobenzenu, toluenu, ksylenu i styrenu oraz benzenu dla III grupy gruntów właściwe było podanie stężeń saturacyjnych w miejsce poziomów remediacyjnych, co odpowiednio oznaczono w tabeli nr 2.1 w załączniku nr 2 do niniejszego opracowania. Podobnie jak to opisano w odniesieniu do frakcji węglowodorów alifatycznych, nawet wyższe zawartości tych węglowodorów w glebach nie powodują negatywnych skutków dla

zdrowia, jednak występujący w środowisku produkt wolny wymaga usunięcia. W przypadku węglowodorów aromatycznych benzenu ustalone dopuszczalne zawartości w glebie na podstawie właściwości toksycznych są niższe niż poziom saturacyjny. Wyznaczone zawartości dopuszczalne dla benzenu oraz podane stężenia saturacyjne są wielokrotnie wyższe od określonych w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ wszystkich dla grup gruntów.

Dla trzech spośród wymienionych na liście w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ WWA: naftalenu, antracenu i benzo(a)pirenu można było wyznaczyć poziomy zawartości dopuszczalnej w glebie z wykorzystaniem własności toksycznych. W odniesieniu do wymienionych WWA ustalona dopuszczalna zawartość znacznie odbiega od wartości dla tych WWA podanych w Rozporządzeniu OZPZ. Oznaczona w tabeli wielkość <math><100000\text{ mg/kg}</math> wskazuje na niskie zagrożenie dla zdrowia człowieka w scenariuszu narażenia wynikającym z użytkowania gruntów grupy, dla której została wyznaczona.

Oszacowane poziomy węglowodorów alifatycznych chlorowanych określone na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego jako substancji o działaniu nierakotwórczym są dla wszystkich wymienionych związków o kilka rzędów wielkości wyższe od podanych w Rozporządzeniu OZPZ. W przypadku trichlorometanu, tetrachlorometanu oraz tetrachloroetenu, zwłaszcza dla III i IV grupy gruntów poziomy dopuszczalne są wyższe od wartości stężenia saturacyjnego. Rozporządzenie OZPZ nie precyzuje, który izomer dichloroetenu: cis, czy trans, czy też obydwie formy, mają podlegać ocenie w ramach zanieczyszczenia powierzchni ziemi. Z tego powodu ocenie ryzyka zdrowotnego poddano obydwie formy tej substancji.

Podobnie wyznaczone zawartości dopuszczalne w glebie dla chlorobenzenu pojedynczych na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego jako substancji nierakotwórczych są dla wszystkich wymienionych związków o kilka rzędów wielkości wyższe od określonych w Rozporządzeniu OZPZ. Wyznaczone zawartości chlorobenzenu (monochlorobenzenu), 1,2-dichlorobenzenu, 1,4-dichlorobenzenu, a także 1,2,4-trichlorobenzenu dla gruntów grupy III znacznie przekraczają poziomy określone w Rozporządzeniu OZPZ, a dodatkowo w miejsce zastosowania oszacowanych wartości należało przytoczyć wielkość stężenia saturacyjnego, co jak komentowano wcześniej świadczy o mniejszej toksyczności tych substancji.

Sytuacja opisana powyżej ma miejsce również w odniesieniu do chlorofenoli, a wyznaczone zawartości dopuszczalne w glebie na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego jak dla substancji toksycznych wielokrotnie przewyższają wielkości ustalone w rozporządzeniu. Oznaczona w tabeli wielkość <math><100000\text{ mg/kg}</math> dla chloronaftenu dla gruntów grupy IV oraz 2,4,5-trichlorofenolu dla gruntów grupy III i IV wskazuje na niskie zagrożenie dla zdrowia człowieka w scenariuszu narażenia wynikającym z użytkowania gruntów grupy, dla której została wyznaczona.

Wyznaczone wartości dopuszczalne w glebie na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego i działania nierakotwórczego pestycydów chloroorganicznych pokazuje wyjątkowe zróżnicowanie wartości w tej grupie. Wyznaczone dopuszczalne zawartości w glebie dla wszystkich grup gruntów nie korespondują z wartościami podanymi w Rozporządzeniu OZPZ. Dla jednych substancji różnice w wartościach są ogromne (γ -HCH), a dla innych są mniejsze (aldryna).

W przypadku środków ochrony roślin należących do związków niechlorowanych, pozostałych zanieczyszczeń, krezoli i ftalanów poziomy dopuszczalne w glebie, które wynikają z oceny ryzyka zdrowotnego dla substancji o działaniu toksycznym znacznie odbiegają od wartości określonych w Rozporządzeniu OZPZ, na co wpływa mniejsza szkodliwość tych związków w odniesieniu do ludzi. Dla wielu spośród tych związków oznaczona w tabeli wielkość <math><100000\text{ mg/kg}</math> wskazuje na

niskie zagrożenie dla zdrowia człowieka w scenariuszu narażenia wynikającym z użytkowania gruntów grupy III i IV, dla których została wyznaczona.

5.1.2. Substancje o działaniu rakotwórczym

Tabela 2.2 załącznika nr 2 do niniejszego opracowania przedstawia dopuszczalne zawartości substancji powodujących ryzyko o działaniu rakotwórczym wyznaczone na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego dla substancji wymienionych w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ.

Podane w tabeli dopuszczalne zawartości dla wszystkich substancji rakotwórczych z załącznika nr 1 do rozporządzenia OZPZ wyznaczono dla trzech wartości decyzyjnych:

- dla gruntów grupy I, II, III i IV – wartość CR = 1×10^{-6} ;
- dla gruntów grupy I, II, III i IV – wartość CR = 1×10^{-5} ;
- dla gruntów grupy IV – wartość CR = 1×10^{-4} .

W ostatniej kolumnie tabeli podano drogę narażenia, dla której wartość RBRL była najniższa.

Dopuszczalne zawartości arsenu i chromu (VI) w glebach wszystkich grup gruntów wyznaczone w oparciu o działanie rakotwórcze dla poziomu ryzyka 1×10^{-6} są wielokrotnie niższe od podanych w Rozporządzeniu OZPZ. Wartości te są nieporównywalnie niższe od obecnie podanych w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ także po uwzględnieniu wyższego poziomu ryzyka akceptowalnego na poziomie 1×10^{-5} , czy 1×10^{-4} dla IV grupy gruntów.

Dla trzech kolejnych metali: kadmu, kobaltu i niklu możliwe było wyznaczenie dopuszczalnej zawartości w glebach z uwzględnieniem działania rakotwórczego drogą inhalacyjną. Wyznaczone zawartości dla poziomu ryzyka 1×10^{-6} są wielokrotnie wyższe od podanych w Rozporządzeniu OZPZ. Po uwzględnieniu wyższych wartości decyzyjnych ryzyka na poziomie 1×10^{-5} , czy 1×10^{-4} dla IV grupy gruntów, w odniesieniu do gruntów, a także 1×10^{-6} dla niklu określono dopuszczalne zawartości wyższe od 100000 mg/kg. Oznaczona w tabeli wielkość <100000 mg/kg wskazuje na niskie zagrożenie dla zdrowia człowieka w scenariuszu narażenia wynikającym z użytkowania gruntów grupy III i IV, dla których zostały wyznaczone. Wartości te są nieporównywalne z obecnie podanymi w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ.

W przypadku węglowodorów aromatycznych benzenu i etylobenzenu, wyznaczone w oparciu o wielkość ryzyka rakotwórczego i wartość docelową 1×10^{-6} , dopuszczalne zawartości w glebie są zdecydowanie wyższe dla terenów grupy I, II i III, a znacznie niższe dla gruntów grupy IV od określonych w Rozporządzeniu OZPZ. Zgodnie z Rozporządzeniem CLP benzen zakwalifikowany jest jako kancerogen kategorii 1A, a etylobenzen nie został uznany za taką substancję, jednak US EPA podaje miarę jednostkowego ryzyka inhalacyjnego dla obydwu substancji. Po uwzględnieniu wyższych wartości decyzyjnych ryzyka na poziomie 1×10^{-5} , czy 1×10^{-4} dla IV grupy gruntów uzyskano zawartości dopuszczalne wielokrotnie wyższe od obecnie obowiązujących, a w przypadku etylobenzenu przekraczające stężenie saturacyjne.

Dla dwóch spośród wymienionych na liście w Rozporządzeniu OZPZ WWA: benzo(a)pirenu i dibenzo(a,h)antracenu poziomy zawartości dopuszczalnej dla I i II grupy gruntów oszacowane w oparciu o wielkość ryzyka rakotwórczego i wartość docelową 1×10^{-6} , są 7-krotnie wyższe od obecnie podanego (0,7 vs 0,1 mg/kg). Oszacowane w ten sposób zawartości dopuszczalne dla terenów przemysłowych są znacznie niższe od wartości podawanych dla grupy IV. W odniesieniu do czterech WWA: naftalenu, benzo(a)antracenu, benzo(b)fluorantenu i indeno(1,2,3-c,d)pirenu poziomy dopuszczalne wyznaczone dla terenów uprzemysłowionych są zbliżone do wartości w Rozporządzeniu OZPZ. Wyznaczone dla tych substancji w ten sposób dopuszczalne zawartości dla gruntów grup I, II i III są znacznie wyższe od prezentowanych w Rozporządzeniu

OZPZ. Wyraźnie wyższe poziomy oszacowano dla benzo(k)fluorantenu i chryzenu, co wynika z ich mniejszej siły rakotwórczej. Obliczone dopuszczalne zawartości dla WWA, poza wspomnianymi benzo(a)pirenem i dibenzo(a,h)antracenenem, z uwzględnieniem wszystkich trzech kryteriów decyzyjnych, znacznie przekraczają obecnie obowiązujące wielkości podane w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ. Oznaczona w tabeli wielkość <100000 mg/kg dla chryzenu wskazuje na niskie zagrożenie dla zdrowia człowieka w scenariuszu narażenia wynikającym z użytkowania gruntów grupy, dla której została wyznaczona w przypadku wyznaczania dopuszczalnej zawartości dla wartości docelowej 1×10^{-4} .

Zaprezentowane poziomy węglowodorów alifatycznych chlorowanych określone na podstawie oceny ryzyka rakotwórczego przy wartości docelowej 1×10^{-6} , dla I i II grupy gruntów są dla większości związków: trichlorometanu, tetrachlorometanu, 1,2-dichloroetanu i 1,1,2,2-tetrachloroetanu są o rząd wielkości wyższe od określonych w Rozporządzeniu OZPZ, przy czym dla terenów grupy IV poziomy dopuszczalne są niższe niż podawane w tym rozporządzeniu. Dla dwóch węglowodorów alifatycznych chlorowanych 1,1,2-trichloroetanu i trichloroetenu poziomy wyznaczone dla grup I i II są co prawda wyższe od ustalonych w Rozporządzeniu OZPZ, jednak dla gruntów grupy IV są podobne. Na uwagę zasługują dichlorometan i tetrachloroeten, których zawartości są wyższe dla wszystkich grup gruntów i znacznie różnią się od pozostałych chlorowanych węglowodorów alifatycznych. Podkreślenia wymaga fakt, że już przy wyznaczaniu dopuszczalnej zawartości z zastosowaniem najbardziej rygorystycznego kryterium decyzyjnego ($CR = 1 \times 10^{-6}$) w przypadku gruntów grupy III dla tetrachloroetenu dopuszczalna zawartość byłaby wyższa od stężenia saturacyjnego.

Dopuszczalne zawartości w glebie wyznaczone dla chlorobenzenów pojedynczych na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego jako substancji o działaniu rakotwórczym przy poziomie ryzyka 1×10^{-6} są wyższe od określonych w Rozporządzeniu OZPZ. W przypadku 1,2,4-trichlorobenzenu ustalone wartości odbiegają od podanych w rozporządzeniu dla każdej grupy gruntów. Natomiast dla 1,4-dichlorobenzenu dopuszczalne zawartości dla I, II i III grupy gruntów znacznie przewyższają wielkości podane w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ, a dla gruntów grupy IV są niższe niż w tym załączniku. Zmian kryteriów oceny na wartość $CR = 1 \times 10^{-5}$ ($CR = 1 \times 10^{-4}$ dla gruntów grupy IV) powoduje, że dopuszczalna zawartość wiązałaby się z występowaniem wolnego produktu w glebie i byłaby wyższa od stężenia saturacyjnego. Dla heksachlorobenzenu poziomy wyznaczone dla grup I, II i III są o rząd wielkości wyższe od ustalonych w Rozporządzeniu OZPZ, lecz dla gruntów grupy IV są zdecydowanie niższe. W przypadku zastosowania kryterium decyzyjnego ustalonego w obecnie obowiązującym rozporządzeniu ($CR = 1 \times 10^{-5}$), tylko dla terenów grupy IV wyznaczona zawartość dopuszczalna jest ponad 3-krotnie niższa niż w załączniku nr 1 do tego rozporządzenia.

Dopuszczalne zawartości wyznaczone dla 2,4,6-trichlorofenolu z wykorzystaniem oceny ryzyka zdrowotnego i granicznej wartości ryzyka wynoszącej 1×10^{-6} wielokrotnie przewyższają wielkości ustalone w rozporządzeniu. W odniesieniu do pentachlorofenolu oraz PCB ustalone dla nich poziomy dopuszczalne oszacowane dla grup I, II i III są o rząd wielkości wyższe od ustalonych w Rozporządzeniu OZPZ, lecz dla gruntów grupy IV są niewiele niższe od obecnie obowiązujących wartości. Zastosowanie kryterium decyzyjnego na poziomie $CR = 1 \times 10^{-5}$ lub $CR = 1 \times 10^{-4}$ powoduje, że wyznaczone zawartości dopuszczalne znacznie przekraczają zawartości dla tych substancji określone w załączniku nr 1 do tego rozporządzenia.

W grupie pestycydów chloroorganicznych można wydzielić trzy grupy związków. Nie odpowiadają one jednak budowie chemicznej tych pestycydów. W pierwszej grupie znalazły się DDD i DDT, dla których wyznaczone dopuszczalne zawartości w glebie w oparciu o ocenę ryzyka

zdrowotnego dla substancji o działaniu rakotwórczym i graniczną wartości ryzyka wynoszącą 1×10^{-6} dla wszystkich grup gruntów najbardziej odbiegały od wielkości podanych w Rozporządzeniu OZPZ. Przy czym rozbieżności te nie są aż tak znaczące jak w przypadku omawianych powyżej substancji. Druga grupa obejmuje: DDE, β -HCH, γ -HCH i α -HCH, dla których poziomy dopuszczalne oszacowane dla I, II i III grupy gruntów są o rząd wielkości wyższe od ustalonych w Rozporządzeniu OZPZ, a dla gruntów grupy IV są o rząd lub dwa rzędy wielkości niższe. Z kolei w grupie trzeciej znalazły się aldryna i dieldryna, o których można powiedzieć, że oszacowane na podstawie ryzyka zdrowotnego dopuszczalne zawartości w glebie wyznaczone dla I, II i III grupy gruntów są niewiele niższe od określonych w Rozporządzeniu OZPZ, a dla grupy IV są niższe lub na podobnym poziomie. Zastosowanie kryterium decyzyjnego na poziomie $CR = 1 \times 10^{-5}$ lub $CR = 1 \times 10^{-4}$ powoduje, że wyznaczone zawartości dopuszczalne znacznie przekraczają zawartości dla tych substancji określone w załączniku nr 1 do tego rozporządzenia.

Dla atrazyny oraz ftalanów poziomy dopuszczalne w glebie wyznaczone na podstawie przeprowadzonej oceny ryzyka zdrowotnego dla substancji o działaniu rakotwórczym z zastosowaniem wszystkich kryteriów decyzyjnych w odniesieniu do czterech grup gruntów są znacząco wyższe od wartości określonych w Rozporządzeniu OZPZ. W przypadku ftalanu butylu-benzylu IV oznaczona w tabeli wielkość < 100000 mg/kg wskazuje na niskie zagrożenie dla zdrowia człowieka w scenariuszu narażenia wynikającym z użytkowania gruntów grupy IV, dla której została wyznaczona po zmianie kryterium decyzyjnego na $CR = 1 \times 10^{-4}$.

Podsumowując, analiza wyznaczonych dopuszczalnych zawartości w glebie substancji powodujących ryzyko na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego będzie jedną z przesłanek do zweryfikowania zawartości substancji powodujących ryzyko podanych w Rozporządzeniu OZPZ dla gruntów grup I, III oraz IV, a także listy substancji powodujących ryzyko.

5.2. Ocena ryzyka ekologicznego

Do porównania dopuszczalnych zawartości substancji powodujących ryzyko określonych w Rozporządzeniu OZPZ wykorzystano także ekologiczne wskaźniki (*benchmarks*) ustalone przez US EPA.

W tabeli nr 2.3 załącznika nr 2 do niniejszej ekspertyzy przedstawiono cztery różne wartości wskaźników ekologicznych - Eco-SSL podawanymi przez US EPA dla gleby:

- ekologiczny poziom screeningowy – oznacza, że zanieczyszczenie na badanym obszarze powoduje nieakceptowalne ryzyko dla środowiska, zacytowany za US EPA Region 5;
- poziom dla roślin – oznacza wskaźnik screeningowy dla roślin lądowych, zaczerpnięty z US EPA Region 6;
- poziom dla bezkręgowców glebowych – oznacza wskaźnik screeningowy dla bezkręgowców lądowych, głównie dżdżownic, przytoczony z US EPA Region 6;
- poziom dla ssaków – oznacza wskaźnik screeningowy dla ssaków, związany z brakiem szkodliwych efektów przy określonym stężeniu badanej substancji – NOAEL, przytoczony z EPA Region 6.

W „Opracowaniu propozycji rozwiązań dotyczących procedury oceny występowania znaczącego zagrożenia dla zdrowia ludzi lub stanu środowiska w przypadku stwierdzenia przekroczenia dopuszczalnych zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie, ziemi lub wodach gruntowych oraz zasad wyboru właściwego sposobu i technologii przeprowadzania remediacji” (Konsorcjum eksperckie „REMERIUM”, 2019 na zlecenie GDOŚ) przyjęto założenie, w którym poziomy dla roślin, czy bezkręgowców glebowych powinny odpowiadać gruntom z grupy II i III lub

być od nich niższe, a dla grupy I nie mogą być wyższe niż wielkość screeningowa oraz poziom dla ssaków. Podano tam także wyjaśnienie wynikające z analizy normy PN-ISO 15799:2007 Jakość gleby – Zasady dotyczące ekotoksykologicznej charakterystyki gleb i materiałów glebowych, które wyklucza stosowanie oceny ryzyka ekologicznego, w tym także określonych przez US EPA wielkości wskaźników ekologicznych dla gruntów grupy IV.

Należy podkreślić, że w porównaniu z omawianym powyżej opracowaniem wartości prezentowane w tabeli nr 2.3 załącznika nr 2 do niniejszej ekspertyzy różnią się znacząco od podanych wcześniej, co wynika z przeprowadzanych okresowo modyfikacji wskaźników.

Jak wyjaśniono powyżej, dla ustalania dopuszczalnej zawartości w glebie substancji powodujących ryzyko najbardziej uzasadnione jest wykorzystanie wskaźników ekologicznych w przypadku gleb rolniczych, czyli gruntów grupy II, które powinny podlegać szczególnej ochronie ze względu na pełnione przez siebie funkcje.

Dopuszczalne zawartości arsenu, baru i cyny dla terenów grupy II-3 określone przez Rozporządzeniu OZPZ są zbliżone do poziomu screeningowego dla roślin. Dla pozostałych metali poziom screeningowy dla roślin jest znacząco niższy od zawartości określonych dla II grupy gruntów. Szczególnie odbiegająca od poziomu screeningowego dla roślin jest zawartość chromu w gruntach grupy II, która jest wielokrotnie przewyższa tę wartość we wszystkich podgrupach grupy II. Podawany przez US EPA poziom screeningowy dla rtęci jest o co najmniej rząd wielkości niższy od obecnie obowiązującego w Rozporządzeniu OZPZ dla gruntów grupy II. Z kolei wartość wskaźnika ekologicznego dla roślin w przypadku kadmu jest znacznie wyższa od obecnie ustalonej zawartości w gruntach grupy II. Poziomy screeningowe dla gleb wyznaczone dla metali są jeszcze bardziej rygorystyczne niż omówione poziomy dla roślin.

Dla cyjanków wolnych i związanych poziomy screeningowe dla gleb są niemal identyczne z przyjętymi w Rozporządzeniu OZPZ.

US EPA, nie wyodrębnia kategorii substancji odpowiadającej w Rozporządzeniu OZPZ sumie węglowodorów C6-C12, składników frakcji benzyn oraz sumie węglowodorów C12-C35, składników frakcji oleju. Jest to pogląd zbieżny z podejściem omawianym w przypadku oceny ryzyka zdrowotnego.

Po ostatniej weryfikacji wskaźników ekologicznych przez US EPA można sądzić, że dopuszczalne zawartości węglowodorów aromatycznych dla II grupy gruntów określonych w Rozporządzeniu OZPZ mogły by być o rząd wielkości wyższe, za wyjątkiem benzenu.

Sposób oceny WWA przy użyciu wskaźników ekologicznych do niedawna opierał się na łącznej zawartości dziesięciu WWA. Obecnie zostały wyznaczone poziomy screeningowe dla poszczególnych związków. Podane wartości są bardzo zróżnicowane. Najniższy poziom screeningowy dla gleby, na poziomie 10-krotnie niższym od obecnie obowiązującego w Rozporządzeniu OZPZ, został ustalony dla naftalenu. Z kolei 15-krotnie wyższy poziom wartości screeningowej od obecnie obowiązującej wyznaczono dla benzo(a)pirenu. Poziomy dla indywidualnych WWA są bardzo wysokie i znacznie przekraczają ustalone zawartości dla WWA w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ nie tylko dla II grupy gruntów, ale także dla innych grup gruntów.

Niemal dla wszystkich chlorowanych węglowodorów alifatycznych wymienione zawartości dopuszczalne w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ dla II grupy gruntów są znacząco niższe od wyznaczonych obecnie poziomów screeningowych dla gleb. Wyjątek stanowią 1,1,2,2-tetrachloroetan i trans 1,2-dichloroeten, których wskaźniki ekologiczne są o rząd wielkości wyższe

od dopuszczalnej zawartości dla II grupy gruntów wskazanej w Rozporządzeniu OZPZ, a jednocześnie najbardziej podobne do tych wartości.

Obecnie ekologiczne wskaźniki US EPA zostały określone dla wszystkich chlorobenzenów. Poziomy screeninowe dla gleb w odniesieniu do wszystkich związków z tej kategorii są wyższe niż zawartości dopuszczalne II grupy gruntów podane w Rozporządzeniu OZPZ. Dla trzech związków: 1,4-dichlorobenzenu, pentachlorobenzenu i heksachlorobenzenu wyznaczone poziomy screeninowe są najbardziej zbliżone do wartości podanych w Rozporządzeniu OZPZ.

Przy podanych w tabeli 2.3 wskaźnikach ekologicznych dla poszczególnych chlorofenoli oznaczono wyraźnie, dla której formy zostały określone. Zwraca uwagę fakt, że wskaźniki nie zostały wyznaczone dla chlorofenoli pojedynczych, 4-chlorofenolu, (izomerów 2,3-, 2,4-, 2,5-) dichlorofenoli, 2,3,4,5-tetrachlorofenolu oraz 2,3,5,6-tetrachlorofenolu. Obecne poziomy screeninowe są wyższe od poprzednio określonych dla większości chlorofenoli, a jednocześnie co najmniej 10-krotnie wyższe od zawartości dopuszczalnych dla II grupy gruntów określonych w Rozporządzeniu OZPZ. Dla chloronaftenu poziom screeninowy dla gleb i dopuszczalna zawartość w gruntach grupy II zgodnie z obowiązującym rozporządzeniem są niemal identyczne. Natomiast wyznaczona obecnie wielkość wskaźnika ekologicznego dla PCB jest aż o dwa rzędy wielkości niższa od dopuszczalnej zawartości dla II grupy gruntów określonej w Rozporządzeniu OZPZ.

W przypadku pestycydów chloroorganicznych wyznaczono znowelizowane poziomy screeninowe dla gleb dla każdego związku. Największe zmiany wartości dotyczą metabolitów DDT, których poziomy screeninowe wzrosły znacząco, co sugeruje ich mniejszą toksyczność dla gleb. Poziom screeninowy dla gleb dla pozostałych pestycydów chloroorganicznych, chociaż także uległ zmianie, odpowiada zawartościom dopuszczalnym w Rozporządzeniu OZPZ dla gruntów grupy II lub jest nawet o rząd wielkości niższy.

Po nowelizacji US EPA nie ustaliła wartości wskaźników poziomów screeninowych w glebach dla wszystkich czterech wymienionych na liście załącznika nr 1 do Rozporządzenia OZPZ pestycydów związków niechlorowanych: carbarylu, carbofuranu, manebu i atrazyny.

Spośród pozostałych zanieczyszczeń na liście w Rozporządzeniu OZPZ, US EPA nie ustaliła wskaźników ekologicznych dla tetrahydrofuranu, tetrahydrofotofenu i cykloheksanu. W porównaniu do poprzednich wskaźników poziom screeninowy został wyznaczony dla pirydyny, który jest o rząd wielkości wyższy niż obecnie ustalona dopuszczalna zawartości dla II grupy gruntów w Rozporządzeniu OZPZ. Poziom screeninowy dla gleb obecnie wyznaczony dla fenolu jest niewspółmiernie wyższy od dopuszczalnej zawartości dla II grupy gruntów określonej w tym Rozporządzeniu.

Ustalone przez US EPA poziomy screeninowe dla krezoli w glebach są obecnie wyznaczone na wielokrotnie wyższych poziomach w porównaniu do dopuszczalnej zawartości dla II grupy gruntów podanej w Rozporządzeniu OZPZ.

Na obecnej liście wskaźników ekologicznych US EPA spośród ftalanów wskazanych w Rozporządzeniu OZPZ nie występują ftalan dietylu i ftalanu diizobutyłu. Dla pozostałych ftalanów poziomy screeninowe dla gleb są niewiele wyższe lub zbliżone do dopuszczalnej zawartości ustalonej dla gruntów grupy II w Rozporządzeniu OZPZ.

Podsumowując, wykonana analiza wyznaczonych poziomów screeninowych będzie stanowić punkt wyjścia do zweryfikowania zawartości substancji powodujących ryzyko podanych w Rozporządzeniu OZPZ dla gruntów grupy II, jak i samej listy substancji powodujących ryzyko.

6. Analiza wpływu substancji powodujących ryzyko w glebie lub w ziemi na zdrowie ludzi i stan środowiska niewymienionych na liście w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ

6.1. Ocena ryzyka zdrowotnego

W odróżnieniu od treści podrozdziału 5.1 ta część ekspertyzy dotyczy dopuszczalnych zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie niewymienionych na liście w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ wyznaczonych na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego o działaniu toksycznym i rakotwórczym.

Spśród pełnej liczby zgłoszonych substancji ostatecznej ocenie podlegały wyłącznie substancje powodujące ryzyko szczególnie istotne dla ochrony powierzchni ziemi, które spełniają kryteria definicji podanej w art. 3 pkt 37a Ustawy POŚ. Lista substancji i ich charakterystyka została przedstawiona w rozdziale 2 ekspertyzy.

Jak wspomniano w podrozdziale 4.2 do oszacowania poziomów dopuszczalnych dla substancji niewymienionych w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ przyjęto znane wartości wynikające z przeprowadzonych niepublikowanych opracowań eksperckich, dostępne dane publikowane w krajowym piśmiennictwie oraz wyniki udostępnione przez regionalne dyrekcje ochrony środowiska.

Wszystkie zawartości substancji powodujących ryzyko wyznaczono w mg/kg.

Oszacowanie tych wartości należy traktować jako etap wstępny do ustalenia ostatecznych dopuszczalnych zawartości w glebie substancji powodujących ryzyko, o czym będzie mowa w rozdziale 9.

6.1.1. Substancje o działaniu toksycznym

Tabela 2.4 załącznika nr 2 do ekspertyzy zawiera dopuszczalne zawartości substancji powodujących ryzyko o działaniu toksycznym wyznaczone na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego dla substancji niewymienionych w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ.

Podane w tabeli dopuszczalne zawartości dla wszystkich substancji wyznaczono dla dwóch wartości decyzyjnych: $HQ = 1$ oraz $HQ = 3$ (wyłącznie dla IV grupy gruntów).

Wartość RBRL była najniższa dla pokarmowej drogi narażenia, co zaznaczono w ostatniej kolumnie tabeli.

Dopuszczalna zawartość dla glinu dla wszystkich grup gruntów jest bardzo wysoka, a na gruntach grupy III i IV przekracza wielkość <100000 mg/kg. Oznaczona w tabeli wielkość <100000 mg/kg wskazuje na niskie zagrożenie dla zdrowia człowieka w scenariuszu narażenia wynikającym z użytkowania gruntów grup III i IV, dla których została wyznaczona.

Wyznaczone dopuszczalne zawartości talu dla poszczególnych grup gruntów są zróżnicowane i wynoszą od 0,78 mg/kg dla I i II grupy gruntów do 7,74 dla grupy III i 10,02 mg/kg dla grupy IV. Dla dodatkowego kryterium decyzyjnego $HQ=3$ w odniesieniu do IV grupy gruntów wartość dopuszczalną wyznaczono na poziomie 31 mg/kg.

W przypadku żelaza dopuszczalne zawartości dla wszystkich grup gruntów są ekstremalnie wysokie. Dla żelaza zdecydowano się wskazać konkretną zawartość, która nie powoduje negatywnych skutków zdrowotnych na gruntach grupy III i IV. Oznaczona w tabeli wielkość <100000 mg/kg wskazuje na niskie zagrożenie dla zdrowia człowieka w scenariuszu narażenia wynikającym z użytkowania tych grup gruntów. Jednak z prac własnych niepublikowanych głównego autora ekspertyzy wynika, że w glebach Polski stwierdza się poziomy wyższe od 110 000 mg/kg. Nie są to gleby zanieczyszczone, a wykonane równocześnie badania

zanieczyszczenia wód podziemnych i powierzchniowych pokazują najwyższe zawartości na poziomie 1,3 mg/l, co oznacza, że nie są to formy mobilne.

Oszacowane dopuszczalne zawartości dla manganu i srebra dla wszystkich grup gruntów należą także do poziomów bardzo wysokich.

Z kolei wyznaczone dopuszczalne zawartości antymonu dla poszczególnych grup gruntów są zróżnicowane i wynoszą od 31 mg/kg dla I i II grupy gruntów do 110 dla grupy III i 409 mg/kg dla grupy IV. Po zastosowaniu kryterium decyzyjnego na poziomie HQ=3 dla IV grupy gruntów wartość dopuszczalna wynosiła 1226 mg/kg.

Ekstremalnie wysokie dopuszczalne zawartości glinu, żelaza, manganu i srebra świadczą o ich znikomej toksyczności dla człowieka w porównaniu do metali znajdujących się obecnie na liście w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ.

Spośród jonów, które zostały zidentyfikowane w częściach 2-5 załącznika I do rozporządzenia CLP dalszej procedurze oceny ryzyka zdrowotnego dla substancji o działaniu toksycznym mogły podlegać wyłącznie fosforany, fluorki, azotany i azotyny, dla których wyznaczono odpowiednie dawki referencyjne. Podane w tabeli wielkości wyznaczonych dopuszczalnych zawartości w glebie są bardzo wysokie dla wszystkich analizowanych grup gruntów. Zawartość dopuszczalna fosforanów i azotanów dla każdej grupy gruntów, azotanów dla grupy IV oraz fluorków dla grupy IV (po zastosowaniu kryterium HQ = 3) przekracza poziom pułapowy (<10%), co powoduje, że glebę i ziemię traktuje się jak odpad.

Następna grupa zanieczyszczeń obejmowała amonowe i nitrowe pochodne benzenu i toluenu, dla których dopuszczalne zawartości w glebie wyznaczono na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego dla substancji o działaniu toksycznym. Najwyższe zawartości dopuszczalne dla wszystkich grup gruntów wyznaczono w przypadku: 1,3,5-trinitrobenzenu, aniliny, toluidyny, 4-nitrotoluenu, nitrobenzenu, 2,4-dinitrotoluenu, 2-nitrotoluenu i 2,4,6-trinitrotoluenu. Chociaż dla pozostałych związków z tej grupy wyznaczone zawartości są zdecydowanie niższe, to należy stwierdzić, że także należą do wartości wysokich.

Podobnie wysokie zawartości wyznaczono dla wszystkich grup gruntów w przypadku trzech rozpatrywanych w niniejszej ekspertyzie WWA: pirenu, fluorenu i fluorantenu, które nie występują na liście w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ. Określone dla nich dopuszczalne zawartości dla terenów grupy I i II wynoszą kilka tysięcy mg/kg, a dla grupy IV nawet kilkadziesiąt tysięcy mg/kg. Po zmianie kryterium decyzyjnego na HQ = 3 dla grupy IV dla fluorenu i fluorantenu zawartość dopuszczalna jest nawet wyższa od 100 000 mg/kg. Oznaczona w tabeli wielkość <100000 mg/kg wskazuje na niskie zagrożenie dla zdrowia człowieka w scenariuszu narażenia wynikającym z użytkowania gruntów grupy IV, dla której została wyznaczona.

W przypadku zaproponowanych dodatkowo do analizy związków z grupy PFAS wyznaczone w oparciu o ocenę ryzyka zdrowotnego dla substancji o działaniu toksycznym wykorzystano inne informacje toksykologiczne (ATSDR, 2018). Zarówno dopuszczalne zawartości dla PFOS, jak i PFOA są niskie i wykazują zróżnicowanie z uwagi na użytkowanie poszczególnych grup gruntów. Dla I i II grupy gruntów wyznaczone zawartości wynoszą odpowiednio 0,16 i 0,23 mg/kg dla PFOS i PFOA, dla grupy III jest to 0,55 i 0,82 mg/kg, a dla grupy IV 20,4 i 3,07 mg/kg. Po zastosowaniu kryterium decyzyjnego na poziomie HQ=3 dla IV grupy gruntów wartość dopuszczalną dla PFOS wyznaczono na 6,13 mg/kg, a PFOA na 9,20 mg/kg.

6.1.2. Substancje o działaniu rakotwórczym

W tabeli 2.5 załącznika nr 2 do niniejszej ekspertyzy zamieszczono dopuszczalne zawartości substancji powodujących ryzyko o działaniu rakotwórczym wyznaczone na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego dla substancji niewymienionych w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ.

Podane w tabeli dopuszczalne zawartości dla wszystkich substancji rakotwórczych z załącznika nr 1 do rozporządzenia OZPZ wyznaczono dla trzech wartości decyzyjnych:

- dla gruntów grupy I, II, III i IV – wartość CR = 1×10^{-6} ;
- dla gruntów grupy I, II, III i IV – wartość CR = 1×10^{-5} ;
- dla gruntów grupy IV – wartość CR = 1×10^{-4} .

Wartość RBRL była najniższa dla pokarmowej drogi narażenia, co zaznaczono w ostatniej kolumnie tabeli.

Spośród substancji, które podlegały procedurze oceny ryzyka zdrowotnego, a nie zostały wymienione w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ właściwościami rakotwórczymi cechowały się tylko amonowe i nitrowe pochodne benzenu i toluenu. Stosunkowo wysokie zawartości dopuszczalne dla wszystkich grup gruntów wyznaczono w przypadku: aniliny, toluidyny, 4-nitrotoluenu i 2,4,6-trinitrotoluenu. Natomiast dopuszczalne zawartości wyznaczone dla: nitrobenzenu, 2-nitrotoluenu, 2,4-dinitrotoluenu i 2,6-dinitrotoluenu są zdecydowanie niższe.

Zastosowanie kryterium decyzyjnego na poziomie CR = 1×10^{-5} lub CR = 1×10^{-4} powoduje, że wyznaczone zawartości dopuszczalne dla bardziej rygorystycznej I i II grupy gruntów wahają się od 4,63 mg/kg dla 2,6-dinitrotoluenu do 1220 mg/kg dla aniliny. Jednocześnie dla gruntów grupy III wyznaczona zawartość dopuszczalna dla nitrobenzenu przewyższa stężenie saturacyjne.

6.2. Ocena ryzyka ekologicznego

W tabeli nr 2.6 załącznika nr 2 do tego opracowania zestawione są wielkości wskaźników ekologicznych dla substancji niewymienionych w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ.

Poziomy screeningowe zostały wyznaczone tylko dla trzech metali. Najniższe wartości wyznaczono dla talu, antymonu, a zdecydowanie wyższą dla srebra. Dla glinu ustalono poziom dla roślin, a dla manganu dla roślin i ssaków. Wartości tych wskaźników są jednak wysokie, co wskazuje na niską toksyczność tych metali dla środowiska. Nie określono wartości wskaźników ekologicznych dla żelaza.

Wartości wskaźników ekologicznych nie zostały także wyznaczone dla anionów: fosforanów, fluorków, azotanów i azotynów.

Dla siedmiu spośród amonowych i nitrowych pochodnych benzenu i toluenu zostały wyznaczone poziomy screeningowe dla gleb. Są one na bardzo niskim poziomie dla 2,6-dinitrotoluenu, aniliny, 1,3,5-trinitrobenzenu i 1,3-dinitrobenzenu. Na dość niskim poziomie wyznaczono poziomy screeningowe dla 2,4-dinitrotoluenu, nitrobenzenu i toluidyny. Wartości tych wskaźników sugerują wysoką toksyczność wymienionych związków dla środowiska. Wskaźniki ekologiczne zostały również ustalone dla: 1,2-dinitrobenzenu; 1,4-dinitrobenzenu; 2-, 3-, 4-nitrotoluenu; 2,4,6-trinitrotoluenu, 4-amino-2,6-dinitrotoluenu i 2-amino-4,6-dinitrotoluenu.

Poziomy screeningowe zostały także określone dla trzech analizowanych WWA. Wartość poziomu screeningowego dla fluorenu i fluorantenu jest identyczna, a pirenu zdecydowanie niższa. Jednak wielkość wyznaczonych wartości wskaźników ekologicznych dla tych WWA pozwala przypuszczać, że działanie szkodliwe dla środowiska fluorenu i fluorantenu jest na

poziomie zbliżonym do bezno(ghi)peryleny i indeno(1,2,3-cd)pirenu, natomiast piren jest trochę mniej toksyczny od benzo(b)fluorantenu.

Do tej pory nie zostały zaproponowane wartości wskaźników ekologicznych US EPA dla PFAS.

Podobnie jak w przypadku substancji powodujących ryzyko, które zostały zamieszczone w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ wartości wskaźników ekologicznych dla substancji niewymienionych w załączniku do tego rozporządzenia zostaną wykorzystane do ustalenia dopuszczalnych zawartości dla gruntów grupy II.

6.3. Ocena ryzyka zdrowotnego dla innych substancji powodujących ryzyko

6.3.1. Substancje promieniotwórcze

US EPA przewiduje specjalną procedurę do oszacowania ryzyka zdrowotnego wynikającego z narażenia na pierwiastki promieniotwórcze. Istnieją co najmniej cztery obiektywne przeszkody, których analiza wskazywała na to, że nie należy dążyć do wykorzystania tej metody do wyznaczenia dopuszczalnych zawartości pierwiastków promieniotwórczych w glebie i ziemi w warunkach Polskich.

Pierwszą przyczyną była sama metoda oceny ryzyka zdrowotnego znacznie odbiegająca od opisanej w § 4 rozporządzenia OZPZ. Wymaga ona m.in. podania wyjściowego stężenia w glebie w jednostkach pCi/g (*piko Curie/gram*). Ci, nazywany także po polsku „kiur” jest definiowany jako aktywność 1 g izotopu radu ^{226}Ra , jest jednocześnie równy $3,66 \times 10^{10}$ Bq. W ostatecznych obliczeniach dawki pobranej uzyskuje się wyniki podawane w Bq lub Bq/g. Obliczenia są niezwykle skomplikowane i wymagają podania wielu specjalistycznych informacji dotyczących natury samych substancji radioaktywnych. Ostatecznie sama wielkość ryzyka, podobnie jak w przypadku substancji nie wykazujących właściwości promieniotwórczych jest także wartością bezwymiarową.

Drugim powodem był ewentualny sposób przedstawienia dopuszczalnej zawartości pierwiastków promieniotwórczych w glebie i ziemi. W związku z tym, że wyjściowo wychodzi się od stężenia wyrażanego w pCi/g, to w tych samych jednostkach zostałyby wyrażona także graniczną wartość w glebie i ziemi, przy której nie obserwuje się szkodliwych skutków zdrowotnych. Jak wykazano powyżej istnieje możliwość jej przeliczenia na Bq. Jednocześnie w § 4 rozporządzenia OZPZ podaje się sposób wyznaczenia zawartości dopuszczalnej nie określając w jakich jednostkach należy zaprezentować ustaloną wartość. Zapis ten może wskazywać na to, że umożliwia się wyznaczenie dopuszczalnej zawartości w dowolnych jednostkach, chociaż w załączniku nr 1 do rozporządzenia prezentowane są wyłącznie jednostki wagowe mg/kg.

Trzecim czynnikiem było to, że większość radionuklidów, w tym rad nie odpowiada definicji substancji powodującej ryzyko zgodnie z ustawą POŚ. Nie podlega w związku z tym procedurze wyznaczenia dopuszczalnej zawartości w glebie i ziemi opisanej w § 4 rozporządzenia OZPZ.

Czwartym i najważniejszym argumentem był wynik analizy aktów prawnych obowiązujących w Polsce w tej dziedzinie. W art. 47 ust. 4 ustawy Prawo atomowe zapisano, że do odpadów promieniotwórczych nie kwalifikuje się:

- 1) mas ziemnych lub skalnych przemieszczanych w związku z wydobywaniem kopaliny ze złóż,
- 2) odpadów wydobywczych,
- 3) niezanieczyszczonej gleby i innych materiałów występujących w stanie naturalnym, wydobytych w trakcie robót budowlanych,
- 4) odpadów w postaci osadów z oczyszczania ścieków przemysłowych,

zawierających naturalnie występujące izotopy promieniotwórcze o sumarycznym stężeniu promieniotwórczym izotopów Ra-226 i Ra-228 nieprzekraczającym 1000 kBq/kg.

W myśl art. 47 ust. 5 do odpadów promieniotwórczych nie kwalifikuje się także ścieków przemysłowych zawierających naturalnie występujące izotopy promieniotwórcze o sumarycznym stężeniu promieniotwórczym izotopów Ra-226 i Ra-228 nieprzekraczającym 1000 kBq/m³.

Jednocześnie poziomy radionuklidów występujących naturalnie w glebach na terenie Polski podano omówiono w tabeli 3.1 załącznika 3 do ekspertyzy. Z podanych tam wartości wynika, że najwyższe wartości dla izotopu ⁴⁰K wynoszą 970 Bq/kg, a dla 226 Ra 120 Bq. Są one jednak niższe od stężenia izotopów promieniotwórczych określonego w Prawie atomowym.

Z powyższego wynika, że przepisy krajowe w randze ustawy regulują dopuszczalną zawartość radu w glebie i ziemi, w związku z czym na potrzeby ochrony powierzchni ziemi powinno się wykorzystać podaną tam wartość. Dodatkowo ustalone tam zawartości stężeń izotopów promieniotwórczych są wyrażone w powszechnie znanych jednostkach.

Stosowanie nadmiernie skomplikowanych metod do wyznaczenia dopuszczalnej zawartości izotopów promieniotwórczych (radu), obarczonych znaczną niepewnością, nie jest zasadne.

6.3.2. Azbest

W stosunku do azbestu US EPA także opracowała procedurę oszacowania ryzyka zdrowotnego wynikającego z narażenia na jego włókna. Metoda oceny ryzyka zdrowotnego jest o wiele prostsza niż w przypadku izotopów promieniotwórczych i właściwie nie odbiega od typowej procedury opisanej dla gleb. Ograniczenia zastosowania metody oceny ryzyka zdrowotnego dla azbestu wynikają z drogi narażenia. Nie została ona przewidziana dla włókien azbestu oznaczanych w glebie, a wyłącznie dla drogi inhalacyjnej i zawartości azbestu w powietrzu. Ostatnie zweryfikowane informacje na stronach US EPA na temat azbestu pochodzą z sierpnia 1995 r. IARC nie aktualizował informacji na temat azbestu od 1977 roku. Informacje toksykologiczne nie odbiegają jednak od prezentowanych współcześnie, w tym przez WHO (2014).

Nadal głównym raportowanym skutkiem zdrowotnym jest rak płuc, mesotelioma i azbestoza. Wszystkie wymienione skutki zdrowotne są możliwe do oszacowania i badania jako środowiskowe obciążenie chorobami wyłącznie w przypadku inhalacyjnej drogi narażenia, dla znanej zawartości włókien w objętości powietrza.

Próbę ekstrapolowania zawartości azbestu w glebie na możliwą zawartość w powietrzu podjęto w Holandii (Swarties i Tromp, 2008). Swarties i Tromp wyznaczyli zależność, z której wynika, że 100 000 włókien/m³ powietrza nie jest przekraczane przy zawartości niższej niż 100 000 włókien azbestowych mg /kg s.m. gleby. Podali oni stosowane w Holandii trzystopniowe podejście do terenów zanieczyszczonych azbestem:

1. Prosty test jakościowy: ocenę potencjalnego lub prawdopodobnego narażenia ludzi na azbest.
2. Określenie i oznaczenie frakcji respirabilnej w glebie.
3. Pomiar stężenia włókien azbestowych w powietrzu na zewnątrz i/lub wewnątrz budynków.

Jako wartość graniczną dla oceny w etapie pierwszym podano 100 mg/kg s.m gleby ekwiwalentów azbestu. Wartość ta zawiera sumę potencjału kancerogennego w odniesieniu do

rodzaju azbestu (chryzotyl - niższy potencjał, amfibole – wyższy potencjał) oraz długości włókien (>5µm – wyższy potencjał). Na etapie 2 przyjęto 10-krotnie niższą zawartość azbestu w glebie. Do oceny rezultatów badań azbestu z etapu 3 w powietrzu atmosferycznym przyjęto wartość 1000 włókien/m³.

Jest wysoce prawdopodobne, że w najbliższej przyszłości, zostaną wdrożone do powszechnego użytku, techniki laboratoryjne symulacji uwalniania z gleby włókien azbestowych (pylistość azbestu), które pozwolą bardziej precyzyjnie wyznaczyć i powiązać wartości stężenia azbestu w glebie (mg/kg) z wartościami oznaczeń włókien respirabilnych w powietrzu (włókna/m³). Obecnie tylko kilka laboratoriów na świecie oferuje tego typu analizy w tym jedno w Polsce.

Wobec braku możliwości wyznaczenia dopuszczalnej zawartości azbestu w glebie w oparciu o metodę oceny ryzyka zdrowotnego, na potrzeby niniejszej ekspertyzy wykorzystano wartości proponowane w innych krajach.

7. Przegląd zawartości substancji powodujących ryzyko w glebach Polski

W rozdziale tym scharakteryzowano zawartość pierwiastków lub substancji mogących powodować ryzyko, w oparciu o dostępną literaturę z zakresu gleboznawstwa, ochrony środowiska, w których autorzy opisują wyniki badań, dla obszaru Polski. Wyniki przeglądu piśmiennictwa zamieszczono w tabeli 3.1 oraz 3.2 załącznika nr 3 do opracowania. Tabela 3.1 odnosi się do substancji wyszczególnionych w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ, a tabela 3.2 do niewymienionych w tym załączniku.

W opracowaniu uwzględniono gleby użytków rolnych, leśnych, gleby występujące w naturalnym środowisku, gleby będące pod wyraźnym wpływem antropopresji, gleby z obszarów zurbanizowanych, przemysłowych lub zrekultywowanych. Odnosząc się do zaproponowanych zmian w wartości granicznych, opartych na obliczonych wskaźnikach oceny ryzyka, kierowano się głównie zawartością danej substancji w naturalnych glebach przeważających na obszarze Polski, ale również w glebach przekształconych antropogenicznie. Jednym z głównych źródeł danych były raporty z wieloletniego monitoringu gleb ornych, prowadzonego przez IUNG w Puławach. Wsparto się również literaturą przedmiotu opublikowaną na przestrzeni ostatnich około 30 lat.

Analiza opisanych pierwiastków lub substancji powodujących ryzyko wskazuje na bardzo duże zróżnicowanie zawartości w glebach. Głównymi czynnikami decydującymi o tym są: sposób użytkowania, głębokość, z jakiej pobrano gleby do analiz, położenie geograficzne lub odległość od emitera. Większość przedstawianych wyników, wskazuje na podwyższone lub przekraczające dopuszczalne zawartości grup gruntu I-IV, co jest wynikiem antropopresji. Jednak w wielu przypadkach, jako przyczyna, wskazywana jest również naturalna geneza gleb, a szczególnie zawartość w skale lub materiale macierzystym, z jakiego takie gleby zostały wytworzone. Takie przypadki były i są od wielu lat dyskutowane w środowisku naukowym pod kątem zagrożenie dla zdrowia i jakości środowiska przyrodniczego. W wielu miejscach, w których występuje podwyższona zawartość pierwiastków lub substancji powodujących ryzyko, wykształciły się wartościowe ekosystemy.

7.1. Substancje powodujące ryzyko znajdujące się na liście w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ

Arsen

Analiza zawartości arsenu w glebach Polski pokazuje na duże różnice w zakresie od 0,1 mg/kg do 12600 mg/kg, zależne od sposobu użytkowania. Najmniejszym zróżnicowaniem charakteryzowały się gleby użytków rolnych. Gleby antropogeniczne wyróżniały się bardzo dużym przekroczeniem wartości dopuszczalnych arsenu. Pod względem zawartości tego pierwiastka większość gleb przekraczała dopuszczalne wartości dla wszystkich grup gruntów wyróżnionych w rozporządzeniu OZPZ.

Bar

Większość gleb Polski zawiera ilości baru niższe od poziomu uznanego za dopuszczalny według OZPZ. Szczególnie niską zawartością baru wyróżniają się gleby użytków leśnych, na których nie przekracza on wartości dla grupy I i II. Można uznać, że zanieczyszczenie barem występowało punktowo, a jego maksymalna zawartość wyniosła 2368 mg/kg.

Chrom

Zawartość chromu opisywana była w wielu publikacjach. Powszechnie jest on uważany za bardzo toksyczny pierwiastek. Do analizy wybrano gleby pochodzące z różnych regionów Polski. Prowadzone na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat badania wykazują, że generalnie, gleby w Polsce nie są zanieczyszczone chromem. W większości, poziom zawartości chromu (0,1-51,5 mg/kg) jest wielokrotnie niższy niż dopuszczalne zawartości we wszystkich grupach gruntów od I do IV.

Cyna

Zawartości cyny oceniono na małej ilości danych, gdyż dostępne były tylko dwie prace, w których analizowano zawartości cyny w poziomach powierzchniowych gruntach ornych. Z prac tych wynika, że pierwiastek ten nie stanowi dużego zagrożenia. We wszystkich przypadkach zawartości cyny była znacznie poniżej wyznaczonych w OZPZ granicach (0,1-2,6 mg/kg). W związku z tym, że w podane w tabeli 3.1 zakresy zawartości są niższe niż dopuszczalne zawartości dla gruntów wszystkich grup, należy wnioskować, że zanieczyszczenie gleby tą substancją powodującą ryzyko nie występuje lub jest punktowe.

Cynk

Analiza zawartości cynku w glebach uprawnych dowodzi, że występuje on w szerokim zakresie stężeń od 0,01 mg/kg do nawet 6668 mg/kg. We wszystkich gruntach rolnych objętych monitoringiem IUNG na przestrzeni lat, występowały gleby, w których przekroczone były wartości graniczne dla grupy II (OZPZ). Należy nadmienić, że w glebach parków miejskich, terenach rekreacyjnych, zaliczonych do grupy I, zawartość cynku nie była większa od maksymalnej dla tej grupy. Stwierdzenie podwyższonych zawartości nie musi oznaczać zanieczyszczenia gleb tym metalem. Jest informacją wstępną wymagającą dalszych badań zwłaszcza odnoszących się do jego mobilności w glebie, zdolności pobierania przez rośliny lub człowieka, a nawet ekotoksyczności.

Kadm

Gleby w Polsce wykazują duże zróżnicowanie zawartości kadmu niezależnie od sposobu użytkowania. Punktowe zanieczyszczenia są bardzo duże (67,9-10240 mg/kg), przekraczające nawet kilka tysięcy razy dopuszczalne poziomy zanieczyszczenia nawet dla gruntów grupy IV. Jedynie w glebach parków miejskich w Krakowie, zaliczanych do grupy I OZPZ nie stwierdzono przekroczenia zawartości kadmu dla tej grupy.

Kobalt

Zawartość kobaltu w glebach Polski nie stanowi dużego zagrożenia. Można uznać, że zanieczyszczenie tym pierwiastkiem jest punktowe, ponieważ jedynie na terenach przemysłowych stwierdzono przekroczenie zawartości kobaltu dla grupy II.

Miedź

Zawartości miedzi w glebach niezależnie od sposobu użytkowania i genezy jest zróżnicowana (1,0-320,1 mg/kg). Szczególnie duże zawartości występują w glebach antropogenicznych, przemysłowych. W wielu przypadkach maksymalne zawartości w glebach obszarów rekreacyjnych lub glebach użytkowanych rolniczo mogą przekroczyć wartości graniczne odpowiednio dla grupy I lub II.

Molibden

Poziom zawartości molibdenu w glebach jest mały. W dostępnym piśmiennictwie stwierdzono, że w żadnym przypadku jego zawartość nie przekroczyła wartości granicznych, nawet dla gruntów grupy I lub II rozporządzenia OZPZ, była poniżej 5,25 mg/kg.

Nikiel

Podobnie rozkłada się zróżnicowanie zawartości niklu w glebach Polski, którego zawartość nie powoduje zanieczyszczenia gleb. Zakres zawartości niklu w glebach Polski oszacowano od 0,97 mg/kg do 92,0 mg/kg.

Ołów

Zakres zawartości ołowiu w glebach Polski jest bardzo szeroki, co pokazują dane uzyskane w ramach monitoringu IUNG (2,0 - 65190 mg/kg). Wykazane w poszczególnych publikacjach, maksymalne zawartości tego pierwiastka wielokrotnie przekraczają dopuszczalne zawartości dla każdej grup gruntów od I do IV, rozporządzenia OZPZ. Szczególnie wysokie zanieczyszczenie może występować w glebach antropogenicznych, ale również należy spodziewać się punktowego zanieczyszczenia w wszystkich kategoriach gruntów. Wyniki wieloletniego monitoringu na terenie województwa śląskiego pokazały brak zróżnicowania czasowej zawartości ołowiu, ale także i kadmu w glebach w przeciwieństwie do zmian rozkładu przestrzennego. Przeprowadzone badania wykazały ścisłą zależność pomiędzy zawartością ołowiu w glebie, a skutkami zdrowotnymi w populacji narażonych dzieci (poziom hemoglobiny we krwi dzieci).

Rtęć

Wykryte zawartości rtęci w większości gleb na obszarze Polski, a szczególnie w glebach naturalnych na obszarach chronionych, nie są wyższe od wartości granicznych dla gruntów wszystkich grup (0,05-20,66 mg/kg). Pojedynczo, duże zawartości (36,2 mg/kg, 66,5 mg/kg) przekraczające wartości graniczne dla grupy III lub IV mogą świadczyć o punktowym zanieczyszczeniu gleb rtęcią.

Cyjanki

W dostępnym piśmiennictwie dostępne są głównie publikacje to, że zawartości cyjanków wolnych, w których opisywane zawartości mieszczą się w granicach 0,1-55,4 mg/kg. Oznacza to że większość gleb nie jest zanieczyszczona cyjankami wolnymi, ale zdarzają się miejsca, w których zawartość cyjanków wolnych przekracza dopuszczalne normy dla gruntów grupy IV. Badane gleby charakteryzowały się bardzo niską zawartością cyjanków (związków kompleksowych, pH<5). W żadnym przypadku nie stwierdzono przekroczenia norm dla gruntów grupy I i II, co wskazuje, są niższe niż dopuszczalne zawartości dla gruntów wszystkich grup i należy wnioskować, że zanieczyszczenie gleb tą substancją powodującą ryzyko nie występuje.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)

Zawartość wszystkich substancji z grupy węglowodorów aromatycznych nie przekroczyła wartości progowych dla I grupy gruntów, w dużej części gleb była na poziomie oznaczalności, w granicach 0,01-0,1 mg/kg.

Ze względu na niewielką liczbę publikacji z zakresu badań WWA w glebach, ocenę ich zawartości głównie oparto na wynikach wieloletnich badań monitoringu gleb rolnych prowadzony przez IUNG dla obszaru całej Polski oraz na wynikach badań próbek gleby zanieczyszczonej substancjami ropopochodnymi w laboratorium Instytutu Nafty i Gazu.

W odniesieniu do zawartości naftalenu wyznaczonych dla różnych typów gleb użytków rolnych, należy zauważyć przekroczenie dopuszczalnych zawartości określonych dla grup gruntów I-III. Natomiast w odniesieniu do gleby zanieczyszczonej substancjami ropopochodnymi, należy podkreślić duże przekroczenie dopuszczalnej zawartości dla każdej z grup gruntów. W przypadku analizy zawartości pozostałych WWA, występowało przynajmniej kilkukrotne przekroczenie dopuszczalnych zawartości określonych dla grup gruntów I-III, dla antracenu, fenantrenu, chryzenu, benzo(a)antracenu, dibenzo(a,h)antracenu, benzo(a)pirenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(ghi)teryleny i indeno(1,2,3-cd)pirenu. Natomiast kilkudziesięciokrotne przekroczenie zawartości określonych dla grup gruntów I-III w odniesieniu do fluorantenu i benzo(b)fluorantenu. Analiza zawartości wszystkich WWA w próbkach gleby zanieczyszczonej substancjami ropopochodnymi, wskazuje na ponad kilkaset krotne przekroczenie dopuszczalnych zawartości w odniesieniu do wszystkich grup gruntów. Ich zawartość w glebach Polski wskazuje na duże i bardzo duże przekroczenie dopuszczalnych poziomów zanieczyszczenia określonych dla grup gruntów I-III, niezależnie od sposobu użytkowania, typu i rodzaju gleby. Punktowe zanieczyszczenia przekraczają nawet kilka tysięcy razy dopuszczalne poziomy dla gruntów grupy IV.

Węglowodory chlorowane

Ocena zawartości węglowodorów chlorowanych, z uwagi na niewielką liczbę dostępnych danych, została oparta o analizę ich zawartości na wybranych glebach (brunatnoziemne, płowoziemne oraz czarnoziemne). Wyznaczone zawartości chlorowanych węglowodorów alifatycznych oraz chlorobenzenów i chlorofenoli pojedynczych, nie są wyższe od wartości granicznych dla wszystkich grup gruntów I-IV. Natomiast w przypadku PCB należy zauważyć przekroczenie wartości granicznych zarówno dla różnych typów gleb użytków rolnych jak też dla gleb pobranych z terenów wzdłuż linii kolejowych czy też z otoczenia głównych szlaków kolejowych. W przypadku różnych typów gleb użytków rolnych dopuszczalne zawartości zostały przekroczone ponad czterokrotnie dla grup gruntów I-III. Ponadto, dla gleb zlokalizowanych wzdłuż głównych szlaków kolejowych, dopuszczalne zawartości zostały przekroczone nawet ponad dwudziestokrotnie dla grup gruntów I-III. Zawartość PCB w wielu przypadkach była powyżej wartości granicznych wyznaczonych w rozporządzeniu OZPZ dla grup gruntów I-III.

Ze względu na małą ilość publikowanych wyników badań z zakresu zawartości w glebach substancji WWA, węglowodorów chlorowanych i PCB, określenie poziomu zanieczyszczenia dla tych substancji w glebach, w odniesieniu do całej powierzchni Polski, może być obarczone błędem.

Pestycydy

Ocena zawartości pestycydów chloroorganicznych i niechlorowanych oparta została tylko na wynikach wieloletnich badań monitoringu gleb rolnych prowadzony przez IUNG dla obszaru całej Polski. W szerokiej grupie tych substancji wykazano, że w większości gleb stężenie pestycydów może być wyższe niż dopuszczalna dla gruntów grupy I lub II. W przypadku takich substancji, jak

β -HCH i carbofuran, występowały przypadki przekroczenia dopuszczalnych zawartości nawet dla gruntów grupy IV. W wielu przypadkach zawartość pestycydów była na poziomie detekcji. W większości gleb nie należy spodziewać się przekroczenia dopuszczalnej zawartości, ponieważ pestycydy zawierają substancje, które ulegają stosunkowo szybkiej degradacji i wymywaniu ze środowiska glebowego. W przypadku stosowania dawek i ilości zabiegów zgodnych z wymaganiami agrotechnicznymi i tzw. dobrą praktyką rolniczą pestycydy nie powinny być kumulowane w glebie. Należy wnioskować, że zanieczyszczenie gleb tymi substancjami nie występuje lub jest punktowe.

Istnieje wiele danych na temat zawartości pestycydów na terenie Zakładów Chemicznych Organika-Azot w Jaworznie. Teren ten był przedmiotem badań naukowych, w tym projektu FOKS. Wykrywane tam poziomy pestycydów w fazie stałej, wodach podziemnych oraz powierzchniowych były wyjątkowo wysokie. Nie mogą być one porównywane z zawartościami dla gleb Polski, a traktowane wyłącznie jako miejscowe historyczne zanieczyszczenie terenu.

Pozostałe zanieczyszczenia

Wśród tej grupy substancji dostępne były dane, co do zawartości fenoli w glebach Polski. Wyniki pokazują, że może występować punktowe duże zanieczyszczenie fenolami. Należy podkreślić, że najwyższe poziomy fenoli są stwierdzane w wodach, podczas oceny zanieczyszczenia terenu wokół ZACHEMU.

Dla pozostałych związków z tej grupy substancji (tetrahydrofuran, pirydyna, tetrahydrotiofen, cykloheksan) nie znaleziono wyników badań dla gleb z obszaru Polski, do których można byłoby się odnieść.

7.2. Substancje powodujące ryzyko niewymienione na liście w załączniku nr 1 do rozporządzenia w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi

Pierwiastki promieniotwórcze

Średnia zawartość radu ^{226}Ra w glebie w Polsce wynosi 25,3 Bq/kg, natomiast zakres stężeń mieści się w granicach od 0,03 Bq/kg do 150,0 Bq/kg. Analiza map radiologicznych kraju wskazuje, że rozkład stężeń ^{226}Ra będącego radionuklidem pochodnym ^{238}U oraz ^{228}Ac , radionuklidu pochodnego ^{232}Th , wynika z budowy geologicznej kraju. Duże stężenia uranu i toru w warstwie powierzchniowej gleby występują na południu, na terenie Karpat i Sudetów.

W Polsce, w latach 1998-2010, średnie stężenie cezu w powierzchniowej warstwie gleby spadało, dla ^{137}Cs od 4,7 kBq/m² do 1,93 kBq/m², a dla ^{134}Cs od 0,99 kBq/m² do poniżej granicy oznaczalności. Zmiany stężenia cezu spowodowane są rozpadem promieniotwórczym tego izotopu (T1/2 \cong 30 lat) oraz wymywaniem cezu w głębsze warstwy gleby. Punktowo, ogólna zawartość cezu może być dużo większa od podanych w Atlasie Radiologicznym Polski.

Zawartość uranu w większości gleb Polski mieści się w niewielkim przedziale, od 0,1 mg/kg do 2,33 mg/kg. Należy się jednak liczyć z punktowymi większymi poziomami uranu w glebach, szczególnie na obszarze Karkonoszy. Zawartość pozostałych radionuklidów, podobnie jak wyżej opisanych, mieści się w szerokich granicach od 0,1 kBq/m² do 224 kBq/m² dla ^{222}Rn i od 1,4 kBq/m² do 19,3 kBq/m² dla ^{232}Th . To zróżnicowanie wynika przede wszystkim z podłoża geologicznego.

Tor, jako pierwiastek promieniotwórczy nie ma trwałego izotopu. Jego najtrwalszy i praktycznie jedyny izotop naturalny to ^{232}Th o czasie połowicznego rozpadu ok. 14 mld lat. Ulega on

rozpadowi do ^{228}Ra , dając początek tzw. szeregowi torowemu rozpadów promieniotwórczych. Ze względu na powolny rozpad, radioaktywność produktów wykorzystujących oczyszczony tor jest znikoma.

Tylko jedna dostępna publikacja na temat zawartości polonu ^{210}Po w glebie. W Polsce przedstawia rozmieszczenie zawartości tego radionuklidu wokół składowiska fosfogipsów. Można sądzić, że nie jest to pierwiastek powszechnie zanieczyszczający glebę.

Azbest

Wyjątkowo skąpa bibliografia na temat azbestu w glebach ogranicza możliwość realnej oceny jego zawartości w glebach. Opublikowano wyniki tylko z rejonów polskich zakładów płyt cementowo-azbestowych. Zawartość azbestu w powierzchniowych warstwach gleby wynosiła nawet 5000 mg/kg. Należy wnioskować, że w takich miejscach bardzo często będzie występowało lokalne zanieczyszczenie azbestem w glebie. Częstym problemem w skali kraju jest nielegalne składowanie azbestu w miejscach przypadkowych, wyrobiskach pogórnictwa, a także jego wykorzystywanie do utwardzania terenu, szczególnie w miejscowościach związanych z produkcją płyt cementowo-azbestowych. Odróżnienie zanieczyszczenia powstającego przykładowo podczas demontażu płyt z elewacji od wprowadzenia do gleby odpadów nie powinno nastęrczać trudności analitycznych.

Aniony

Większość opracowań traktuje o obecności anionów w środowisku wodnym, ze względu na ograniczone ich wychwytywanie przez kompleks sorpcyjny gleby. W zależności od warunków filtracji, drenażu wody, związki te są wymywane z profilu glebowego do wód gruntowych lub powierzchniowych. Związki o charakterze anionów zwykle nie są opisywane, jako substancje powodujące ryzyko a jedyne punktowe nagromadzenie substancji, z których mogą być wymywane do gleby, co może stworzyć lokalnie wystąpienie zanieczyszczenia. Na przykład składowiska nawozów mineralnych czy miejsca eksploatacji siarki. Szczególnie gleby w pobliżu miejsc wydobywania siarki charakteryzują się dużą zawartością siarki ogółem i siarki siarczanowej.

Zawartość siarki siarczanowej jest bardzo zróżnicowana. Głównym źródłem siarki są opady atmosferyczne i nawożenie mineralne. Zawartość siarki w glebach gruntów rolnych waha się od 1,6 mg/kg do 172,5 mg/kg. Siarka jest silnie związana z glebową materią organiczną, stąd w ektohumosowych poziomach gleb leśnych jej zawartość bywa większa niż w glebach ornyczych (10,2-280 mg/kg). Szczególnie dużo siarki jest nagromadzone w glebach antropogenicznych, na miejscach wokół składowisk tego surowca do 1213 mg/kg.

Dostępne dane o zawartości fosforanów w glebach użytkowanych rolniczo nie przekraczały zawartości wyznaczonych progów dla wszystkich grup gruntów I-IV. Skłania to do uznania, że na tym poziomie zawartości fosforanów w glebie nie stanowią substancji powodującej ryzyko. W glebach objętych monitoringiem IUNG zawartość fosforanów mieści się w zakresie od 0,07 mg/kg do 156 mg/kg. Zawartość fosforanów w glebie, jest warunkowana przez procesy rozpuszczania i strącania oraz adsorpcji i desorpcji.

Bardzo skromna jest literatura na temat zawartości fluorków. W jedynym dostępnym źródle wykazano duży zakres w zawartości tych jonów. Maksymalna ich zawartość wyraźnie przekracza proponowane wartości graniczne dla wszystkich grup gruntów. Dlatego można uznać, że aniony fluoru mogą być źródłem punktowego zanieczyszczenia gleb.

Według monitoringu gleb gruntów rolnych azotany nie są substancją powodującą zanieczyszczenie.

W Polsce w zależności od sposobu użytkowania i wielkości nawożenia, gleby charakteryzują się dużym zróżnicowaniem zawartością azotanów, od 1,0 mg/kg do 110,6 mg/kg. Azot w glebie jest składnikiem bardzo ruchliwym, ulega szeregowi przemian. Procesy amonifikacji i nityfikacji pozwalają na przekształcenie nieprzyswajalnych dla roślin związków azotowych łatwo dostępne jony amonowe i azotanowe(V). Jeżeli jony amonowe nie ulegną sorpcji do kompleksu glebowego a jony azotanowe(V) nie zostaną pobrane przez rośliny, to łatwo ulegają wymyciu z profilu glebowego.

W dostępnej literaturze w ogóle brak jest danych o zawartości azotanów w glebach Polski, dlatego nie uwzględniono tej grupy związków azotu, jako substancji powodującej ryzyko dla zdrowia lub środowiska.

Kationy

Analiza zawartości glinu wymiennego w glebach uprawnych wskazuje, że jego zawartość jest waha się w szerokim przedziale od śladowych ilości w glebach alkalicznych do nawet 20 % w poziomach genetycznych glebach bielicoziemnych. Z analizy dostępnych raportów monitoringu gleb rolnych IUNG wynika, że należy się liczyć z występowaniem podwyższonej zawartości kationów glinu, szczególnie na kwaśnych i bardzo kwaśnych glebach lekkich.

Tal jest kationem stosunkowo rzadko analizowanym, a jego zawartość w glebach Polski podaje się na poziomie 0,01 do 2,8 mg/kg.

Zawartość kationów żelaza jest bardzo zróżnicowana, od 56,05 mg/kg do 34000 mg/kg w zależności od materiału macierzystego gleby, a w obrębie profilu zróżnicowanie żelaza w poziomach genetycznych jest efektem migracji związków żelaza w głąb profilu w wyniku takich procesów jak bielcowanie lub płowienie. Przyjmuje się że w glebach brunatnoziemnych kationy żelaza uwolnione w wyniku przemian minerałów, będą tworzyły mniej lub bardziej trwałe związki kompleksowe ze związkami próchnicznymi i minerałami ilastymi.

Podobnie jak kationy żelaza, również kation manganu nie stanowi zagrożenia dla zdrowia. W zdecydowanej większości gleb jego zawartość waha się od 1 do 9200 mg/kg. Należy przypuszczać, że zagrożenie manganem nie występuje lub jest punktowe.

Podwyższonej koncentracji kationów glinu, żelaza i manganu można się spodziewać w glebach okresowo nadmiernie uwilgotnionych szczególnie w glebach o miększych poziomach próchnicznych lub organicznych (głębokich).

Srebro w glebie występuje najczęściej w powiązaniu z siarczkami Fe, Pb i Mn. Jest ono sorbowane przez substancję organiczną gleb, co w znacznym stopniu ogranicza jego mobilność. Przeciętna zawartość srebra w glebach wynosi około 1,0 mg/kg, przy wartościach 2-5 mg/kg dla glebach o dużej zawartości substancji organicznej. Zwiększone ilości srebra występują w glebach obszarów przemysłowych, w pobliżu hut miedzi jego zawartość maksymalna wynosiła 16 mg/kg.

Zawartość kationów potasu w glebach jest bardzo zróżnicowana (78 - 68250 mg/kg). Pochodzi on z naturalnych minerałów głównie z grupy skaleni, wtórnych glinokrzemianów lub sylwinu, a ponadto jest makroskładnikiem nawozów mineralnych. Należy do kationów sorbowanych w kompleksie sorpcyjnym gleby i dlatego w zależności od zdolności sorpcyjnych gleby jego zawartość może bardzo zróżnicowana. Zwykle poziomy próchniczne mają mniejszą zawartość potasu niż poziomy wietrzeniowe. Ze względu na powszechność występowania potasu w glebach mineralnych i ze względu na ważną rolę w procesach fizjologicznych roślin i zwierząt, nie stanowi on potencjalnego zanieczyszczenia w glebach.

Zawartość kationów antymonu opisana w dostępnym piśmiennictwie. W poziomach powierzchniowych gleb uprawnych, niezależnie od typu, rodzaju i gatunku gleby zawartość antymonu była mniejsza lub równa od 4 mg/kg. Można wnioskować, że zanieczyszczenie antymonem jest niewielkie lub nie występuje.

Tlenki metali

Tlenki żelaza, tlenki krzemu, glinu są powszechnie występującymi w glebach mineralnych składnikami, powstałymi na drodze przemian głównych minerałów skałotwórczych, pierwotnych i wtórnych krzemianów lub glinokrzemianów, a także getytu, limonitu i innych. Zawartość wymienionych grup tlenków jest bardzo zróżnicowana, od ułamków do kilkunastu procent, w zależności od skały macierzystej lub materiału macierzystego gleby, głównie skał osadowych pochodzenia polodowcowego lub skał magmowych. Tlenki żelaza, glinu lub krzemu mogą występować w postaci krystalicznej bądź amorficznej, o różnej rozpuszczalności. Tlenki te biorą udział w procesach pedogenicznych bielicowania, brunatnienia płowienia i glejowym, oraz są substratem dla procesów fizjologicznych roślin. W większości gleb na terenie Polski ich zawartość lub wzbogacenie w poziomach genetycznych wynika z naturalnych procesów przemian minerałów i materii organicznej. Większą część Polski pokrywają utwory osadowe, polodowcowe z dużym udziałem krzemianów i glinokrzemianów. Dlatego spośród wszystkich tlenków metali, zawartość tlenku krzemu jest największa (500000-90000 mg/kg), a tlenku glinu dużo wyższa niż tlenku żelaza.

Praktycznie brak jest takich opracowań, w których tlenek wapnia opisywany byłby, jako substancja zanieczyszczająca. W rolnictwie powszechnie stosowany jest do wapnowania gleb ciężkich i średnich. Jednak zrównoważone dawkowanie i wykorzystanie przez rośliny, nie powoduje wystąpienia ryzyka i toksyczności dla środowiska przyrodniczego.

Chlorek sodu

Chlorek sodu i chlorek potasu to substancje, które w większości nieuznawane są, jako powodujące ryzyko. Są to substancje, które w środowisku glebowym ulegają szybko dysocjacji i charakteryzują się bardzo dużą rozpuszczalnością. W zależności od możliwości filtracyjnych gleby (współczynnika przewodnictwa wodnego w strefie nasyconej), wynikających ze składu granulometrycznego, są łatwo wmywane do wód powierzchniowych lub gruntowych. Z tego powodu szczególnie trudne jest określenie zawartości chlorków sodu czy chlorku wapnia w glebach lekkich, piaszczystych. Zbyt duża zawartość chlorków łatwo rozpuszczalnych może prowadzić do wzrostu przewodności elektrycznej E_c , parametru wykorzystywanego do oceny zasolenia gleb. W związku z tym, o ile trudno jest określić zawartość chlorku potasu lub chlorku sodu w glebie, to miarą zanieczyszczenia mogłoby być oznaczenie parametru E_c .

Amonowe i nitrowe pochodne benzenu i toluenu

Zawartości wszystkich nitrowych pochodnych benzenu oznaczano w próbkach pobranych z warstwy powierzchniowej gleb, na terenach wokół dawnych zakładów ZACHEM w Bydgoszczy. Stwierdzono, że stężenie tych substancji we wszystkich glebach było tak małe, że praktycznie poniżej granicy oznaczalności metody analitycznej. Jedno z doniesień konferencyjnych wskazuje na obecność w glebach znacznych zawartości 2,4,6-trinitrotoluenu (TNT) i dinitrotoluenu (DNT) w pobliżu zakładów produkujących materiały wybuchowe (Krupski Młyn, Bieruń, Bydgoszcz, Sarzyna). Nie podano tam jednak konkretnych zawartości w gruntach w Polsce. Jedną z istotniejszych informacji zawartych w tym doniesieniu odnosi się do toksyczności gleb zawierających nitrowe pochodne toluenu dla roślin (*Lepidium sativum*, *Festucea rubra*) i zwierząt (*Eisenia fetida*). Natomiast ocena aktywności enzymatycznej gleby wykazała wysoką podatność związków na biodegradację pod wpływem mikroorganizmów występujących w tych glebach

(Moraczewska-Majkut i Malina, 2004). Należy w związku z tym wyraźnie rozdzielić miejsca deponowania odpadów od zanieczyszczonych gleb, a przede wszystkim od zanieczyszczenia wód podziemnych, które stanowią niewątpliwym problem na terenach objętych oddziaływaniem wspomnianych zakładów.

WWA

Zawartość pirenu w glebach użytków rolnych, w większości przypadków występuje w zakresie pomiędzy 0,001 a 0,002 mg/kg. Jednak punktowo występują bardzo wysokie zawartości pirenu, co może wskazywać na lokalne zanieczyszczanie środowiska.

Na temat pozostałych substancji z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych takich jak fenantren lub fluorantren nie znaleziono źródeł informacji o ich zawartości w glebach obszaru Polski.

PFAS

Podobnie w polskiej literaturze przedmiotu brak informacji o zawartości tych substancji zaliczanych do grupy PFAS w glebach.

8. Przegląd dopuszczalnych zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie na zdrowie ludzi i stan środowiska w prawodawstwie wybranych krajów Unii Europejskiej

W tabelach 4.1 i 4.2 załącznika 4 do niniejszego opracowania przedstawiono porównanie dopuszczalnych zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie obowiązujących w sześciu krajach Europy: Holandii, Czechach, Niemczech, Litwie, Włoszech i Wielkiej Brytanii. Poniżej przedstawiono omówienie systemów prawnych oraz zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie w prawodawstwie UE. Tabela 4.1 odnosi się do substancji zamieszczonych na liście w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ, natomiast tabela 4.2 omawia substancje powodujące ryzyko niewymienione na tej liście.

8.1. Holandia

W Europie krajem najczęściej wykorzystywanym do porównań nie tylko pod względem dopuszczalnych zawartości w glebie, ale także podejścia do wartości remediacyjnych, czy generalnie systemu ochrony powierzchni ziemi powiązanego z ochroną wód gruntowych jest Holandia. Stworzono tam tzw. Listę Holenderską, która jest stale udoskonalana. Liczby w nawiasie oznaczają nowelizację z 2013 roku.

Podejście prezentowane na Liście Holenderskiej odnosi się do dwóch rodzajów terenów: terenów zamieszkałych przez ludzi i terenów przemysłowych. Jednocześnie zawartość zanieczyszczeń ustalona dla terenów mieszkaniowych odpowiada wartości screeningowej, docelowej, natomiast dla terenów przemysłowych przeważnie pokrywa się z wartością interwencyjną. Zasadniczą różnicą jest brak zróżnicowania wartości z uwagi na głębokość występowania zanieczyszczenia.

Analiza wartości podanych na tych listach doprowadziła do wniosku, że wartości zaproponowane w Rozporządzeniu OZPZ są bardziej zbliżone do wartości zaproponowanych przez Listę Holenderską. Porównanie to przeprowadzono wyłącznie dla głębokości 0-0,25 m ppt.

Dopuszczalne zawartości metali i metaloidu dla terenów mieszkaniowych, za wyjątkiem arsenu, są w Polsce wyższe niż wartości docelowe w Holandii. W większości poziomy interwencyjne są zbliżone dla gruntów grupy II, podgrupy, II-2, II-3 oraz grupy III, jak to ma miejsce w przypadku baru, chromu, cynku, kadmu, miedzi, niklu. Wartości docelowe dla terenów przemysłowych

zbliżone do obowiązujących w Polsce dotyczą na Liście Holenderskiej kobaltu i molibdenu. W odniesieniu do ołowiu wartość interwencyjna jest wyższa niż dla grupy III, ale niższa niż dla grupy IV. Dopuszczalne zawartości rtęci we wszystkich grupach gruntów w Polsce są znacząco wyższe od ustalonych w Holandii. Na Liście Holenderskiej z 2000 roku nie znajduje się cyna, która została dopisana w 2006 roku. W tabeli nr 4.1 załącznika nr 2 pod wartością docelową zapisano jej zawartość w glebach dla terenów mieszkaniowych, a pod wartością interwencyjną dla terenów przemysłowych. Podane zawartości cyny wielkości są znacznie wyższe od zaproponowanych w obowiązującym w Rozporządzeniu OZPZ (20 vs. 180 mg/kg oraz 300 vs 900 mg/kg).

Znaczące różnice można zaobserwować w podejściu do zanieczyszczeń nieorganicznych. O ile poziomy cyjanków wolnych są na identycznym poziomie, to na Liście Holenderskiej rozróżnia się zawartości cyjanków kompleksowych zależne od pH. Graniczną wartością odczynu jest pH=5, poniżej tej wartości poziomy cyjanków kompleksowych dla wartości interwencyjnej są znacznie wyższe niż dla pH powyżej 5 (650 vs 50 mg/kg).

Na Liście Holenderskiej nie wyróżnia się kategorii substancji odpowiadającej wyodrębnionym w Rozporządzeniu OZPZ sumie węglowodorów C6-C12, składników frakcji benzyn oraz sumie węglowodorów C12-C35, składników frakcji oleju.

Poziomy węglowodorów aromatycznych na Liście Holenderskiej posiadają z reguły odmienne wartości od ustalonych w Rozporządzeniu OZPZ. Zawartość dopuszczalna benzenu i toluenu na terenach mieszkaniowych jest dziesięciokrotnie niższa, etylobenzenu trzydziestosześcioletnie niższa, ksylenów na takim samym poziomie, a styrenów trzykrotnie wyższa. Z kolei wartość interwencyjna - znowelizowana, którą można porównać z zawartością dla IV grupy gruntów jest sto razy mniejsza dla benzenu, pięć razy mniejsza dla ksylenów, trzy razy niższa dla toluenu i zbliżona dla etylobenzenu i styrenu. Należy zauważyć, że wielkości te są zróżnicowane i odzwierciedlają informacje o toksyczności tych węglowodorów w przeciwieństwie do wartości w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ, w którym dla każdego związku wartości są takie same.

Zupełnie odmienne podejście stosuje się w Holandii do WWA. Podczas oceny zagrożenia dla powierzchni ziemi ocenia się sumę 10 WWA: naftalenu, antracenu, fenantrenu, fluorantenu, benzo(a)antracenu, chryzenu, benzo(a)pirenu, benzo(ghi)perylenu, benzo(k)fluorantenu, indeno(1,2,3-c.d)pirenu. Ustalona zawartość dopuszczalna w glebie wynosząca 1 mg/kg podana w tabeli nr 4.1 w załączniku nr 2 do opracowania została podniesiona w roku 2006 do poziomu 6,8 mg/kg s.m. gleby.

W Rozporządzeniu OZPZ dla chlorowanych węglowodorów alifatycznych ustalono takie same wartości dla wszystkich grup gruntów. Dla grupy I są one niższe niż określone wartości docelowe na Liście Holenderskiej odpowiadające terenom mieszkaniowym. Podobnie dla grupy IV są znacznie niższe (dwu- lub trzykrotnie) niż poziom interwencyjny, za wyjątkiem tetrachlorometanu, którego wartość interwencyjna jest pięciokrotnie niższa niż zawartość dopuszczalna dla terenów przemysłowych w Rozporządzeniu OZPZ.

Dla kolejnej grupy substancji wydzielonej w Rozporządzeniu OZPZ obejmującej chlorobenzeny pojedyncze na Liście Holenderskiej z 2000 r. nie podano wartości docelowych, czy interwencyjnych w glebie. Podobnie jak dla WWA, ustalono jedynie wartości dla sumy chlorobenzenów. Z porównania tych wielkości z przypisanymi dla poszczególnych chlorobenzenów na liście w pkt. 1 załącznika nr 1 do Rozporządzeniu OZPZ wynika, że suma poszczególnych chlorobenzenów dawałaby wyższą wartość niż dopuszczalna według Listy

Holenderskiej. Wartość docelowa odpowiada poziomowi trzech dowolnych chlorobenzenów z listy, a interwencyjna sumie dwóch chlorobenzenów. Uwagę zwracają poziomy podane dla poszczególnych związków tri-, tetra-, pentachlorobenzenów (bez podania konkretnej nazwy) oraz heksachlorobenzenu, a zwłaszcza wartości z 2013 roku, gdyż w kolejnych nowelizacjach listy Holenderskiej ulegają one podwyższeniu. Z reguły poziomy interwencyjne są znacznie niższe niż wartości dla gruntów grupy IV w Rozporządzeniu OZPZ, za wyjątkiem monochlorobenzenu (taki sam poziom) i 1,2-dichlorobenzenu (poziom wyższy).

Podobne podejście na Liście Holenderskiej z 2000 roku odnosi się do chlorofenoli pojedynczych, dla których nie podano wartości docelowych, czy interwencyjnych w glebie, a ustalono wartości wyłącznie dla sumy związków. W 2006 roku do Listy Holenderskiej dopisano wartości dla tri- i tetrachlorofenoli (bez podania konkretnej nazwy) oraz pentachlorofenolu. W przeciwieństwie do zawartości dopuszczalnych dla tych związków określonych w Rozporządzeniu OZPZ są one wyższe lub znacznie wyższe (tetra- i pentachlorofenol) dla terenów mieszkaniowych oraz uprzemysłowionych (nawet 20-krotnie wyższe).

W 2000 roku na Liście Holenderskiej dla chloronaftalenu znajdowała się wyłącznie wartość interwencyjna dla gleb, w 2006 roku dodano wartość dla terenów mieszkaniowych. Zawartość z Listy Holenderskiej dla terenów mieszkaniowych jest o rząd wielkości niższa niż ustalona w Rozporządzeniu OZPZ, natomiast poziom interwencyjny jest 23-razy wyższy od zawartości dopuszczalnej dla gruntów grupy IV.

Dopuszczalna zawartość PCB na terenach mieszkaniowych w Holandii i w Polsce jest taka sama. W porównaniu do wartości zamieszczonych dla PCB w 2000 roku na Liście Holenderskiej dla gleb, zmieniono wartość interwencyjną (dla terenów przemysłowych), którą wynosi 1 mg/kg gleby. Analogiczna wartość w Rozporządzeniu OZPZ, wynosi 2 mg/kg i jest w związku z tym dwukrotnie wyższa od obowiązującej zawartości na Liście Holenderskiej.

Wykaz środków ochrony roślin zalecany do oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi na Liście Holenderskiej zawiera nawet więcej pestycydów niż lista tych związków w Rozporządzeniu OZPZ. W zestawieniu w tabeli nr 4.1 w załączniku nr 2 dodano poziomy interwencyjne dla poszczególnych DDT, DDE i DDD, które określono w 2013 r. Zawartości określone w pkt 1 załącznika nr 1 do Rozporządzenia OZPZ w porównaniu do wartości docelowych podanych na Liście Holenderskiej w 2000 roku są niższe lub takie same (dieldryna i α -HCH). Natomiast wartości na terenach przemysłowych są o wiele bardziej restrykcyjne od wartości interwencyjnych.

Po analizie dopuszczalnych zawartości pestycydów niechlorowanych: można stwierdzić, że ich wartości w Rozporządzeniu OZPZ dla gruntów grupy I są wyższe niż wartość docelowa dla gleb (tereny mieszkaniowe), czy interwencyjna (tereny przemysłowe) na Liście Holenderskiej, za wyjątkiem carbofuranu. Szczególną uwagę zwraca bardzo wysoka wartość interwencyjna dla manebu ustalona na poziomie wynoszącym aż 35 mg/kg.

W przypadku kategorii „pozostałe zanieczyszczenia” poziomy docelowe na liście Holenderskiej i dopuszczalne poziomy zanieczyszczeń dla I i II grupy gruntów w Rozporządzeniu OZPZ są zbliżone. Analiza wartości interwencyjnych wskazuje, że uległy one znacznej modyfikacji w 2013 roku, a poziomy dla kilku substancji uległy nawet zmniejszeniu: tetrahydrofotofenu i fenolu. W związku z tym dla wszystkich związków w tej grupie, poza niektórymi ftalanami, poziomy interwencyjne dla gleb są niższe od wartości dopuszczalnych dla gruntów grupy IV podanej w Rozporządzeniu OZPZ.

Akty prawne w sprawie zanieczyszczenia powierzchni ziemi zawierające Listę Holenderską: Circulaire bodemsanering per 7 april 2009 (Nr. 67), Circulaire bodemsanering per 1 juli 2013 (Nr. 16675) nie zawierają wielu substancji powodujących ryzyko, które były przedmiotem analizy w ramach niniejszej ekspertyzy, co oznaczono w tabeli 4.2 załącznika 4 poprzez wpis „nie ustalono”. Poniżej omówiono wyłącznie te substancje, które zostały zamieszczone na liście Holenderskiej.

W podrozdziale 6.3.2 opisano sposób ustalenia zawartości w glebie azbestu, którego poziomy dopuszczalne i interwencyjne znalazły się na liście w tej samej wysokości 100 mg/kg gleby.

Spośród analizowanych anionów na listę wpisano tylko fluorki, dla których wyznaczono wyłącznie wartość docelową.

Dla talu i antymonu określono zarówno wartości docelowe, jak i interwencyjne. W odniesieniu do srebra wyznaczono jedynie poziom interwencyjny.

Na Listę Holenderską trafiły także PFAS, w stosunku do których wyznaczono wartości docelowe.

System ochrony powierzchni ziemi w Holandii jest ściśle powiązany z ochroną wód podziemnych, dla których wartości zostały podane wraz z zawartościami dopuszczalnymi w glebie, czy szeroko rozumianym gruncie.

8.2. Czechy

Sposób wyznaczenia dopuszczalnych zawartości w glebie w Czechach opiera się o metody oceny ryzyka zdrowotnego podane w rozporządzeniu zawierającym zarówno metody, jak i wyznaczone zawartości (Metodický pokyn Indikátory znečištění, Ročník XIV – Leden 2014 – Částka 1, str. 106). Rozporządzenie to nie podaje jednak żadnych szczegółowych rozwiązań metodycznych. W całości odwołuje się do metod US EPA dostępnych na stronach internetowych. Obowiązujące wartości dopuszczalne w Czechach zostały wyznaczone dla dwóch grup gruntów: terenów przemysłowych i innych obszarów. Jako wartości decyzyjne przyjęto $HQ=1$ i $CR=10^{-6}$. Z zapisów rozporządzenia nie wynikają żadne szczegółowe regulacje związane z parametrami narażenia. W sposobie oceny zanieczyszczenia ziemi nie różnicuje się także zawartości z uwagi na głębokość występowania zanieczyszczenia.

Wyznaczone wartości w większości są zbliżone lub nawet wyższe w porównaniu z ustalonymi w ramach niniejszej ekspertyzy dla terenów mieszkaniowych oraz przemysłowych. Dotyczy to zarówno substancji, które do tej pory były uwzględnione w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ, jak i niewymienionych substancji. Spośród substancji niewymienionych w załączniku nr 1 będących przedmiotem niniejszej ekspertyzy na liście w rozporządzeniu w Czechach znajdują się: fluorki, azotyny, żelazo, mangan, srebro, antymon, większość analizowanych amonowych i nitrowych pochodnych benzenu i toluenu (za wyjątkiem 5 z nich) oraz piren, fluoren i fluoranten.

Zwraca się uwagę, że wyznaczone poziomy dopuszczalne w glebach obydwu grup w Czechach znacznie odbiegają od innych krajów, które ustaliły zawartości dopuszczalne na wielokrotnie niższych poziomach. Jest to szczególnie widoczne w przypadku substancji o niskiej szkodliwości dla człowieka w wyniku na ich zawartość w glebie.

Podobnie jak w przypadku Holandii, wartościom dopuszczalnym w glebie towarzyszą zawartości w wodach podziemnych.

8.3. Niemcy

Niemiecki system prawny w zakresie ochrony powierzchni ziemi opiera się o rozwiązania federalne oraz przeznaczone dla poszczególnych landów. Na potrzeby niniejszego przeglądu analizowano Federalne rozporządzenie w sprawie ochrony gleby i terenów zanieczyszczonych (Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung – BbodSchV, Anhang 2, Fundstelle: BGBl. I 1999, 1575 - 1579).

Podobnie jak w przypadku Polski podziału grup gruntów dokonano na cztery kategorie: place zabaw, mieszkaniowe, rekreacyjne oraz przemysłowe i usługowe. Rozporządzenie to podaje także głębokości pobierania próbek do badania gleby, którą zamieszczono w tabeli 3.

Głębokości pobierania próbek nie są tak rozbudowane jak w Rozporządzeniu OZPZ. Wartości interpretacyjne nie są także uzależnione od różnych poziomów głębokości pobierania próbek.

Tabela 3. Głębokość pobierania próbek zorientowana na użytkowanie w badaniach gleby na człowieka i uprawy

Ścieżka narażenia	Użytkowanie	Głębokość pobierania próbek
Człowiek	Plac zabaw dla dzieci, strefa mieszkalna	0-10 cm ¹⁾ 10-35 cm ²⁾
	Park i obiekt rekreacyjny	0-10 cm ¹⁾
	Tereny przemysłowe i handlowe	0-10 cm ¹⁾
Uprawy	Rolnictwo, ogrody działkowe	0-30 cm ³⁾ 30-60 cm
	Łąki	0-10 cm ⁴⁾ 10-30 cm

1. Powierzchnia kontaktu przy wchłanianiu zanieczyszczeń drogą ustną i skórą, dodatkowo 0-2 cm, jeśli droga inhalacji ma znaczenie.
2. 0-35 cm: średnia grubość nałożonych warstw gleby; w tym samym czasie max. głębokość osiągalna dla dzieci.
3. Horyzont przetwarzania.
4. Główny obszar korzenia.

Zwraca uwagę wyjątkowo niewielka liczba substancji na liście zanieczyszczeń. Obejmuje ona tylko sześć metali, cyjanki, benzo(a)piren, sumę WWA, heksachlorobenzen, pentachlorofenol, PCB, DDT, β -HCH, fenol, oraz piren, fluoren i fluoranten.

Zawartości metali: arsenu, kadmu, niklu, ołowiu i rtęci w Niemczech są wyższe niż obowiązujące do tej pory w Polsce, a chromu takie same.

Poziomy cyjanków na terenach przeznaczonych na place zabaw i terenów mieszkaniowych są na takim poziomie jak w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ dla gruntów grupy III w przypadku cyjanków kompleksowych.

Zawartości benzo(a)pirenu są znacznie wyższe niż obecnie obowiązujące w Polsce, za wyjątkiem terenów przemysłowych. Należy dodatkowo zwrócić uwagę na zróżnicowanie poziomu dopuszczalnego w odniesieniu do sumy WWA zależnej od zawartości humusu.

W przypadku heksachlorobenzenu, pentachlorofenolu, PCB, DDT, β -HCH i fenolu dopuszczalne zawartości są znacznie wyższe niż określone dla wszystkich grup gruntów w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ.

Wyznaczone w ramach niniejszej ekspertyzy dopuszczalne zawartości dla pirenu, fluorenu i fluorantenu są bardzo podobne do podawanych w rozporządzeniu Federalnym w przypadku placów zabaw, terenów rekreacyjnych, a także przemysłowych i usługowych. Oszacowane w tej ekspertyzie wartości dla terenów mieszkaniowych są zbliżone do placów zabaw. Nie można ich jednak porównywać z wyjątkowo niskimi wielkościami tych WWA dla terenów mieszkaniowych w Niemczech.

Tak samo jak w przypadku Holandii i Czech, wraz z wartościami dopuszczalnymi w glebie ustalono zawartości w wodach podziemnych. Określono także dopuszczalne dodatkowe roczne ładunki zanieczyszczeń dla wszystkich dróg oddziaływania dla metali: ołowiu, kadmu, chromu, miedzi, niklu, rtęci i cynku i zostało zaprezentowane w g/ha x rok. To rozwiązanie przypomina ilości metali wprowadzanych z komunalnymi osadami ściekowymi w Rozporządzeniu w sprawie komunalnych osadów ściekowych.

8.4. Litwa

System oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi na Litwie zupełnie odbiega od omówionych poprzednio regulacji (Lietuvos Respublikos Sveikatos Apsaugos Ministro Įsakymas Dėl Lietuvos Higienos Normos Hn 60:2004 „Pavojingų Cheminių Medžiagų Didžiausios Leidžiamos Koncentracijos Dirvožemyje“ Patvirtinimo 2004 m. kovo 8 d. Nr. V-114). Wyróżnia go przede wszystkim wskazanie poziomów granicznych dla typów gleb: piachów i gleb piaszczystych, glin i gleb gliniastych oraz wskazanie maksymalnej dopuszczalnej zawartości. Poza tym dla większości zanieczyszczeń wyznaczono tylko wartości maksymalne, a nie dla poszczególnych typów gleb.

Najbardziej rygorystyczne wartości z rozporządzenia obowiązującego na Litwie powinny zatem w przybliżeniu korespondować z wielkościami ustalonymi dla gruntów grupy II, a także grupy I w Polsce. Z kolei maksymalne dopuszczalne zawartości powinny być zbieżne z wartościami dla gruntów grupy IV.

Maksymalne dopuszczalne zawartości metali podane w Rozporządzeniu Litewskim są dokładnie takie same jak zawartości dopuszczalne w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ dla następujących podgrup gruntów grupy II:

- II-1 – arsen, cyna i miedź,
- II-2 – cynk, kadm i kobalt,
- II-3 – bar.

Zawartości dopuszczalne w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ dla chromu, molibdenu, ołowiu i rtęci są znacznie wyższe dla każdej grupy gruntów od maksymalnych dopuszczalnych zawartości metali podane w Rozporządzeniu Litewskim.

Maksymalna dopuszczalna zawartość cyjanów w Rozporządzeniu Litewskim jest identyczna jak zawartości dopuszczalne w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ dla I i II grupy gruntów (przy pH <5).

Dla węglowodorów: benzyn i olejów, węglowodorów aromatycznych i WWA wyznaczono tylko maksymalne dopuszczalne zawartości. Dla produktów naftowych wydzielono tam inne frakcje niż w Polsce: C6-C28 i powyżej C28. Dla sumy węglowodorów o większej liczbie węgla maksymalna dopuszczalna zawartość jest równa wartości dla gruntów grupy II rozporządzenia OZPZ.

Natomiast dla węglowodorów C6-C28 zawartość maksymalna jest aż 30 razy wyższa od dopuszczalnej dla gruntów grupy I i II, lecz mniejsza od gruntów grupy III.

W odniesieniu do węglowodorów BTEX maksymalna dopuszczalna zawartość jest podobna do poziomów obowiązujących w Polsce na gruntach grupy I i II za wyjątkiem styrenu.

Maksymalne dopuszczalne zawartości dla WWA określono w Rozporządzeniu Litewskim dla 4 indywidualnych związków: naftalenu, antracenu, chryzenu i benzo(a)pirenu oraz ich sumy. Wartość maksymalna na Litwie dla benzo(a)pirenu jest taka sama jak dopuszczalna dla gruntów grupy I i II. Dla pozostałych WWA oraz ich sumy zawartości maksymalne są nieporównywalnie wyższe od obecnie obowiązujących w Rozporządzeniu OZPZ na gruntach grup I, II i III, lecz 4- lub nawet 10-krotnie niższe od wielkości ustalonej dla grupy IV.

Rozporządzenie Litewskie obejmuje maksymalne dopuszczalne zawartości pięciu alifatycznych węglowodorów chlorowanych: dichlorometanu, trichlorometanu, 1,2-dichloroetanu, trichloroetenu i tetrachloroetenu. Zawartości dichlorometanu, 1,2-dichloroetanu i trichloroetenu są 2,5 krotnie niższe, trichlorometanu 5-krotnie niższe, a tetrachloroetenu 10-krotnie niższe od obecnie ustalonych dla grupy IV gruntów w Rozporządzeniu OZPZ.

Maksymalną dopuszczalną zawartość chlorobenzenów pojedynczych ustalono w Rozporządzeniu Litewskim tylko dla heksachlorobenzenu, a wartość ta jest znacząco wyższa od poziomów wynikających z załącznika nr 1 do Rozporządzenia OZPZ dla gruntów grup I, II i III, a jednocześnie wielokrotnie niższa od gruntów grupy IV.

Podobnie dla chlorofenoli pojedynczych maksymalną dopuszczalną zawartość podano w Rozporządzeniu Litewskim jedynie dla PCB, a wartość ta jest identyczna jak dla gruntów grupy IV w Rozporządzeniu OZPZ.

Ze wszystkich pestycydów, na liście w Rozporządzeniu Litewskim maksymalną dopuszczalną zawartość wyznaczono dla pięciu pestycydów chloroorganicznych: DDT, aldryny, dieldryny, endryny i α -HCH, nie ustalono tej wartości dla związków niechlorowanych. Podane w Rozporządzeniu Litewskim maksymalne dopuszczalne zawartości są niewiele niższe od ustalonych w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ dla IV grupy gruntów.

W ostatniej kategorii „pozostałych zanieczyszczeń” w Rozporządzeniu Litewskim maksymalna dopuszczalna zawartość została określona tylko dla fenoli, a ich poziom jest 5 krotnie niższy od obecnie obowiązującego dla grupy IV gruntów zgodnie z Rozporządzeniem OZPZ.

W odniesieniu do innych substancji niewymienionych w załączniku nr 1, które były przedmiotem analizy w ramach tego opracowania na liście w Rozporządzeniu Litewskim zamieszczono: fluorki, azotyny (w przeliczeniu na NO), antymon, anilinę, nitrobenzen oraz piren i fenantren.

Rozporządzenie Litewskie jest jedynym analizowanym aktem prawnym, które określa zawartość uranu w glebach. Dotyczy to zarówno wartości maksymalnej, jak i poziomów w piachach i glebach piaszczystych oraz glinach i glebach gliniastych. Zwraca uwagę fakt, że wartość ta jest wyznaczona w mg/kg, podczas gdy z Prawa atomowego, a także dostępnego piśmiennictwa w tej materii wynika, że dla pierwiastków promieniotwórczych powinno się stosować jednostki adekwatne dla izotopów promieniotwórczych, zazwyczaj Bq/g lub kBq/kg.

Litwa jest również jedynym krajem z omawianych, w którym uregulowano także dopuszczalne zawartości chlorku potasu w glebach. Z uwagi na to, że jego zawartości są wysokie należy wnioskować o niskiej jego toksyczności dla gleb.

8.5. Włochy

We Włoszech wyznaczono wartości dopuszczalne dla dwóch sposobów użytkowania terenu: mieszkaniowego oraz przemysłowo-usługowego. Wartości zamieszczono w Dekrecie Ustawodawczym, Przepisy środowiskowe, Załącznik do części V (Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152 Norme in materia ambientale, Allegati alla parte V).

Zgodnie z zapisami ustawy, poziomy dopuszczalne we Włoszech zostały wyznaczone na podstawie wcześniejszej miejscowo specyficznej oceny ryzyka zdrowotnego i wyznaczenia poziomów remediacyjnych. Jak wspomniano przy opisie legislacji dla innych krajów nie ma zróżnicowania wartości z uwagi na głębokości pobieranych próbek gleb do analizy.

W przypadku kilku metali wartości dopuszczalne dla terenów przemysłowo-usługowych we wspomnianym Załączniku V są dokładnie takie same jak w załączniku do Rozporządzenia OZPZ. Ma to miejsce w przypadku: cyny, kadmu (także dla I grupy gruntów), miedzi i niklu. Generalnie należy stwierdzić, że różnice w zawartościach dla metali nie są bardzo duże, a największe dotyczą: arsenu, chromu i rtęci na terenach grupy IV, gdyż poziomy ustalone dla Włoch są znacznie niższe.

We Włoszech zawartość dopuszczalną wyznaczono tylko dla cyjanków wolnych, a ich poziom jest identyczny z obowiązującym w Polsce dla I i II grupy gruntów. Dla terenów przemysłowo-usługowych ustalona wartość jest 5-krotnie wyższa od zawartości dopuszczalnej dla IV grupy gruntów podanej w Rozporządzeniu OZPZ.

Dopuszczalną zawartość w glebie wyznaczono także dla sumy węglowodorów o liczbie węgla niższej niż C12 oraz wyższej niż C12. W obydwu wypadkach wartości ustalone w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ są niższe dla I grupy gruntów (dla C6-C12 nieznacznie), natomiast zawartości dla IV grupy gruntów są 2- lub 4-krotnie niższe.

Dopuszczalne zawartości dla BTEX na terenach mieszkaniowych są podobne w obydwu aktach prawnych. Natomiast na gruntach grupy IV wartość podana w Rozporządzeniu OZPZ jest dwukrotnie wyższa dla etylobenzenu, toluenu i ksylenów, a dla styrenu na poziomie porównywalnym do podanego dla terenów przemysłowo-usługowych we wspomnianym Załączniku V. Zupełnie inną zawartość od obowiązującej w Rozporządzeniu OZPZ dla IV grupy gruntów określono dla benzenu dla terenów przemysłowo-usługowych we Włoszech, gdzie jest ona 50-krotnie niższa.

Dość zbieżne zawartości dopuszczalne występują w obydwu aktach prawnych dla WWA zarówno dla terenów mieszkaniowych, jak i przemysłowych. Zasadnicza różnica dotyczy braku uwzględnienia na liście we Włoszech naftalenu i antracenu.

Porównywalne zawartości dopuszczalne wyznaczono w obydwu państwach dla węglowodorów alifatycznych chlorowanych i chlorobenzenu pojedynczych w odniesieniu do terenów mieszkaniowych i przemysłowych. Z reguły na terenach grupy I w Polsce (a tym samym II i III) zawartości dopuszczalne dla tych związków są o rząd wielkości niższe.

Bardziej restrykcyjne wartości wyznaczono w Polsce także dla chlorofenoli pojedynczych. Podobnie jak w przypadku poprzednio omawianych substancji dla terenów grupy I, II i III, zawartości dopuszczalne w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ są o rząd wielkości niższe niż we Włoszech. Natomiast dla terenów przemysłowych różnice wynoszą od 5 do 25 razy. Stosunkowo najmniejsze różnice w wartościach dopuszczalnych stwierdza się dla PCB, dla których zawartość jest 2,5-krotnie wyższa na terenach przemysłowo-usługowych i 3-krotnie

wyższa dla terenów mieszkaniowych w porównaniu z wartościami obowiązującymi w Rozporządzeniu OZPZ.

Podobnie jak w przypadku Litwy, również we Włoszech określono dopuszczalną zawartość dla pestycydów chloroorganicznych, natomiast nie ustalono jej dla związków niechlorowanych. Tak samo, jak w obecnie obowiązującym w Polsce rozporządzeniu, wyznaczono zawartość dla sumy DDT/DDE/DDD. Zawartości dopuszczalne dla terenów przemysłowo-usługowych są niewiele niższe od ustalonych w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ dla IV grupy gruntów (lub identyczne), za wyjątkiem γ -HCH, którego zawartość dopuszczalna w Polsce dla tej grupy gruntów jest 10-razy niższa. O rząd lub nawet dwa rzędy wielkości niższe zawartości określono w rozporządzeniu OZPZ dla gruntów grupy I.

Dla substancji należących do kategorii „pozostałych zanieczyszczeń” dopuszczalna zawartość została określona w stosunku do fenoli i ftalanów, których poziomy dla terenów przemysłowych są bardzo zbliżone do obecnie obowiązujący dla IV grupy gruntów na mocy Rozporządzenia OZPZ. Natomiast wartości wyznaczone dla terenów mieszkaniowych we Włoszech są podobne do wartości na terenach grupy III w Polsce.

Spośród substancji niewymienionych obecnie na liście w załączniku nr1 do Rozporządzenia OZPZ, które były przedmiotem rozważań niniejszej ekspertyzy we wspomnianym Załączniku V wyznaczono dopuszczalne zawartości dla: azbestu, fluorków, talu, antymonu, aniliny, toluidyny, nitrobenzenu, dinitrobenzenu oraz pirenu.

Włochy, podobnie jak Holandia i Czechy w Załączniku V do Przepisów środowiskowych posiadają określone progowe stężenia zanieczyszczeń w wodach podziemnych.

8.6. Wielka Brytania

Sposób podejścia do oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi w Wielkiej Brytanii jest najbardziej odmienny od przedstawionych poprzednio systemów prawnych. Głównym aktem prawnym jest Ustawa o ochronie środowiska z 1990 r., w której część 2A dotyczy zanieczyszczeń historycznych (Environmental Protection Act 1990, Part 2A c.43).

Nie istnieje jeden akt prawny w postaci rozporządzenia, czy innego odpowiednika, który zawiera dopuszczalne zawartości w glebie. Mogą się one ponadto różnić w poszczególnych krajach Zjednoczonego Królestwa. Okresowo są wydawane tzw. wytyczne z wartościami dla gleb (*Soil Guideline Values*), z których pochodzą zawartości wpisane do tabeli 4.1.

Nowe wytyczne ustawowe w Wielkiej Brytanii w sprawie oceny ryzyka zanieczyszczenia terenów oraz ich wpływu na zdrowie ludzi oraz środowisko wprowadzają cztery kategorie określenia ryzyka (C4SLs), gdzie kategoria nr 4 oznacza nieznaczące ryzyko, a kategoria nr 1 wysokie ryzyko. Tak jak i w Polsce w Wielkiej Brytanii dokonano rozdziału na 4 główne grupy terenów: mieszkaniowe, działkowe, usługowe oraz przestrzenie otwarte w tym parki. Związki powodujące ryzyko, dla których wyznaczono dopuszczalne zawartości w glebie to: arsen, kadm, chrom, ołów, benzen, benzo(a)piren, etylobenzen, toluen, ksyleny (o-ksylen, m-ksylen, p-ksylen), dioksyny (PCB). Ich wartości dopuszczalne zostały przedstawione w tabeli 5.1 w załączniku nr 5. Od roku 2015 SAGTA (*Soil and Groundwater Technology Association*) systematycznie opracowuje i określa wartości dla kolejnych związków. W planach tego stowarzyszenia są do określenia zawartości dopuszczalne w glebie dla następujących substancji: berylu, niklu, wanadu, cyjanków wolnych, cyjanków kompleksowych, naftalenu, cis-chloroetenu (chloreku winylu), 1,2-dichloroetenu, 1,2-dichloroetanu, trans-1,2-dichloroetenu, trichloroetenu, 1,1,1-trichloroetanu,

tetrachloroetenu, eteru metylo tert butylowego (MTBE), 1,2,3-trimetylobenzenu, 1,2,4-trimetylobenzenu oraz 1,3,5-trimetylobenzenu. Dla związków nie wymienionych powyżej, a także dla których nie opracowano jeszcze wartości dopuszczalnych, stosuje się ogólne kryteria i określa się zasadność ich wpływu po przeprowadzeniu 3 etapowej oceny ryzyka obejmującej:

- 1) ocenę wstępną;
- 2) ocenę ogólną ilościową;
- 3) szczegółowa ocenę ryzyka.

Analizując glebowe wartości wytyczne dla metali arsenu, kadmu, chromu, ołowiu oraz rtęci w większości przypadków różnice w grupach są nieznaczne. Natomiast dla chromu w grupie I oraz IV w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ obserwujemy 30-krotnie niższe dopuszczalne stężenia w stosunku do wartości w Wielkiej Brytanii, a kadmu w grupie III oraz IV wartości stężeń są kilkunastokrotnie niższe dla terenów Polski.

W przypadku benzenu dopuszczalne zawartości są zbliżone dla wszystkich grup gruntów w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ oprócz grupy III.

Jedynym reprezentantem WWA jest benzo(a)piren, którego różnice dla poszczególnych grup gruntów są 4-krotne dla grupy I, 27-krotne dla grupy II oraz 2-krotne dla grupy IV.

Największe różnice występują w odniesieniu do wartości dla etylobenzenu, toluenu, ksylenów oraz fenolu, których wartości dla grup I, II oraz IV różnią się o 2-4 rzędy wielkości od krajowych wartości. Dla toluenu dla grupy I w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ określono zawartość 0,1 mg/kg, a w Wielkiej Brytanii 610 mg/kg. Zauważalny jest również fakt, że różnice są najbardziej znaczące dla terenów mieszkalnych, maleją dla terenów rolniczych, a dla terenów przemysłowych (usługowych) różnice te są najmniejsze.

9. Ustalenie dopuszczalnej zawartości w glebie substancji powodujących ryzyko

W celu ustalenia dopuszczalnych zawartości w glebie substancji powodujących ryzyko przyjęto następujące kryteria:

1. wartość wskaźników ekologicznych określonych przez US EPA;
2. najniższy poziom remediacyjny wyznaczony w oparciu o ocenę ryzyka zdrowotnego dla substancji o działaniu toksycznym lub rakotwórczym;
3. porównanie z obecnie stwierdzanymi poziomami substancji powodujących ryzyko w glebie i ziemi na terenie Polski, ze szczególnym uwzględnieniem substancji naturalnie występujących w glebach (pochodzenia mineralnego);
4. porównanie z wartościami dopuszczalnymi wyznaczonymi dla innych krajów europejskich, ze szczególnym uwzględnieniem państw sąsiadujących z Polską;
5. porównanie z obecnie obowiązującymi zawartościami (dla substancji występujących w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ).

Dla każdej substancji punktem wyjścia było ustalenie poziomu wskaźnika ekologicznego US EPA. Zazwyczaj był to poziom screeningowy dla gleb lub dla roślin. Wartość tę przyjmowano za dopuszczalną dla gruntów grupy II. Jednocześnie nie dokonywano podziału wartości na poszczególne podgrupy II-1, II-2 i II-3 w obrębie grupy II.

Dla terenów, w których dominującym receptorem jest człowiek, czyli gruntów grupy I, III i IV przyjmowano za wyjściowe, decyzyjne poziomy ryzyka $HQ=1$ dla substancji o działaniu toksycznym, a dla substancji o działaniu rakotwórczym i mutagennym $CR=10^{-6}$. Jeżeli jakaś substancja wykazywała zarówno własności toksyczne, jak i rakotwórcze do ustalenia zawartości dopuszczalnej substancji powodującej ryzyko w glebie wybierano wartość niższą. Podobnie w przypadku substancji, dla których oszacowano ryzyko dla więcej niż jednej drogi narażenia, na potrzeby wyznaczenia dopuszczalnej zawartości brano pod uwagę tylko jedną najniższą wartość remediacyjną. Zgodnie z zapisami § 4 rozporządzenia OZPZ ostatecznie wyznaczone wartości powinny być niższe niż wielkości graniczne, stąd w każdym przypadku starano się tak dopasować wartości, aby spełniały ten warunek. Wzorując się na obecnie obowiązujących wartościach oraz zawartościach dopuszczalnych w innych krajach zaproponowane liczby zostały w miarę możliwości zaokrąglone. Zazwyczaj stosowano w tym momencie najprostsze metody matematyczne. Nie stosowano zaokrąglania w górę, gdyż nie zostałyby spełnione warunki wyznaczenia dopuszczalnej zawartości substancji przy wartości $HQ < 1$ dla substancji o działaniu toksycznym, a $CR < 10^{-6}$ dla substancji o działaniu rakotwórczym lub mutagennym.

W kolejnych podrozdziałach przedstawiono ustalone dopuszczalne zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie oddzielnie dla substancji wymienionych i niewymienionych w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ. Dla każdej substancji lub ich grupy wskazano także potrzebę zmiany dopuszczalnych zawartości w glebie i w ziemi dla substancji powodujących ryzyko znajdujących się na liście w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ. Na podstawie przedstawionych powyżej kryteriów zaproponowano ewentualne rozszerzenie załącznika nr 1 do rozporządzenia OZPZ o wybrane substancje, dla których wyznaczono dopuszczalne zawartości w glebie z wykorzystaniem oceny ryzyka zdrowotnego i ekologicznego.

9.1. Substancje powodujące ryzyko znajdujące się na liście w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ

W tabeli 5.1 zestawiono dopuszczalne zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie określone dla głębokości 0-0,25 m ppt wymienionych w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ z propozycjami zmiany dopuszczalnych zawartości wyznaczonymi na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego lub ekologicznego, których wartości weryfikowano w oparciu o przegląd zawartości substancji powodujących ryzyko stwierdzanych w glebach w Polsce, a także porównanie z wartościami ustalonymi w innych krajach Europy.

Arsen

Wartość wskaźnika ekologicznego dla roślin dla arsenu wynosi 37 mg/kg i odpowiada ona propozycji dla grup gruntów II. W odniesieniu do gruntów grup I, III i IV powinny zostać wprowadzone wielkości wynikające z oceny ryzyka zdrowotnego dla rakotwórczych właściwości tego pierwiastka, jednak z przeglądu piśmiennictwa wynika, że wówczas wiele gleb o jego naturalnej zawartości zostałoby uznanych za zanieczyszczoną. Wobec tego wprowadzono wielkości wynikające z wyznaczenia dopuszczalnej zawartości w oparciu o ocenę ryzyka zdrowotnego dla toksycznego działania arsenu dla gleb I i III grupy gruntów. Natomiast dla grupy IV wprowadzono wartość równą wielkości oszacowanej dla grupy III. Dla IV grupy gruntów można pozostawić zawartość arsenu w glebie na dotychczasowym poziomie.

Bar

Wskaźnik ekologiczny dla roślin dla baru wyznaczono na 500 mg/kg i tę wartość przyjęto dla gruntów grupy II. Z uwagi na to, że wyznaczone zawartości w glebie na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego są wyższe od dotychczas obowiązujących w rozporządzeniu OZPZ nie postuluje się zmian dla I, III i IV grupy gruntów. Brak konieczności podwyższania tych zawartości uzasadniają także zakresy stwierdzanych poziomów baru w glebach Polski.

Chrom

W niniejszej pracy skoncentrowano się na wyznaczeniu dopuszczalnej zawartości dla chromu sześciowartościowego, który do tej pory nie został wprowadzony na listę, a jest przedmiotem oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi w innych krajach.

Wielkość wskaźnika ekologicznego dla roślin w odniesieniu do chromu ustalono na poziomie 5 mg/kg i odpowiada on propozycji dla grup gruntów II. Dla gruntów grup I, III i IV powinny zostać wprowadzone wielkości wynikające z oceny ryzyka zdrowotnego dla rakotwórczych właściwości tego pierwiastka, jednak analiza dopuszczalnych zawartości w innych krajach wskazuje, że nie wprowadzono tam, aż tak restrykcyjnych wartości. Z tego powodu zaproponowano wartości wyznaczone na podstawie oceny ryzyka dla toksycznych właściwości chromu (VI).

Przegląd piśmiennictwa wskazuje na brak konieczności zmiany dopuszczalnej zawartości chromu ogólnego.

Cyna

Wskaźnik ekologiczny dla roślin dla cyny wyznaczono na 50 mg/kg i tę wartość można było przyjąć dla gruntów grupy II. Konieczności podwyższania tej zawartości nie uzasadniają także zakresy stwierdzanych poziomów cyny w glebach Polski, które sugerowałyby nawet ich obniżenie. Z uwagi na to, że wyznaczone zawartości w glebie na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego są wyższe od dotychczas obowiązujących w rozporządzeniu OZPZ nie przewiduje się zmian dla I, III i IV grupy gruntów.

Cynk

Wartość wskaźnika ekologicznego dla roślin dla cynku wynosi 50 mg/kg i odpowiada on propozycji dla grup gruntów II. Przeprowadzony przegląd literatury, a także badania własne autorów ekspertyzy wskazują na to, że wartości wielokrotnie wyższe m.in. na terenie Jury Krakowsko-Częstochowskiej wynikają z naturalnej zawartości cynku w glebie. W związku z tym postuluje się utrzymanie obecnie obowiązującej zawartości.

W przypadku gruntów grup I, III i IV powinny zostać wprowadzone wielkości wynikające z oceny ryzyka zdrowotnego dla tego pierwiastka, które podwyższałyby obecnie obowiązujące zawartości. Przeciwno podnoszeniu dopuszczalnej zawartości w skali całej Polski przemawia fakt, że wyższe poziomy cynku w glebie, które nie stanowią zanieczyszczenia stanowią występują lokalnie i nie są problemem ogólnokrajowym. Zmiana dopuszczalnej zawartości dla cynku mogłaby się wiązać z tym, że wiele terenów w miastach, czy na terenach przemysłowych, do tej pory uznawanych za zanieczyszczone przestałyby wymagać sporządzenia planu remediacji.

Z drugiej strony na tereny niezanieczyszczone mogłyby być wprowadzane grunty o znacznie wyższych zawartościach cynku, co prowadziłoby do ich zanieczyszczenia, a nawet mierzalnej szkody w środowisku, przy zachowaniu nadal dopuszczalnej zawartości w gruncie i bezpiecznej zawartości z punktu widzenia zdrowia ludzi. Trzecim aspektem sprawy jest brak konieczności przeprowadzania remediacji w przypadku stwierdzenia zanieczyszczenia i zmiany sposobu zagospodarowania gruntów, co jest możliwe do osiągnięcia w przypadku właściwego opracowania planu remediacji z uwzględnieniem znaczącego zagrożenia dla zdrowia ludzi lub

stanu środowiska wraz z analizą form mobilnych i bioprzyswajalnych. Z punktu widzenia ochrony powierzchni ziemi w skali całego kraju zasadne wydaje się pozostawienie dopuszczalnych zawartości na obecnym poziomie.

Kadm

Wielkość wskaźnika ekologicznego dla roślin w przypadku kadmu wynosi 29 mg/kg. Wartość ta byłaby zasadna w przypadku niektórych gleb rolniczych, jednak wiele gleb w Polsce wykazuje znacznie niższe poziomy kadmu. Z tego powodu zdecydowano o utrzymaniu obecnie obowiązującej wartości 3 mg/kg dla gruntów grupy II. Wyznaczone zawartości w glebie na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego są znacznie niższe od dotychczas obowiązujących w rozporządzeniu OZPZ. Stanowią one podstawę propozycji zmian dopuszczalnych zawartości w glebie dla I, III i IV grupy gruntów.

Kobalt

Wartość wskaźnika ekologicznego dla roślin dla kobaltu to 13 mg/kg, została ona zaproponowana jako dopuszczalna dla gleb grupy II. Jest to poziom, który w większości odpowiada zakresowi zawartości stwierdzanych w glebach na terenie Polski, co uzasadnia obniżenie obecnie obowiązujących poziomów dla grupy II. W oparciu o ocenę ryzyka zdrowotnego oszacowano zawartości w glebie dla I, III i IV grupy gruntów znacznie niższe od obowiązujących w rozporządzeniu OZPZ, które zaproponowano jako propozycję zmian dopuszczalnych zawartości w glebie.

Miedź

Wskaźnik ekologiczny dla roślin w odniesieniu do miedzi wyznaczono na 100 mg/kg i tę wartość przyjęto dla gruntów grupy II. Z przeglądu piśmiennictwa wynika, że maksymalne zawartości w glebach mogą być nawet wyższe niż wielkość wskaźnika ekologicznego, stąd w niektórych rejonach zawartość naturalna może być wadliwie interpretowana jako zanieczyszczenie gruntów rolniczych. Wyznaczone zawartości w glebie na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego są znacznie wyższe od dotychczas obowiązujących w rozporządzeniu OZPZ. Wobec tego nie proponuje się zmiany dopuszczalnej zawartości dla grupy gruntów I, III i IV.

Molibden

Wielkość wskaźnika ekologicznego dla roślin dla molibdenu ustalono na poziomie 2 mg/kg, co znalazło wyraz w propozycji dla grup gruntów II. Analiza zawartości w glebach Polski wskazuje, że stwierdzane poziomy, zwłaszcza dla gleb rolniczych są znacznie niższe od dotychczas obowiązujących zawartości dla tej grupy gruntów. Wyznaczone zawartości w glebie na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego są znacznie wyższe od dotychczas obowiązujących w rozporządzeniu OZPZ. Wobec tego nie proponuje się zmiany dopuszczalnej zawartości dla grupy gruntów I, III i IV.

Nikiel

Wartość wskaźnika ekologicznego dla roślin w przypadku niklu wynosi 30 mg/kg. Wielkość ta została zaproponowana jako dopuszczalna dla gleb grupy II. Jest to poziom, który w większości odpowiada zakresowi zawartości stwierdzanych w glebach na terenie Polski, co uzasadnia obniżenie obecnie obowiązujących poziomów dla grupy II. W oparciu o ocenę ryzyka zdrowotnego oszacowano zawartości w glebie dla I, III i IV grupy gruntów znacznie niższe od obowiązujących w rozporządzeniu OZPZ, które stanowią podstawę dopuszczalnych zawartości w glebie.

Ołów

Wskaźnik ekologiczny dla roślin dla ołowiu wynosi na 50 mg/kg, a wartość ta powinna być przyjęta dla gruntów grupy II. Z przeglądu piśmiennictwa oraz doświadczeń własnych autorów pracy wynika jednak, że poziomy ołowiu stwierdzone w glebach rolniczych są znacznie wyższe. Jest to przyczyną utrzymania dopuszczalnej zawartości w glebach II grupy na obecnym poziomie.

Dla gruntów grup I, III i IV zostały wprowadzone wielkości wynikające z oceny ryzyka zdrowotnego dla ołowiu. Zawartość dopuszczalna na terenach mieszkaniowych została dwukrotnie zmniejszona w porównaniu do obecnie obowiązującej, a na terenach grupy IV podwyższona do 1000 mg/kg. Przegląd piśmiennictwa i doświadczenia własne autorów wskazują na występowanie w glebach znacznie wyższych zawartości. Bez szczegółowych badań dotyczących zwłaszcza form biodostępnych i bioprzyswajalnych dla człowieka nie można wyrokować o braku znaczącego zagrożenia dla zdrowia ludzi lub stanu środowiska. Dotyczy to jednak opracowania planu remediacji w przypadku stwierdzenia zanieczyszczenia powierzchni ziemi, a nie wyznaczania dopuszczalnej zawartości tej substancji.

Rtęć

Wielkość wskaźnika ekologicznego dla roślin w odniesieniu do rtęci określono na 0,3 mg/kg. Tę wartość zaproponowano jako dopuszczalną dla II grupy gruntów. W glebach Polski stwierdzone są bardzo zróżnicowane poziomy. Ich ekstremalne wartości nawet dla gleb rolniczych są znacznie wyższe od dotychczas obowiązujących zawartości dla tej grupy gruntów. Wiele prac pokazuje jednak zasadność wprowadzenia wartości bardziej rygorystycznej. Uzasadniają to także wyznaczone dopuszczalne zawartości w glebie dla grupy gruntów I, III i IV z wykorzystaniem oceny ryzyka zdrowotnego. Są one znacznie niższe od dotychczas obowiązujących w rozporządzeniu OZPZ. Wobec tego postuluje się zmiany dopuszczalnej zawartości dla wszystkich grup gruntów.

Cyjanki

W przypadku cyjanków wykorzystywano poziom screeningowy dla gleb jako wartość odniesienia przy ustalaniu dopuszczalnej zawartości w glebach grupy II. Dla cyjanków wolnych wartość poziomu screeningowego dla gleb wynosi 1,3 mg/kg, a związków kompleksowych 5 mg/kg. W związku z niewielką różnicą pomiędzy wielkością wskaźnika ekologicznego dla cyjanków wolnych a obecnie obowiązującą zawartością dopuszczalną dla II grupy gruntów proponuje się utrzymanie obecnie obowiązującej wartości. Potwierdza to także przegląd piśmiennictwa, gdzie w pracach publikowanych dla terenów rolniczych nie stwierdza się obecności cyjanków. Wyznaczone zawartości w glebie dla grupy gruntów I, III i IV na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego są znacznie wyższe od dotychczas obowiązujących w rozporządzeniu OZPZ. Z tego powodu zmiany dopuszczalnych zawartości nie są proponowane.

Benzyny i oleje

W niniejszej ekspertyzie proponowano odejście od wskaźników sumarycznych zanieczyszczenia gleb węglowodorami frakcji C6-C12 oraz C12-C35 na rzecz podziału na bardziej szczegółową oceną wskazującą na obecność węglowodorów aromatycznych i alifatycznych frakcji lekkich, średnich i ciężkich. Ocena ta jednak nadal będzie obciążona niepewnością z uwagi na to, że jest to nadal są to wskaźniki sumaryczne obejmujące kilka związków.

Badania własne, niepublikowane głównego autora ekspertyzy pokazują, że w skład sumy frakcji węglowodorów C6-C12 wchodzi nie tylko wyszczególnione w rozporządzeniu węglowodory aromatyczne BTEX. Do sumy są wliczane także inne węglowodory aromatyczne o większej liczbie węgla (C8-C-10), a także węglowodory alifatyczne. W niektórych przypadkach udział węglowodorów alifatycznych w C6-C12 jest znacznie wyższy od aromatycznych. Wyjaśnienie

w rozporządzeniu OZPZ mówi o sumie wszystkich węglowodorów stanowiących frakcję benzyn: alifatycznych, naftenowych i aromatycznych zawierających w cząsteczce od 6 do 12 atomów węgla, z uwzględnieniem węglowodorów monoaromatycznych BTEX (benzenu, toluenu, etylobenzenu i ksylenów).

Podobnie w przypadku węglowodorów C12-C35, które obejmują m.in. WWA wymienione w innej części rozporządzenia, ale także węglowodory alifatyczne, których udział może być znaczący. Zgodnie z definicją w rozporządzeniu OZPZ jest to suma wszystkich węglowodorów stanowiących frakcję oleju: alifatycznych, naftalenowych i aromatycznych zawierających w cząsteczce od 12 do 35 atomów węgla i powyżej, z uwzględnieniem wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych WWA.

Dla tej grupy substancji US EPA nie wyznaczyła także wartości wskaźników ekologicznych. Oszacowane dopuszczalne zawartości w glebie na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego są niejednokrotnie wyższe od stężeń saturacyjnych (produktu wolnego w glebie).

Wyznaczone zawartości dopuszczalne są z reguły wysokie i przekraczają wartość stężenia saturacyjnego. Okazały się słabo przydatne do wyznaczenia dopuszczalnej zawartości poszczególnych frakcji w glebie. Mogą być jednak wykorzystywane do oceny znaczącego zagrożenia dla zdrowia ludzi lub stanu środowiska, pod warunkiem wykonania badań szczegółowych z podziałem na frakcje węglowodorów.

Wartości publikowane pokazują szerokie zawartości węglowodorów C6-C12 i C12-C35, zwłaszcza w glebach antropogenicznych. Podawane wartości nie mogą być jednak wyznacznikiem górnej granicy dopuszczalnej zawartości w gruncie.

Natomiast przegląd wartości w innych krajach europejskich dostarczył przekonujących dowodów na to, że co prawda w żadnym systemie nie dokonano podziału na poszczególne frakcje węglowodorów. Z reguły dopuszczalne zawartości są na znacznie niższym poziomie, za wyjątkiem Holandii. Prowadzi to do wniosku, że weryfikacja dopuszczalnej zawartości dla węglowodorów powinna prowadzić w kierunku zmniejszenia wartości dla dwóch głównych ogólnych wskaźników: sumy węglowodorów C6-C12, składników frakcji benzyn oraz sumy węglowodorów C12-C35, składników frakcji oleju. Badania frakcji węglowodorów powinny stanowić zalecenie w przypadku stwierdzenia zanieczyszczenia węglowodorami na etapie badań szczegółowych oraz opracowywania planu remediacji. Wykonanie takich badań pozwoli także lepiej dobrać odpowiednie technologie remediacji.

W związku z powyższym weryfikacji zawartości dopuszczalnej w glebie dokonano na podstawie legislacji innych krajów europejskich. Ustalone zawartości dopuszczalne na terenach mieszkaniowych pozostawiono na tym samym poziomie obniżając zawartości na pozostałych grupach gruntów. Prace własne głównego autora opracowania wskazują na to, że jeśli zanieczyszczenia węglowodorami występują to są na niebagatelnym poziomie. Nie ma natomiast powodu, aby ustawiać wartość graniczną na wysokim poziomie, gdyż wiele gleb na terenach rekreacyjnych lub przemysłowych nie zawiera zanieczyszczeń organicznych.

Węglowodory aromatyczne

Wartości poziomów screeningowych dla gleb wyznaczone dla BTEX+S są wyższe od obecnie obowiązujących zawartości dopuszczalnych w glebach grupy II. Z uwagi na to, że wartość dla benzenu jest zdecydowanie niższa od wartości dla pozostałych związków z tej grupy można było zaproponować niższą dopuszczalną zawartość niż dla innych węglowodorów. Publikowane wyniki pokazują jednak wyraźnie, że związki te nie są wykrywane na terenach rolniczych, a zawartość dopuszczalna mogłaby być nawet niższa. Porównywalnie niskie poziomy powinny

zostać ustalone dla terenów mieszkaniowych I grupy, stąd zrównanie ich wartości. Z tego powodu nie proponowano zmiany tych wartości.

Przy wyznaczaniu dopuszczalnej zawartości w miejscach bytowania człowieka na terenach grup I, III i IV można było sugerować się wartościami uzyskanymi w wyniku oceny ryzyka zdrowotnego. Zawartości uzyskane w ten sposób posłużyły do ustalenia dopuszczalnej zawartości dla benzenu i etylobenzenu dla IV grupy gruntów.

Nie ma powodu, aby na terenach rekreacyjnych dopuszczalna zawartość była wyższa niż na terenach wcześniej wymienianych grup. Jednak z uwagi na krótszy czas narażenia wartości te mogą być wyższe. W odniesieniu do III grupy gruntów dla benzenu i etylobenzenu przyjęto poziom 5 mg/kg, co stanowi wartość niewiele niższą niż ustalona w wyniku oceny ryzyka zdrowotnego dla benzenu dla IV grupy, jest to także wartość o połowę niższa od dotychczas obowiązującej. Natomiast w przypadku pozostałych węglowodorów: toluenu, ksylenów i styrenu bezpieczne dla zdrowia zawartości w glebie są znacznie wyższe. Nie postuluje się jednak zmiany dopuszczalnej zawartości w glebie tych substancji dla żadnej grupy gruntów.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

Zróżnicowanie wskaźników ekotoksykologicznych dla poszczególnych WWA opisano w podrozdziale 5.2. Spośród wskaźników dla WWA jedynie poziom screeningowy dla naftalenu jest na tyle niski, że mógłby służyć jako podstawa do zmiany dopuszczalnej zawartości dla gruntów grupy II. Wartość 0,0994 mg/kg jest na tyle zbliżona do obecnie obowiązującej 0,1 mg/kg dla tej grupy gruntów, że nie wymaga modyfikacji. Z kolei wskaźniki ekologiczne dla pozostałych WWA są bardzo wysokie. Poziomy wykrywane w glebach rolniczych są niskie, na co wskazuje przegląd piśmiennictwa, w tym wyniki monitoringu gleb ornych w Polsce. Jednak zakresy wykrywanych stężeń są znacznie wyższe od wartości dopuszczalnych dla wszystkich WWA poza naftalenem. Z uwagi na to, że wartość poziomu screeningowego dla gleb w przypadku benzo(a)pirenu wynosi 1,52 mg/kg zaproponowana wartość na poziomie 0,5 mg/kg pozwoli wykryć tereny rzeczywiście zanieczyszczone na gruntach grupy II, a jednocześnie zabezpieczy podstawowe funkcje gleby. Tę samą wartość zaproponowano dla dibenzo(a,h)antracenu na gruntach grupy II, dla pozostałych WWA przyjęto zawartość dopuszczalną równą 1 mg/kg.

Na podstawie wyników oceny ryzyka zdrowotnego wyznaczona dopuszczalna zawartość w glebie benzo(a)pirenu i dibenz(a,h)antracenu na terenach mieszkaniowych powinna wynosić 0,7 mg/kg. Wyznaczona zawartość byłaby jednak wyjątkowo liberalna w porównaniu do zawartości dopuszczalnych dla innych krajów. Może zostać podwyższona do 0,2 mg/kg lub pozostawiona na tym samym co do tej pory poziomie. Mogą natomiast zostać podwyższone zawartości dopuszczalne dla pozostałych WWA dla I grupy gruntów. Zwykle są one obecne w większych zawartościach niż benzo(a)piren, czy dibenz(a,h)antracenu jednak ich siła kancerogenna, mutagenna oraz właściwości genotoksyczne są znacznie słabsze (Mielżyńska i inni, 1998).

Z wyznaczonych wartości na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego wynika także, że dopuszczalna zawartość WWA na gruntach III może być wyższa od obecnej. Zgodnie jednak z przyjętymi w niniejszej ekspertyzie zasadami jeżeli nie jest to konieczne, takie zmiany nie są postulowane.

Natomiast w odniesieniu do gruntów grupy IV wartości uzyskane w wyniku oceny ryzyka zdrowotnego wskazują na potrzebę modyfikacji dopuszczalnej zawartości dla: benzo(a)pirenu, dibenz(a,h)antracenu i naftalenu, które wymagają obniżenia. Wyznaczone zawartości w glebie na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego dla pozostałych WWA są znacznie wyższe od

dotychczas obowiązujących w rozporządzeniu OZPZ, wobec czego nie proponuje się zmiany dopuszczalnej zawartości dla IV grupy gruntów.

Węglowodory chlorowane

Omówienie wyznaczonych obecnie poziomów screeningowych dla gleb w porównaniu do zawartości dopuszczalnych w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ dla II grupy gruntów zamieszczono w podrozdziale 5.2.

W związku z tym, że wartości wskaźników dla kluczowych zanieczyszczeń dla chlorowanych węglowodorów alifatycznych, chlorobenzenów i chlorofenoli są poza nielicznymi wyjątkami wyższe od dopuszczalnej zawartości dla II grupy gruntów wskazanej w Rozporządzeniu OZPZ nie stanowiło to wystarczającej podstawy do zmiany wartości dla tej grupy gruntów. Jedyna zmiana została zaproponowana dla PCB, gdyż wyznaczony obecnie poziom screeningowy dla gleb jest o dwa rzędy wielkości niższy od dopuszczalnej zawartości dla II grupy gruntów określonej w Rozporządzeniu OZPZ.

Ustalone dopuszczalne zawartości w glebie dla gruntów grup I, II i IV z uwzględnieniem oceny ryzyka zdrowotnego są niewspółmiernie wyższe w porównaniu do obowiązujących do tej pory na mocy rozporządzenia OZPZ dla większości zanieczyszczeń. Wyjątki od tej reguły dotyczą zmiany dopuszczalnych zawartości na terenach grupy IV dla następujących substancji powodujących ryzyko:

- trichlorometanu – 1 mg/kg zamiast 5 mg/kg,
- tetrachlorometanu – 3 mg/kg zamiast 5 mg/kg,
- 1,2-dichloroetanu – 2 mg/kg zamiast 5 mg/kg,
- 1,1,2,2-tetrachloroetanu – 3 mg/kg zamiast 5 mg/kg,
- 1,4-dichlorobenzenu – 0,4 mg/kg zamiast 15 mg/kg,
- heksachlorobenzenu – 0,4 mg/kg zamiast 15 mg/kg,
- PCB – 0,8 mg/kg zamiast 2 mg/kg.

Przegląd piśmiennictwa dowodzi, że substancje powodujące ryzyko z tych grup są rzadko spotykanym zanieczyszczeniem. Innymi słowy, każda ich ilość w środowisku powinna być traktowana jako substancja niepożądana.

Potwierdzają to także niskie zawartości tych zanieczyszczeń w aktach prawnych innych krajów. W wielu z nich nie wyznaczono dla nich dopuszczalnych poziomów zanieczyszczeń. W związku z tym każda ich ilość w środowisku jest traktowana jako zanieczyszczenie przemysłowe.

Środki ochrony roślin

Wartości poziomów screeningowych dla gleb zostały wykorzystane do ustalenia dopuszczalnej zawartości dla gruntów grupy II w przypadku większości pestycydów chloroorganicznych, za wyjątkiem DDD i DDE, dla których nie zmieniono wartości w porównaniu z Rozporządzeniem OZPZ. W oparciu o ocenę ryzyka zdrowotnego zostały także wyznaczone zawartości dla gruntów grupy I. Podobnie jak w przypadku wielu omawianych poprzednio substancji wyznaczone zawartości w glebie na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego są znacznie wyższe od dotychczas obowiązujących w rozporządzeniu OZPZ. W przypadku pestycydów proponuje się znaczne zmiany dopuszczalnej zawartości dla grup gruntów I, II, III i IV, poza nielicznymi wyjątkami, dla których wartości postuluje się utrzymać na tym samym poziomie. Zdarza się, że związki te pojawiają się na terenach przeznaczonych pod budownictwo mieszkaniowe lub na terenach przemysłowych zupełnie nie związanych z produkcją lub magazynowaniem środków ochrony roślin. Nie ma natomiast potrzeby podnoszenia dopuszczalnej zawartości w glebie w skali całego kraju.

US EPA nie ustaliła poziomów screeningowych w glebach dla wszystkich czterech wymienionych na liście załącznika nr 1 do Rozporządzenia OZPZ pestycydów związków niechlorowanych: carbarylu, carbofuranu, manebu i atrazyny. Ich poziomy nie są odnotowywane w ramach prowadzonego monitoringu gleb ornych. Nie są także zamieszczone w 4 spośród 6 przejrzanych aktów prawnych innych krajów europejskich. W związku z tym proponuje się ich usunięcie z listy substancji powodujących ryzyko szczególnie istotnych dla ochrony powierzchni ziemi.

Pozostałe zanieczyszczenia

Podobnie w przypadku pozostałych zanieczyszczeń na liście w Rozporządzeniu OZPZ, US EPA nie ustaliła wskaźników ekologicznych dla tetrahydrofuranu, tetrahydrofotiofenu i cykloheksanu. Nie są one także raportowane w glebach Polski. Nie zostały zamieszczone na listach substancji w innych krajach Europy poza Holandią, z którymi porównywano wartości zamieszczone w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ. W związku z tym proponuje się ich usunięcie z listy substancji powodujących ryzyko szczególnie istotnych dla ochrony powierzchni ziemi.

Wskaźniki ekologiczne US EPA dla pirydyny i fenolu zostały wyznaczone na wyższych poziomach niż dopuszczalne zawartości dla II grupy gruntów podane w Rozporządzeniu OZPZ. Wyznaczone zawartości w glebie na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego dla I, III i IV grupy gruntów są znacznie wyższe od dotychczas obowiązujących w rozporządzeniu OZPZ. Nie ma dostępnych danych na temat zawartości pirydyny w glebach. Z prac własnych niepublikowanych głównego autora niniejszej ekspertyzy wynika, że fenole współtowarzyszą ciężkim zanieczyszczeniom organicznym. Dodatkowo ich zawartości w wodach są nieporównywalnie wyższe od tych, które wykrywane są w glebach na tym samym terenie. Obserwacje te potwierdza raport z badań wykonanych na terenie dawnych Zakładów Chemicznych „ZACHEM” w Bydgoszczy (Czop, Pietrucin 2016). Z uwagi na to, że stanowią one produkty rozkładu materii organicznej, związanej m.in. z obecnością grzybów, mogą naturalnie występować w glebach, a ich zawartości nawet na terenach grupy II lub III mogą być wyższe nie stanowiąc zanieczyszczenia (IUNG, 2019). Nie proponuje się zmiany dopuszczalnej zawartości dla tych związków.

Poziomy screeningowe US EPA dla krezoli w glebach ustalone są na wielokrotnie wyższych poziomach w porównaniu do dopuszczalnej zawartości dla II grupy gruntów podanej w Rozporządzeniu OZPZ. Dopuszczalne zawartości w glebie określone w oparciu o ocenę ryzyka zdrowotnego dla I, III i IV grupy gruntów są znacznie wyższe od dotychczas obowiązujących w rozporządzeniu OZPZ. Nawet w glebach na terenach przemysłowych nie spotyka się zanieczyszczenia krezolami. Nie postuluje się w związku z tym zmiany dopuszczalnej zawartości w glebie tych substancji dla żadnej grupy gruntów.

Na obecnej liście wskaźników ekologicznych US EPA nie występują ftalan dietylu i ftalanu diizobutyli, a dla pozostałych ftalanów poziomy screeningowe dla gleb są niewiele wyższe lub zbliżone do dopuszczalnej zawartości ustalonej dla gruntów grupy II w Rozporządzeniu OZPZ. Dopuszczalne zawartości w glebie określone w oparciu o ocenę ryzyka zdrowotnego dla I, III i IV grupy gruntów są znacznie wyższe od dotychczas obowiązujących w rozporządzeniu OZPZ. W dostępnym piśmiennictwie nie znaleziono prac odnoszących się do zawartości ftalanów w glebach Polski. Podawane zawartości dla gleb rolnych w Czechach wahają się od 0,01 do 2,48 mg/kg dla ftalanu dibutyli oraz od 0,05 do 1,43 mg/kg dla ftalanu di-2-etyloheksylu (Daňková i inni, 2016). Wartości dla ftalanów w przepisach innych krajów są podobne lub nawet wyższe, stąd nie proponuje się zmiany dotychczasowych wartości określonych w rozporządzeniu OZPZ.

9.2. Substancje powodujące ryzyko niewymienione na liście w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ

Tabela 5.2 załącznika 5 do ekspertyzy przedstawia dopuszczalne zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie niewymienionych w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ. Wartości te zostały oszacowane z wykorzystaniem metody oceny ryzyka zdrowotnego lub ekologicznego, a ostateczne wartości zweryfikowano z uwzględnieniem informacji na temat zawartości tych substancji stwierdzanych w glebach Polski oraz porównania z wartościami ustalonymi w innych krajach Europy.

Rad i inne pierwiastki promieniotwórcze

Z analizy prawnej przedstawionej w części 6.3.1 niniejszej ekspertyzy wynika, że niezanieczyszczona gleba i inne materiały występujące w stanie naturalnym, wydobyte w trakcie robót budowlanych mogą zawierać naturalnie występujące izotopy promieniotwórcze o sumarycznym stężeniu promieniotwórczym izotopów Ra-226 i Ra-228 nieprzekraczającym 1000 kBq/kg. Zawartość radu uregulowana przez Prawo atomowe spełnia warunki ochrony powierzchni ziemi, chociaż rad nie został wymieniony jako substancja powodująca ryzyko w rozporządzeniu CLP.

W żadnej z analizowanych regulacji krajów europejskich nie wyznaczono dopuszczalnej zawartości dla radu. Jedynie na Litwie określono zawartość uranu w glebach, który spełnia kryteria substancji powodującej ryzyko i został wymieniony w rozporządzeniu CLP.

Nie proponuje się dodawania pierwiastków promieniotwórczych do załącznika nr 1 do rozporządzenia OZPZ.

Azbest

Wobec braku możliwości wyznaczenia dopuszczalnej zawartości azbestu w glebie w oparciu o metodę oceny ryzyka zdrowotnego wykorzystano wartości proponowane w Holandii i Włoszech. Dla terenów grupy I, II i III zaproponowano wartość 100 mg/kg, a dla IV 1000 mg/kg.

Z uwagi na specyfikę azbestu w kontekście narażenia zdrowia ludzi należy rozważyć, czy problem jego występowania w środowisku, w tym ochrony powierzchni ziemi, nie wymaga uregulowania przepisami odrębnymi.

Glin

Wskaźnik ekologiczny dla roślin w przypadku glinu wynosi 50 mg/kg. Wartość tę powinno się przyjąć dla gruntów grupy II. Z przeglądu piśmiennictwa wynika, że stwierdzone poziomy glinu w glebach rolniczych są znacznie wyższe. Przyjęcie zawartości w glebach II grupy na tym poziomie byłoby wartością bardzo restrykcyjną w polskich warunkach.

Z wyznaczonych zawartości dopuszczalnych na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego można wywnioskować, że poziomy te mogą być bardzo wysokie, z uwagi na niską toksyczność glinu. W przepisach innych krajów Europy nie ustalono dopuszczalnej zawartości glinu w glebach.

Nie proponuje się dodawania glinu do załącznika nr 1 do rozporządzenia OZPZ.

Tal

Przyjęta dopuszczalna zawartość talu dla gleb II grupy odpowiada wartości wskaźnika ekologicznego dla roślin. Dopuszczalne zawartości dla gleb gruntów I, III i IV zostały wyznaczone w oparciu o metodę oceny ryzyka zdrowotnego. Wyznaczone wartości mogą być niższe od stwierdzanych w glebach Polski w gruntach ornych, stąd też można ewentualnie rozważyć, czy dla gleb grupy II nie powinny zostać podwyższone do 2 mg/kg a nawet 3 mg/kg.

Zaproponowane wartości są natomiast zbieżne z podawanymi w legislacji Włoch i Holandii, gdyż tylko tam zostały wprowadzone zapisy regulujące zawartość tego metalu w glebie.

Żelazo

US EPA nie określiła wartości wskaźników ekologicznych dla żelaza. Dopuszczalne zawartości żelaza określone w oparciu o ocenę ryzyka zdrowotnego są bardzo wysokie, z uwagi na niską jego toksyczność i znaczne zapotrzebowanie organizmu na ten pierwiastek. Znane krajowe poziomy zawartości żelaza w glebach wskazują na ogromne zróżnicowanie i w wielu wypadkach nie są związane z zanieczyszczeniem terenu.

Akty prawne wybranych krajów Europy nie podają dopuszczalnej zawartości żelaza w glebach.

Nie proponuje się dodawania żelaza do załącznika nr 1 do rozporządzenia OZPZ.

Mangan

Wartość wskaźnika ekologicznego US EPA dla manganu ustalona na poziomie 500 mg/kg, co sugeruje jego niską ekotoksyczność. Istnieje wiele danych na temat zawartości manganu w glebach, w tym na terenach rolniczych. Ich maksymalne zawartości są z reguły kilkakrotnie wyższe od podanego poziomu. W związku z tym zasadne było przyjęcie dla II grupy gruntów wartości 2500 mg/kg. Dopuszczalne zawartości manganu w glebach gruntów I, III i IV określone w oparciu o ocenę ryzyka zdrowotnego należą do wysokich, co świadczy o niskiej jego toksyczności.

Akty prawne wybranych krajów Europy nie podają dopuszczalnej zawartości manganu w glebach.

Nie proponuje się dodawania manganu do załącznika nr 1 do rozporządzenia OZPZ.

Srebro

W przypadku srebra poziom wskaźnika ekologicznego US EPA został ustalony na niskim poziomie 2 mg/kg, co wskazuje na jego wyższą ekotoksyczność. Wartość tę powinno się przyjąć dla gruntów grupy II. Dopuszczalne zawartości srebra określone w oparciu o ocenę ryzyka zdrowotnego były podstawą wartości w glebach gruntów I, III i IV. Wyznaczone zawartości dopuszczalne są znacznie wyższe od stwierdzanych poziomów srebra w glebach Polski.

Dopuszczalną zawartość srebra w glebach ustalono tylko w Holandii oraz Czechach (na poziomie zbliżonym do ustalonego w niniejszej ekspertyzie).

Nie proponuje się dodawania srebra do załącznika nr 1 do rozporządzenia OZPZ.

Antymon

Wartość wskaźnika ekologicznego US EPA dla antymonu wynosi 5 mg/kg, co wskazuje na jego wyższą ekotoksyczność, a wartość tę powinno się przyjąć dla gruntów grupy II. Informacje z przeglądu piśmiennictwa potwierdzają zasadność wybranej wartości. Dopuszczalne zawartości antymonu ustalone w oparciu o ocenę ryzyka zdrowotnego były podstawą wyznaczenia wartości dla I, III i IV grupy gruntów. Z uwagi na to, że wartości tła są niskie nie proponuje się wartości wynikających z oceny ryzyka zdrowotnego dla gruntów grupy I i III. Dopuszczalną zawartość na terenach mieszkaniowych ustalono na tym samym poziomie, co dla gruntów grupy II, dla grupy III i IV przyjęto wielkości 10-krotnie niższe niż wynika to z oceny ryzyka zdrowotnego.

Wyznaczone wartości są w ten sposób zbliżone do określonych w legislacji Litwy, Włoch i Holandii, a niższe od Czech, gdzie zawartość dopuszczalna została wyznaczona dla HQ=1.

Aniony – fluorki

Brak wskaźników ekologicznych dla anionów: fosforanów, fluorków, azotanów i azotynów dowodzi ich małej toksyczności dla środowiska. Dopuszczalne zawartości dla anionów w glebie wyznaczone w oparciu o ocenę ryzyka zdrowotnego są bardzo wysokie, a niższe wartości dla fluorków i azotynów wskazują na ich pewną toksyczność dla ludzi także w przypadku ich pobrania z gleby. W Polsce prowadzono mało badań na temat zawartości fluorków w glebach. Doświadczenie własne głównego autora pracy wskazuje na to, że występują trudności interpretacyjne związane z wykorzystaniem materiałów odpadowych w celach nawozowych, w tym odpadowego fluorku wapnia o kodzie 06 09 04. Pomimo, że wyniki testu wymywania samego odpadu nie wskazują na nadmierne wymywanie samych fluorków są one obecne w znacznych ilościach w wyciągach wodnych materiałów wykorzystywanych do wypełniania wyrobisk po eksploatacjach górniczych (mieszanina odpadów). Stanowią w związku z tym zagrożenie dla wód gruntowych w wyniku ich deponowania na powierzchni terenu. Z tego powodu zasadne jest rozważenie fluorków jako substancji powodujących ryzyko szczególnie istotnych dla ochrony powierzchni ziemi.

Ustalone wartości dopuszczalne określono na podstawie przyjętych w innych krajach Europy:

- dla gruntów grupy II w oparciu o poziom dla piachów i gleb piaszczystych oraz glin i gleb gliniastych na Litwie,
- dla gruntów grupy I i III na podstawie wartości dla terenów mieszkaniowych we Włoszech,
- dla gruntów grupy IV w oparciu o maksymalną dopuszczalną zawartość na Litwie.

Wartości we Włoszech i Czechach są zbyt wysokie, aby mogły być brane pod uwagę przy wyznaczaniu dopuszczalnej zawartości fluorków w glebach na potrzeby planowanej zmiany Rozporządzenia OZPZ.

Amonowe i nitrowe pochodne benzenu i toluenu

Dostępne raporty z badań gruntu wokół dawnych zakładów ZACHEM w Bydgoszczy wskazują, że wartości tych substancji są niższe od ich granic oznaczalności. Tym niemniej podjęto próbę wyznaczenia dopuszczalnej zawartości tych substancji w glebie na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego oraz wskaźników ekologicznych US EPA analogicznie do omawianych wcześniej substancji.

Do wyznaczenia dopuszczalnej zawartości dla II grupy gruntów dla 2,6-dinitrotoluenu, aniliny i 1,3,5-trinitrobenzenu wykorzystano poziomy screeningowe dla gleb podane przez US EPA. Wyznaczone poziomy dopuszczalne w glebie w oparciu o metodę oceny ryzyka zdrowotnego są zróżnicowane i wynoszą przykładowo dla terenów grupy I od 0,46 mg/kg dla 2,6-dinitrotoluenu do 2346 mg/kg dla 1,3,5-trinitrobenzenu.

Spośród krajów Europy tylko w Czechach ustalono dopuszczalne zawartości dla większości z tych związków poza: toluidyną, dinitrobenzenem i 1,3,5- trinitrobenzenem. We Włoszech zawartości dopuszczalne wyznaczono dla aniliny, toluidyny, nitrobenzenu i nitrobenzenu; a na Litwie dla aniliny i nitrobenzenu.

W żadnym z krajów nie wyznaczono dopuszczalnych zawartości dla 4-amino-2,6-dinitrotoluenu i 2-amino-4,6-dinitrotoluenu. W ramach niniejszej ekspertyzy podjęto próbę oszacowania dopuszczalnej zawartości w glebie dla tych substancji, pomimo tego, że nie znajdują się na liście w rozporządzeniu CLP. Z rezultatów oceny ryzyka zdrowotnego wynika, że nie powinny się znaleźć także na liście w rozporządzeniu OZPZ.

Z uwagi na to, że substancje te nie są obecne zazwyczaj w środowisku, a stanowią wyłącznie lokalny problem, nie ma racjonalnych powodów, aby wartości dopuszczalne były ustalane na wysokim poziomie wynikającym z oceny ryzyka zdrowotnego. Punktem wyjścia do zaproponowanych zawartości dopuszczalnych dla tych związków były wartości najbardziej rygorystyczne wynikające z ryzyka ekologicznego oraz zdrowotnego dla wymienionych reprezentatywnych związków z tej grupy.

Sugeruje się, aby lista substancji zawierała jedynie kilka substancji z tej grupy. Dla amonowych i nitrowych pochodnych benzenu i toluenu skrócona lista może obejmować:

- anilinę,
- toluidynę,
- nitrobenzen,
- 1,3-dinitrobenzen,
- 2-nitrololuen,
- 2,4-dinitrotoluen,
- 2,6-dinitrotoluen
- 2,4,6-trinitrotoluen.

Tereny, które wymagają badań szczegółowych mogą mieć dowolnie rozbudowaną listę zanieczyszczeń podlegających ocenie.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

Poziomy screeningowe dla trzech analizowanych WWA wskazują na ich średnią toksyczność dla gleb. Wyznaczone w oparciu o ocenę ryzyka zdrowotnego dopuszczalne zawartości WWA w glebach są bardzo wysokie. Maksymalne poziomy zawartości WWA w glebach na terenach zanieczyszczonych są znacznie niższe od wyznaczonych w ten sposób wartości.

W aktach prawnych wybranych krajów Europy najczęściej podaje się wartość dopuszczalną dla pirenu. W Holandii zrezygnowano z podawania dopuszczalnej zawartości w glebach dla wymienionych WWA. Czechy i Niemcy mają określone wartości dopuszczalne na bardzo wysokich poziomach. Jedynie Litwa i Włochy zastosowały bardziej radykalne podejście do obecności WWA w glebach ustalając zawartość pirenu na bardzo niskim poziomie.

Jeżeli piren, fluoren i fluoranten miałyby zostać dodane do listy substancji to z zawartościami wskazanymi w tabeli 5.2 załącznika 5. Jednak nie rekomenduje się rozszerzania listy substancji w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ o wymienione WWA.

PFAS

PFAS należą do substancji, które od niedawna są przedmiotem troski środowisk naukowych, co znajduje wyraz w regulacjach prawnych krajów Unii Europejskiej. US EPA nie wyznaczyła jeszcze wartości wskaźników ekologicznych dla tych związków, które mogłyby stanowić wartość odniesienia dla II grupy gruntów. Wartości oceny ryzyka zdrowotnego zostały wykorzystane do wyznaczenia dopuszczalnej zawartości w glebach wszystkich grup. Z uwagi na to, że wyliczone wartości zostały oszacowane w oparciu o stosunkowo niedawno wyznaczone wskaźniki zastosowano dodatkowo przeliczenie 0,1 jako czynnik niepewności. Jednocześnie wartości dla terenów mieszkaniowych wykorzystano jako zawartości także dla gruntów grupy II. Wyznaczone w ten sposób wartości są co prawda wyższe od poziomu docelowego dla PFOS i PFOA w Holandii, ale zbliżone do zawartości ustalonych dla Wielkiej Brytanii.

10. Ocena, w jaki sposób ustalenia ekspertyzy mogą być przydatne do zmiany treści rozporządzenia OZPZ

Zastosowanie różnych kryteriów decyzyjnych, dopuszczalnych wartości ryzyka, na potrzeby wyznaczenia dopuszczalnych zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie i ziemi wykazało, że właściwym kryterium dla substancji o działaniu toksycznym, dla wszystkich grup gruntów jest wartość $HQ < 1$, a dla substancji o działaniu rakotwórczym lub mutagennym jest wartość $CR < 10^{-6}$. W związku z powyższym zmodyfikowany zapis § 4 ust. 2 lit b powinien być następujący:

- 2) charakterystyki ryzyka dla zdrowia ludzi, w szczególności:
 - a) dla substancji o działaniu toksycznym - oszacowania na podstawie dostępnych danych ilorazu zagrożenia (HQ) rozumianego jako miara prawdopodobieństwa wystąpienia zagrożenia dla zdrowia ludzi spowodowanego obecnością substancji powodującej ryzyko w środowisku, przy czym za dopuszczalną uznaje się wartość $HQ < 1$,
 - b) dla substancji o działaniu rakotwórczym lub mutagennym - oszacowania na podstawie dostępnych danych ryzyka zdrowotnego (**CR**) rozumianego jako dodatkowe, ponad poziom naturalny w środowisku, prawdopodobieństwo wystąpienia przypadków nowotworu spowodowanego obecnością substancji powodującej ryzyko w środowisku, przy czym za dopuszczalną uznaje się wartość **$CR < 1 \times 10^{-6}$** .

Definicja powierzchni ziemi znajduje się w art. 3 pkt 25 ustawy POŚ. Poprzez powierzchnię ziemi rozumie się ukształtowanie terenu, glebę, ziemię oraz wody gruntowe, z tym że:

- a) gleba - oznacza górną warstwę litosfery, złożoną z części mineralnych, materii organicznej, wody glebowej, powietrza glebowego i organizmów, obejmującą wierzchnią warstwę gleby i podglebie,
- b) ziemia - oznacza górną warstwę litosfery, znajdującą się poniżej gleby, do głębokości oddziaływania człowieka,
- c) wody gruntowe - oznaczają wody podziemne w rozumieniu art. 16 pkt 68 ustawy z dnia 20 lipca 2017 r. - Prawo wodne (Dz. U. z 2020 r. poz. 310, 284, 695, 782 i 875), które znajdują się w strefie nasycenia i pozostają w bezpośredniej styczności z gruntem lub podglebiem.

Przywoływana definicja wód podziemnych podana w art. 16 pkt 68 ustawy Prawo wodne odnosi się do wszystkich wód znajdujących się pod powierzchnią ziemi w strefie nasycenia, w tym wód gruntowych pozostających w bezpośredniej styczności z gruntem lub podglebiem.

W Rozporządzeniu OZPZ jest mowa o pobieraniu próbek gleby i ziemi do badań w przedziale o miąższości 0-0,25 m ppt oraz głębiej niż 0,25 m ppt, aż do głębokości poniżej występowania zanieczyszczenia (odpowiednio dla gleby i ziemi).

Postuluje się uproszczenie zapisów Rozporządzenia OZPZ poprzez wyznaczenie takich samych zawartości dopuszczalnych w glebie i ziemi. Można w ten sposób uprościć zapisy Rozporządzenia OZPZ poprzez usunięcie tabeli 2 w pkt. 2 załącznika nr 1.

Obecnie wyznaczone zawartości nie wiążą się z wodoprzepuszczalnością gruntu. Badania te należy jednak prowadzić, w celu pozyskania informacji o terenie zanieczyszczonym i możliwości migracji zanieczyszczeń do wód podziemnych.

Wody gruntowe, jako wody podziemne są oceniane w ramach Rozporządzenie w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu jednolitych części wód podziemnych wydanego na podstawie

art. 53 ust. 1 prawa wodnego. Jednym z najczęstszych zastrzeżeń do Rozporządzenia w sprawie oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi jest to, że jego tytuł zapowiada odniesienie się do „powierzchni ziemi”, podczas gdy samo rozporządzenie nie obejmuje wszystkich elementów wynikających z definicji ustawy POŚ, pomijając wody gruntowe. Trudno w ramach niniejszej ekspertyzy rozstrzygać zasadność takich interpretacji, ponieważ Rozporządzenie OZPZ zostało wyssane na podstawie art. 101a ust. 5 ustawy POŚ i zawiera wszystkie wymienione tam elementy. Tym niemniej dla rozwiania wszelkich wątpliwości interpretacyjnych proponuje się zmianę zapisu § 13 ust 1:

1. Ocena zanieczyszczenia powierzchni ziemi na terenie zakładu, gdzie jest lub była w przeszłości eksploatowana instalacja wymagająca uzyskania pozwolenia zintegrowanego, jest prowadzona zgodnie z wymaganiami określonymi w niniejszym rozporządzeniu **oraz zgodnie z wymaganiami rozporządzenia wydanego na podstawie art. 53 ust. 1 prawa wodnego.**

Takiego zapisu nie ma także w części Rozporządzenia OZPZ dotyczącej badań wstępnych i szczegółowych na badanym terenie. Porównanie otrzymanych wyników pomiarów odbywa się wyłącznie z dopuszczalnymi zawartościami, o których mowa w § 3 ust. 1, czyli dla gleby i ziemi. Z uwagi na to, że badaniom gruntu niemal zawsze towarzyszy badanie wód gruntowych, zwłaszcza, gdy występują one do głębokości pobierania próbek, zasadne byłoby dodanie odpowiednio w § 9 ust. 1 i § 10 ust.1 zapisu:

Ocena zanieczyszczenia wód gruntowych odbywa się zgodnie z wymaganiami rozporządzenia wydanego na podstawie art. 53 ust. 1 prawa wodnego.

Zapisy te mogłyby zostać wprowadzone w § 9 ust. 1 po pkt 8, § 10 ust.1 po pkt. 6, jako punkty dodatkowe.

Już w poprzedniej ekspertyzie przeprowadzonej przez konsorcjum REMEDIUM zwracano uwagę na problem badania wodoprzepuszczalności gleby lub ziemi w próbkach pojedynczych z głębokości przekraczającej 0,25 m ppt. Poniżej przytoczono uzasadnienie wypracowane przez konsorcjum REMEDIUM:

Badanie tego parametru, wymagane według Rozporządzenia OZPZ dla każdej próbki pobieranej do analiz z głębokości większej niż 0,25 m jest pozbawione uzasadnienia. Praktyka stosowania tych przepisów pokazuje jedynie, że wymóg generuje kolejne koszty badań laboratoryjnych i znacząco wydłuża czas oczekiwania na wyniki oraz możliwość sklasyfikowania wyników analiz geochemicznych. Ponadto nigdy ta sama próbka (grunt nie jest tak homogeniczny, jak np. woda podziemna) nie może być poddana zarówno badaniom chemicznym, jak i badaniom w kierunku oznaczenia składu granulometrycznego. Próbka do badań w laboratorium geologiczno-inżynierskim winna reprezentować konkretną warstwę litologiczną, a w przypadku znacznej ich komplikacji i rozdrobnienia różnych litotypów, może charakteryzować pakiet warstw. Można ten problem rozwiązać dopuszczając pobór próbki koniecznej do badań współczynnika wodoprzepuszczalności z danej warstwy lub pakietu warstw litogenetycznych, czyli osadów powstałych w tych samych warunkach sedymentacji i makroskopowo analogicznych. Postawiona w Rozporządzeniu OZPZ granica współczynnika wodoprzepuszczalności 1×10^{-7} m/s jest łatwa do wyznaczenia niemal przez każdego geologa, gleboznawcę czy nawet geografa. Jedynie w obszarze gruntów piaszczystych z domieszkami frakcji ilastej mogą pojawić się wątpliwości w terenie. Jednak próbka z warstwy litogenetycznej może w pełni sprostać temu zadaniu. W geologii, szczególnie na niewielkim obszarze, zakłada się z zasady ciągłość warstw. Zatem jeśli nie istnieją ważne przesłanki, że litologia uległa zmianie (a stałość tego faktu odnotowano

często zarówno w badaniach geotechnicznych i potem w badaniach środowiskowych), to w zupełności dane te mogą być wystarczające do klasyfikowania wszystkich wyników z analiz chemicznych.

Reasumując – opis litologiczny osadów w trakcie prac terenowych powinien być jak najbardziej szczegółowy i dążyć do ustalenia typu litogenicznego. Współczynnik wodoprzepuszczalności ustalony dla danej warstwy będzie się wahał we współczynniku, ale nie powinien spowodować zmian w zakresie wykładnika. W przypadku osadów na granicy $1 \times 10^{-7} \text{m/s}$ wyniki należy interpretować z uwzględnieniem faktu, że za ten współczynnik odpowiada głównie odsetek frakcji ilastej. Pakiety minerałów ilastych nie są zaś sorbentem doskonałym i znacznie większy wpływ na zdolność sorpcyjną ma zawartość węgla organicznego w osadzie.

Proponowane przez ustawodawcę oznaczanie współczynnika filtracji jest dobrym wskaźnikiem określenia wodoprzepuszczalności gleby lub ziemi. W naukach o glebie funkcjonują dwa pojęcia: współczynnik filtracji w strefie nasyconej (K_s) oraz współczynnik filtracji w strefie nienasyconej (K_h). W badaniach gleb i gruntów stosowane są dwie grupy metod oparte o zasady metody przepływu ustalonego lub przepływu nieustalonego, zarówno terenowe, jak i laboratoryjne. W Rozporządzeniu OZPZ nie doprecyzowano, który to współczynnik i jaką metodą powinno się wyznaczyć.

Aktualnie w Polsce obowiązuje norma PN-EN ISO 11058:2011. Określono w niej dwie metody (typy obliczeń) wyznaczania charakterystyk wodoprzepuszczalności przez pojedynczą warstwę wyrobu geotekstylnego lub wyrobu pokrewnego przy przepływie w kierunku prostopadłym do jego powierzchni:

- a) metodę stałej wysokości naporu hydraulicznego;
- b) metodę malejącej wysokości naporu hydraulicznego.

W geologii, współczynnik filtracji wyznacza się według normy PKN CEN ISO TS 17892-11 lub bezpośrednio w terenie (tzw. sonda BAT lub infiltrometr pierścieniowy).

Kryterium wodoprzepuszczalności powinno być rozpatrywane bardzo szeroko jako potencjalny wpływ na:

- wody podziemne,
- przeznaczone do spożycia,
- wody powierzchniowe.

Wyznaczenie wodoprzepuszczalności ma także ogromne znaczenie dla zaproponowania właściwej technologii remediacji zanieczyszczonego gruntu.

W przypadku przyjęcia jednej wartości dopuszczalnej, dla próbek pobieranych z różnych głębokości wartość graniczna współczynnika wodoprzepuszczalności nie będzie związana z zawartościami dopuszczalnymi w glebie, które ustala się na podstawie analizy wpływu obecności tej substancji w glebie lub w ziemi na zdrowie ludzi i stan środowiska. W związku z tym zapis § 4 ust. 4 powinien być następujący:

- 4) **podsumowania informacji, o których mowa w pkt 1-3, wraz ze wskazaniem ustalonej na ich podstawie dopuszczalnej zawartości tej substancji w glebie i ziemi w odniesieniu do grupy gruntów I, II, III albo IV, do której może zostać zakwalifikowany dany grunt.**

Można byłoby także wykreślić z § 3 treść ust. 8:

8. *Dopuszczalne zawartości, o których mowa w ust. 1, dla głębokości przekraczającej 0,25 m ppt dla wszystkich grup gruntów określa się z uwzględnieniem wodoprzepuszczalności gleby i ziemi.*

Nie jest natomiast zasadne pomijanie badania wodoprzepuszczalności w czasie prowadzenia samej oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi, gdyż jak wspomniano informacje te są niezwykle przydatne do oceny łącznej obejmującej zarówno glebę i ziemię, jak i wody podziemne.

Z uwagi na sugerowaną zmianę liczby badań wodoprzepuszczalności wykonywanych w każdej próbce z głębokości przekraczającej 0,25 m ppt można byłoby wprowadzić zmianę zapisu w § 9 ust. 1 i § 10 ust.1:

wodoprzepuszczalności gleby i ziemi w każdej próbce odpowiadającej odrębnej warstwie litogenetycznej.

Zmiana zapisu byłaby taka sama w § 9 ust. 1 pkt 7 lit. a oraz § 10 ust. 1 pkt. 4 lit. b.

Za wyznaczeniem jednej zawartości dopuszczalnej dla gleby i ziemi przemawiają jeszcze inne argumenty. Pierwszy z nich odnosi się do przyjęcia sztucznej granicy rozdzielającej glebę od ziemi. Podział ten został przyjęty wyłącznie na potrzeby definicji w ustawie POŚ, a następnie w Rozporządzeniu OZPZ. Nie jest on jednak w pełni uzasadniony podejściem gleboznawczym, ani wynikającym z oceny ryzyka zdrowotnego.

Warstwa 0-0,25 m to powierzchniowa część gleby uprawiana przez orkę gruntów ornych. Zwykle jest to główny poziom próchniczny. Jednak system korzeniowy większości roślin uprawnych, rozrasta się znacznie głębiej, do co najmniej 60-100 cm. Ponadto, w większości gleb jest to poziom najbardziej spulchniony, o dużo większym współczynniku wodoprzepuszczalności niż głębiej położone poziomy gleby. Taki układ poziomów sprzyja migracji substancji zanieczyszczających w głąb gleby, szczególnie w określonych warunkach chemicznych (kwaśny odczyn gleby) i uwarunkowaniach atmosferycznych – w warunkach saturacji, transport rozpuszczalnych substancji wraz filtrującą wodą opadową. W związku z tym, w przypadku zanieczyszczenia warstw gleby głębszych niż 0,25m, istnieje duże prawdopodobieństwo pobierania biodostępnych, szkodliwych substancji przez rośliny uprawne z całej strefy korzeniowej gleby.

W ocenie ryzyka zdrowotnego bierze się pod uwagę strefę kontaktu człowieka z zanieczyszczoną glebą i przyjmuje się, że jest to 30 cm gleby. Zasadniczo odpowiada to wyznaczonej głębokości 0-0,25 m ppt. Jednak bardzo często w na gruntach, zwłaszcza w miastach dochodzi do przemieszania poziomów glebowych. Wówczas nie mamy do czynienia z glebą zdefiniowaną w art. 3 pkt 25 lit. a i b ustawy POŚ, jako wierzchnia warstwa gruntu, która zawiera wszystkie wymienione w definicji elementy: części mineralne, materię organiczną, wodę glebową, powietrze glebowe i organizmy żyjące w glebie. Bardzo często dochodzi do zdjęcia warstwy powierzchniowej, która nie zawsze jest odtwarzana poprzez nawiezenie warstwy organicznej (humusowej). Pomimo tego, że wierzchnia warstwa gruntu nie odpowiada definicji ustawowej stanowi źródło kontaktu człowieka, a tym samym potencjalne zagrożenie dla zdrowia ludzi. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku nagromadzenia gruntów pochodzenia antropogenicznego, zwłaszcza na terenach, które wymagały znacznej niwelacji materiałem pochodzenia odpadowego.

Opracowanie konsorcjum REMEDIUM szczegółowo omawia gleby antropogeniczne, wśród których według SGP 2011 (PTG 2011) wyróżnia się cztery typy:

1. Gleby kulturoziemne
2. Gleby industrioziemne
3. Gleby urbizioziemne
4. Gleby słone i zasolone

Wiele takich terenów nie posiada wyraźnie oddzielonej warstwy glebowej, ani ziemi do głębokości oddziaływania człowieka.

Bardzo częstą metodą remediacji jest wywiezienie wierzchniej warstwy gruntu i zastąpienie jej nową o właściwych parametrach. Jednak nie berze się pod uwagę, że wszystkie warstwy z czasem ulegają przemieszaniu, czemu sprzyjają nawet drobne ssaki, czy inne organizmy żyjące w glebie. Największą rolę w mieszaniu warstw gleby odgrywa człowiek i wykonywane przez niego prace agrotechniczne, a także wrywanie warzyw korzeniowych, czy pozbywanie się korzeni roślin o głębszym systemie korzeniowym z karczowaniem terenu włącznie.

Przegląd aktów prawnych w innych krajach upewnił autorów niniejszej ekspertyzy o słuszności takiego stanowiska. Niektóre systemy prawne krajów europejskich nakładają obowiązek badania gruntu w ściśle określonych głębokościach w powiązaniu ze sposobem użytkowania terenu, jednak żadne państwo nie ustanowiło oddzielnych kryteriów oceny przypisanych do głębokości pobierania próbek.

W omawianych regulacjach krajów Europy w zróżnicowany sposób podchodzi się do zagadnienia wód podziemnych. W jednych państwach wartości graniczne dla wód podziemnych są prezentowane łącznie z zawartościami dopuszczalnymi dla gleb, a w innych rozporządzenia glebowe odnoszą się wyłącznie do tego zagadnienia.

Podsumowując powyższe kwestie postuluje się uproszczenie rozporządzenia poprzez brak konieczności wprowadzania oddzielnych zawartości dopuszczalnych dla gleby i ziemi, przy zachowaniu dotychczasowego sposobu pobierania próbek w wyznaczonych warstwach w § 9 ust. 1 pkt 5.

Z uwagi na to, że z tytułu rozporządzenia OZPZ wynika, że wody gruntowe powinny być także przedmiotem oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi dodanie odwołania do Rozporządzenia w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu jednolitych części wód podziemnych wydanego na podstawie art. 53 ust. 1 prawa wodnego rozwiąże problemy interpretacyjne.

Jednocześnie wspólne omawianie zagrożenia dla gleby, ziemi i wód gruntowych, a w zasadzie podziemnych, uzasadnia konieczność badania wodoprzepuszczalności w kontekście wpływu zanieczyszczeń na wody podziemne. Nie jest natomiast zasadne wymaganie jej badania w każdej próbce dla głębokości poniżej 0-0,25 m ppt.

W rozporządzeniu OZPZ poszczególne podgrupy gruntów rolnych II-1, II-2 i II-3 rozdzielone zostały na podstawie udziału zawartości frakcji FG02 i zawartości węgla organicznego.

W większości przypadków propozycje dopuszczalnych zawartości w glebach grupy II są bardziej rygorystyczne niż obecnie obowiązujące dla podgrupy II-1, a tym samym są niższe niż dla gruntów podgrupy II-3, do której zaliczono gleby o najlepszych zdolnościach sorpcyjnych i buforowych, wynikających z wysokiej zawartości węgla organicznego (koloidy organiczne) lub dużego udziału frakcji FG02 składającej się przede wszystkim z minerałów ilastych (koloidów mineralnych).

Zaproponowanie nowych, dopuszczalnych zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie, metali i cyjanków, dla II grupy gruntów, sugeruje nierozdzielane tej kategorii gruntów na podgrupy jak wynika to z rozporządzenia OZPZ.

Z rolniczego punktu widzenia, optymalizacji warunków glebowych dla uzyskania wysokiego plonu, wprowadza się zrównoważone nawożenie mineralne lub organiczne do takiego poziomu, aby zapewnić biodostępność makro i mikroelementów, a przez to dobre warunki do rozwoju roślinom uprawnym. Ponadto zastosowanie wapnowania na takich gruntach optymalizuje odczyn gleby na poziomie lekko kwaśnym lub obojętnym, który jest najbardziej prawidłowy dla większości roślin uprawnych, ale również istotnie ogranicza mobilność metali ciężkich.

Przyjęcie takiego rozwiązania spowodowałoby uproszczenie § 3 i wykreślenie zapisów pkt. 7 opisującego sposób wydzielenia podgrup II-1, II-2 i II-3 gruntów grupy II w oparciu o właściwości gleb.

Należy rozważyć także, czy nie jest możliwa zmiana przypisania terenów zabudowy usługowej, które obecnie podlegają takiemu samemu reżimowi jak tereny mieszkaniowe do innej kategorii gruntów. Przykładowo połączenie ich w jedną grupę wraz z terenami przemysłowymi pozwoliłoby na znaczną ochronę gruntów w obrębie miast, które po stwierdzeniu niewielkich przekroczeń dopuszczalnych zawartości w gruncie podlegają remediacji. Stają się miejscami nieatrakcyjnymi z komercyjnego punktu widzenia, podczas gdy mogłyby pełnić takie funkcje z uwagi na niemal niemożliwy kontakt z gruntem pracowników i klientów obiektów usługowych, a także obiektów handlowych. Jak pokazuje przegląd aktów prawnych w wybranych krajach Europy powierzchnie komercyjne i przemysłowe często stanowią tę samą kategorię gruntów.

Istnieje konieczność wyraźnego oddzielenia uzyskiwanych wyników badań dla terenu zanieczyszczonego i ich właściwej interpretacji. W podawanych rezultatach badań dla terenów zanieczyszczonych wykorzystuje się wyniki dla odpadów, które są traktowane jak zanieczyszczona gleba, podczas gdy regulują to odrębne przepisy dedykowane przykładowo składowaniu odpadów przemysłowych, górniczych lub komunalnych. Wyniki analiz wykonywanych, jako testy zgodności dla odpadów, w tym dla gleby i ziemi, w tym kamieni (odpady o kodach 17 05 i 20 02 02) podawane są w przeliczeniu na mg/kg. Same badania wykonuje się w fazie wodnej przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg (test podstawowy) lub 2 l/kg (test pomocniczy) całkowitej zawartości składników. Wyniki analityczne uzyskiwane w roztworze wodnym są przeliczane na zawartość masową. Może to sugerować zawartości substancji występujące bezpośrednio w fazie stałej, podczas, gdy dotyczy to form mobilnych. Dopuszczalne graniczne wartości wymywania zostały określone w celu oceny, czy odpady mogą być składowane na składowiskach wyposażonych w systemy gromadzenia odcieków kierowanych następnie do oczyszczalni ścieków. Lista wartości granicznych obejmuje wiele metali, w tym antymon, o który postulowano rozszerzyć listę substancji w Rozporządzeniu OZPZ. Wartości graniczne obejmują także fluorki, chlorki i siarczany. Należy pamiętać, że głównym zadaniem testu wymywania jest właśnie ocena potencjalnej możliwości uwalniania zanieczyszczeń z fazy stałej, w tym gleby, do fazy wodnej. Pomimo, że wyniki są podawane w tych samych jednostkach co w rozporządzeniu OZPZ nie mogą one być bezpośrednio wykorzystane do oceny zanieczyszczania powierzchni ziemi. Jednak stanowią bezcenną informację pozwalającą odróżnić zanieczyszczoną glebę od odpadu. Są także doskonałym źródłem informacji o możliwym wpływie na wody podziemne i powierzchniowe.

Jeszcze innym źródłem informacji o terenie zanieczyszczonym są wyniki raportowane dla wód podziemnych, które bardzo często stanowią zasadniczy problem. Kwestię odrębnego omawiania

wód podziemnych, w tym gruntowych wraz z adekwatną interpretacją opisano przy ocenie zanieczyszczenia powierzchni ziemi wynikającej z jej definicji sformułowanej w ustawie POŚ.

W dostępnej literaturze bardzo trudno jest znaleźć prace, w których przedstawione byłyby zawartości chlorków jako zanieczyszczenie gleby. Są to związki łatwo dysocjujące i cechujące się bardzo dużą rozpuszczalnością i mobilnością, są stosunkowo łatwo wymywane i nie kumulują się w glebie. Podobnie związki o charakterze anionów w niewielkim stopniu ulegają zatrzymaniu w glebowym kompleksie sorpcyjnym. Wymienione grupy substancji mogą jednak stanowić zagrożenie w przypadku, kiedy ich ładunek będzie duży lub permanentnie dostarczany do środowiska, do gleby. Na podstawie stężenia tych substancji w roztworze wody glebowej można określić tzw. zasolenie gleb. Zawartość soli w glebie określa się w sposób pośredni poprzez pomiar przewodnictwa jonowego zwanego przewodnością elektrolityczną (E_c) wyrażaną np. w ms/cm . W naukach o glebie przyjmuje się za gleby zasolone takie, w których $E_c \geq 4 ds/m$ (SgP 2019). Z tego powodu pomiar E_c wydaje się być jedną z prostych i szybkich metod do użycia, a tym samym do oceny stanu gleby. Metoda jest standaryzowana, opisana w normie ISO 11265. Może być badana zarówno w pobieranych próbkach gleby zbiorczych, jak i pojedynczych. Dodatkowo parametr przewodności elektrolitycznej wykorzystuje się w ocenie wód podziemnych (Rozporządzenie w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu jednolitych części wód podziemnych), a zmiany tego parametru wskazują na dopływ wód słonych lub innych wód o jakości zagrażającej zanieczyszczeniem wód podziemnych.

Mobilność metali w dużym stopniu uzależniona jest od właściwości chemicznych i fizycznych gleb. W dużym stopniu zależy od odczynu, potencjał oksydacyjno-redukcyjnego, zawartości koloidów organicznych i mineralnych, obecność jonów i cząsteczek helatujących oraz składu granulometrycznego. W środowisku kwaśnym, metale zawarte w glebie, mogą zostać uruchomione. Szczególnie w glebach piaszczystych o ograniczonej adsorpcji kationów i niskiej zawartości substancji organicznych. Z reguły pierwiastki śladowe wiązane są silniej w glebach gliniastych i ilastych, o dużej zawartości ilitu koloidalnego i materii organicznej. W glebach o odczynie obojętnym i zasadowym, wraz ze wzrostem pH istotnie zmniejsza się mobilność i biodostępność metali. Dlatego wśród analiz gleby, zalecane by było określenie wartości pH w każdej analizowanej próbce gleby, poprzez pomiar w roztworze wodnym oraz w chlorku potasu w każdej badanej próbce, a nie wyłącznie dla warstwy powierzchniowej.

Dodanie identycznej treści dotyczy § 9 ust. 1 pkt 7 lit. a oraz § 10 ust. 1 pkt. 4 lit. b:

- **wartości pH_{H_2O} oraz pH_{KCl} w pobranych próbkach zbiorczych z głębokości 0-0,25 m ppt,**
- **wartości pH_{H_2O} oraz pH_{KCl} w pobranych próbkach pojedynczych z głębokości przekraczającej 0,25 m ppt,**

Do tej pory Rozporządzenie OZPZ odwołuje się do analizy pH wyłącznie dla II grupy gruntów w przypadku badania zawartości substancji powodujących ryzyko z grupy metali i metaloidu. Badania zawartości metali wykonuje się powszechnie w odniesieniu do niemal wszystkich potencjalnie zanieczyszczonych miejsc, na co wskazują przykładowe rodzaje działalności wymienione w części 1, 2 i 3 załącznika nr 2 do rozporządzenia OZPZ. Z uwagi na niewielki relatywnie koszt tych analiz oraz biorąc pod uwagę znaczące obniżenie kosztów badań wynikający z rezygnacji z badania wodoprzepuszczalności w każdej próbce pobranej w dla głębokości poniżej 0-0,25 m ppt dodatkowe obowiązki nie będą stanowiły nadmiernego obciążenia dla zarządzających terenem. Jednocześnie korzyści wynikające z jednoczesnego uzyskania informacji na temat potencjalnej mobilności metali w glebie uzasadniają wprowadzenie tych badań dodatkowych.

Referencyjne metodyki wykonywania badań zanieczyszczenia gleby i ziemi określa załącznik nr 3 do rozporządzenia. W punkcie 4 tego załącznika proponuje się dodanie metodyk wyszczególnionych w tabeli 6.1 w załączniku nr 6 do niniejszego opracowania.

Dla metod oznaczania metali zostały przedstawione techniki: ICP-OES, ICP-MS oraz ASA te same, co opisane w załączniku nr 3 do rozporządzenia OZPZ. Do oznaczania azbestu zaproponowano 3 najbardziej powszechne techniki mikroskopowe. Z powodu braku krajowych norm do oznaczania azbestu w glebie przedstawiono możliwość wykonania badań przy wykorzystaniu procedur badawczych opracowanych indywidualnie w laboratoriach na podstawie wybranej techniki. Metody te są uznawane przez Polskie Centrum Akredytacji. Obecnie jest co najmniej kilka laboratoriów posiadających akredytacje w zakresie metod dla oznaczania azbestu w próbkach powietrza lub odpadów, a czasem gleby. Jednocześnie niektóre laboratoria nie stosują rozróżnienia na próbki odpadów i gleby, gdyż mają metodę dostosowaną do oznaczania azbestu w fazie stałej.

W celu oznaczenia fluorków w glebach przedstawiono 3 możliwe techniki referencyjne z czego dla dwóch, wskazano normy wykorzystywane do oznaczeń próbek wody. Po wdrożeniu i akredytowaniu w laboratoriach, mogą być stosowane również dla matrycy glebowej.

Oznaczanie amonowych i nitrowych pochodnych benzenu oraz toluenu wykonuje się wieloma technikami. W niniejszym opracowaniu, z uwagi na powszechność dostępności technik chromatografii gazowej oraz cieczowej w laboratoriach, zaproponowano zastosowanie analizy HPLC oraz/lub GC-MS.

Największym wyzwaniem do oznaczania związków per- i polifluoroalkilowych (PFAS) jest możliwość wykorzystania bardzo zaawansowanej techniki LC/MS/MS jak również udział wyspecjalizowanego personelu. Urządzenia typu LC/MS/MS są kosztowne, i niezbyt powszechne dlatego ich obecność na rynku polskim jest nadal niszowa.

W tabeli sugerowanych technik referencyjnych i metod w wielu przypadkach nie wskazano metod przygotowania próbek do analizy z uwagi na wiele możliwości w zależności od posiadanego wyposażenia laboratorium i zastosowanej techniki. Ogólne zasady przygotowania próbek do badań zostały wskazane w załączniku nr 3 do Rozporządzenia OZPZ.

W przypadku braku znormalizowanych standardów wykonania analizy, najważniejszym kryterium oceny rzetelności badań powinna być uzyskana akredytacja danej metody dla laboratoriów posiadających wdrożony system zarządzania jakością ISO 17025.

Wyznaczone w ramach niniejszej pracy dopuszczalne zawartości w glebie w załączniku nr 2 należy traktować jako informację niezwykle przydatną dla pracowników rdoś, którzy zetkną się z planami remediacji i oceną znaczącego zagrożenia dla zdrowia ludzi lub stanu środowiska. Wyznaczone miejscowo specyficzne poziomy remediacyjne nie powinny zasadniczo odbiegać od podanych w niniejszej pracy.

11. Podsumowanie

Weryfikacja i wyznaczenie dopuszczalnych zawartości w glebie i w ziemi substancji powodujących ryzyko obejmowała wiele etapów. W pierwszym etapie pracy dla substancji innych niż wymienione w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ sprawdzono, czy substancje te odpowiadają definicji substancji powodującej ryzyko podanej w ustawie POŚ. Dla substancji spełniających ten warunek sporządzono charakterystykę na podstawie informacji w rozporządzeniu CLP wraz z oceną klas zagrożenia wymienionych w częściach 2-5 załącznika I do tego rozporządzenia.

Substancje zgłaszane jako zanieczyszczenie gleby i ziemi w postępowaniach prowadzonych przez rdoś, inne niż wymienione w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ obejmowały kilka grup substancji:

- I. pierwiastki promieniotwórcze,
- II. minerały krzemianowe,
- III. jony,
- IV. metale,
- V. tlenki metali,
- VI. solankę,
- VII. amonowe i nitrowe pochodne benzenu i toluenu,
- VIII. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne.

Autorzy niniejszej ekspertyzy, bazując na swoich wcześniejszych doświadczeniach, zaproponowali ustalenie dopuszczalnych zawartości także dla innych substancji powodujących ryzyko:

- antymonu;
- 1,2-dinitrobenzenu, 1,4-dinitrobenzenu, 2-amino-4,6-dinitrotoluenu;
- PFAS, czyli perfluorooctanosulfonianu (PFOS) oraz perfluorooctanianu (PFOA).

Pełną listę substancji powodujących ryzyko szczególnie istotnych dla ochrony powierzchni ziemi, zamieszczonych w rozporządzeniu CLP wraz z klasyfikacją zagrożenia, zaprezentowano w tabeli 1.1 załącznika nr 1 do ekspertyzy. Rozdział 2 przedstawia omówienie właściwości substancji zamieszczonych w tabeli 1.1 oraz innych substancji, które są zgłaszane jako zanieczyszczenie gleby i ziemi w postępowaniach prowadzonych przez rdoś, a nie spełniają definicji substancji powodującej ryzyko podanej w ustawie POŚ.

Opisano także procedurę pozwalającą stwierdzić, czy nowa substancja niewymieniona w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ jest substancją powodującą ryzyko, w przypadku zgłoszeń dotyczących występowania takich substancji w glebie i ziemi. Opiera się ona na ocenie:

- czy dana substancja spełnia kryteria substancji powodujące ryzyko,
- ocenie grup zagrożeń dla zdrowia ludzi i stanu środowiska, które są przypisane do substancji powodującej ryzyko,
- określenia, który sposób wyznaczenia dopuszczalnej zawartości w glebie na podstawie § 4 Rozporządzenia OZPZ jest adekwatny na podstawie właściwości substancji.

Podano szczegółowy opis metody oceny ryzyka zdrowotnego, z uwzględnieniem sposobu wykorzystania terenu oddzielnie dla substancji o działaniu toksycznym oraz rakotwórczym i mutagennym. Wskazano parametry narażenia wykorzystane do wyznaczenia dopuszczalnej zawartości w glebie zależne od sposobu wykorzystania terenu. Określono źródła pozyskania danych na potrzeby wykonania obliczeń szczegółowych.

Zastosowano różne kryteria interpretacyjne na potrzeby wyznaczenia zawartości dopuszczalnych dla substancji powodujących ryzyko. Dla substancji o działaniu toksycznym, zostało przyjęto kryterium zgodne z opisaniem w § 4, pkt 2 lit. a rozporządzenia OZPZ, czyli dopuszczalna wartość $HQ < 1$ dla wszystkich grup gruntów oraz dodatkowo $HQ < 3$ dla gruntów grupy IV. W niniejszej ekspertyzie wielkość ryzyka akceptowalnego rakotwórczego na poziomie 1×10^{-6} przyjęto jako główne kryterium do wyznaczenia dopuszczalnej zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie. Jest to kryterium 10-krotnie bardziej restrykcyjne niż podane w § 4, pkt 2 lit. b rozporządzenia OZPZ. Jednocześnie przyjęta wartość decyzyjna na poziomie 1×10^{-6} jest aż 100-krotnie bardziej restrykcyjna od 1×10^{-4} dla gruntów grupy IV.

Do ustalenia dopuszczalnej zawartości substancji powodującej ryzyko w glebie wykorzystano poziomy remediacyjny wyznaczony w oparciu o wyniki ryzyka zdrowotnego dla każdej substancji oddzielnie dla indywidualnej drogi narażenia. Oszacowanie tych wartości było jednak dopiero pierwszym krokiem do ustalenia ostatecznych dopuszczalnych zawartości w glebie substancji powodujących ryzyko.

W ekspertyzie przedstawiono dopuszczalne zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie określonych na liście w załączniku nr 1 oraz niewymienionych w załączniku do Rozporządzenia OZPZ wyznaczone na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego. Dopuszczalne zawartości substancji wyznaczono dla poszczególnych grup gruntów, co oddaje sposób zagospodarowania terenu. Wyniki oceny ryzyka zdrowotnego dla substancji o działaniu toksycznym i rakotwórczym omówiono oddzielnie. Oddzielnie zaprezentowano także analizę wpływu obecności substancji powodujących ryzyko w glebie i ziemi na stan środowiska z wykorzystaniem wskaźników ekologicznych ustalonych przez US EPA. Wyniki tych analiz zostały zaprezentowane w postaci ustalenia dopuszczalnej odrębnie dla substancji znajdujących się na liście w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ oraz niewymienionych na tej liście w tabelach 2.1 – 2.6 w załączniku nr 2 do ekspertyzy.

Przeanalizowano możliwość wyznaczenia dopuszczalnej zawartości dla pierwiastków promieniotwórczych, w tym radu. Przepisy krajowe (prawo atomowe) regulują dopuszczalną zawartość radu w glebie i ziemi, w związku z czym na potrzeby ochrony powierzchni ziemi powinno się wykorzystać podaną tam wartość. Stosowanie nadmiernie skomplikowanych metod do wyznaczenia dopuszczalnej zawartości izotopów promieniotwórczych (radu), w oparciu o metody obciążone znaczną niepewnością, nie jest zasadne.

Wobec braku możliwości wyznaczenia dopuszczalnej zawartości azbestu w glebie w oparciu o metodę oceny ryzyka zdrowotnego, na potrzeby niniejszej ekspertyzy wykorzystano wartości proponowane w innych krajach.

Wyznaczone w oparciu o metodę ryzyka zdrowotnego oraz przegląd wskaźników ekologicznych dopuszczalne zawartości w glebie i ziemi, z uwzględnieniem sposobu wykorzystania terenu, przed zaproponowaniem ostatecznych wartości, w tym zmian dla substancji zamieszczonych w obowiązującym obecnie załączniku nr 1, a także zawartości dopuszczalnych dla niewymienionych substancji, wymagały odpowiedniego uzasadnienia. W ramach niniejszej ekspertyzy uzasadnienie przeprowadzono dwutorowo.

Pierwszą grupę argumentów stanowił przegląd dostępnego piśmiennictwa obejmujący wyniki badań gleb w Polsce dla gleb użytków rolnych, leśnych, gleb występujących w naturalnym środowisku, gleb będących pod wyraźnym wpływem antropopresji, gleb z obszarów zurbanizowanych, przemysłowych lub zrekultywowanych. Wyniki studiów literaturowych zamieszczono w tabeli 3.1 oraz 3.2 załącznika 3 odpowiednio dla substancji znajdujących się na liście w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ oraz niewymienionych w tym załączniku.

Druga grupa argumentów obejmuje omówienie systemów prawnych oraz zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie w prawodawstwie UE obowiązującym w sześciu krajach Europy: Holandii, Czechach, Niemczech, Litwie, Włoszech i Wielkiej Brytanii. W tabeli 4.1 i 4.2 załącznika 4 do niniejszego opracowania przedstawiono porównanie dopuszczalnych zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie. Tabela 4.1 odnosi się do substancji zamieszczonych na liście w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ, natomiast tabela 4.2 omawia substancje powodujące ryzyko niewymienione na tej liście.

W celu ustalenia dopuszczalnych zawartości w glebie substancji powodujących ryzyko przyjęto następujące kryteria:

1. wartość wskaźników ekologicznych określonych przez US EPA;
2. najniższy poziom remediacyjny wyznaczony w oparciu o ocenę ryzyka zdrowotnego dla substancji o działaniu toksycznym lub rakotwórczym;
3. porównanie z obecnie stwierdzanymi poziomami substancji powodujących ryzyko w glebie i ziemi na terenie Polski, ze szczególnym uwzględnieniem substancji naturalnie występujących w glebach (pochodzenia mineralnego);
4. porównanie z wartościami dopuszczalnymi wyznaczonymi dla innych krajów europejskich, ze szczególnym uwzględnieniem państw sąsiadujących z Polską;
5. porównanie z obecnie obowiązującymi zawartościami (dla substancji występujących w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ).

Dla każdej substancji punktem wyjścia było ustalenie poziomu wskaźnika ekologicznego US EPA. Zazwyczaj był to poziom screeningowy dla gleb lub dla roślin. Wartość tę przyjmowano za dopuszczalną dla gruntów grupy II. Jednocześnie nie dokonywano podziału wartości na poszczególne podgrupy II-1, II-2 i II-3 w obrębie grupy II.

Dla terenów, w których dominującym receptorem jest człowiek, czyli grunty grupy I, III i IV przyjmowano za decyzyjne poziomy ryzyka $HQ=1$ dla substancji o działaniu toksycznym, a dla substancji o działaniu rakotwórczym i mutagennym $CR=10^{-6}$.

Dopuszczalne zawartości w glebie wyznaczone w oparciu o powyższe kryteria zamieszczono w tabelach 5.1 oraz 5.2 załącznika nr 5 do ekspertyzy, odpowiednio dla substancji znajdujących się na liście w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ oraz niewymienionych na tej liście.

Przeprowadzono dyskusję ustalenia wartości dopuszczalnej oddzielnie dla substancji powodujących ryzyko w glebie oddzielnie dla substancji wymienionych i niewymienionych w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ. Dla każdej substancji lub ich grupy wskazano także potrzebę zmiany dopuszczalnych zawartości w glebie i w ziemi dla substancji powodujących ryzyko znajdujących się na liście w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ.

Zmiany zawartości dopuszczalnej obejmują wszystkie metale, chociaż nie odnoszą się do wszystkich grup gruntów. Największe zmiany dotyczą gruntów grupy II, dla których proponuje się w większości wprowadzenie wartości bardziej rygorystycznych oraz rezygnację z wydzielania podgrup II-1, II-2 oraz II-3. Dopuszczalne zawartości wyznaczono dla chromu (VI), który można dodać do listy substancji w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ.

Proponuje się także zmniejszenie dopuszczalnej zawartości dla węglowodorów obydwu frakcji określanych jako: suma węglowodorów C6-C12 składników frakcji benzyn (na gruntach grupy III i IV) oraz suma węglowodorów C12-C35 składników frakcji oleju benzyn (na gruntach grupy II, III i IV).

Postuluje się również zmniejszenie dopuszczalnej zawartości benzenu i etylobenzenu na gruntach grup III i IV.

Jedne z bardziej znaczących zmian sugeruje się w odniesieniu do większości WWA, których poziomy w glebie mogłyby ulec podwyższeniu. Nie dotyczy to benzo(a)pirenu i dibenz(a,h)antracenu, a także naftalenu, dla których proponuje się obniżenie zawartości dla gruntów IV grupy, a dla benzo(a)pirenu i dibenz(a,h)antracenu również na gruntach grupy III. Jednocześnie należałoby rozważyć usunięcie benzo(ghi)peryleny z listy substancji w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ.

Niewielkie zmiany proponuje się wprowadzić dla węglowodorów chlorowanych poprzez obniżenie dopuszczalnej zawartości w glebie dla gruntów grupy IV w odniesieniu do: trichlorometanu; tetrachlorometanu; 1,2-dichloroetanu; 1,1,2,2-tetrachloroetanu; 1,4-dichlorobenzenu i heksachlorobenzenu; dla PCB zmiany zawartości miałyby dotyczyć gruntów grupy II i IV.

W przypadku pestycydów proponuje się znaczne zmiany dopuszczalnej zawartości dla grup gruntów I, II, III i IV, poza nielicznymi wyjątkami, dla których wartości postuluje się utrzymać na tym samym poziomie. Zdarza się, że związki te pojawiają się na terenach przeznaczonych pod budownictwo mieszkaniowe lub na terenach przemysłowych zupełnie nie związanych z produkcją lub magazynowaniem środków ochrony roślin. Nie ma natomiast potrzeby podnoszenia dopuszczalnej zawartości w glebie w skali całego kraju.

US EPA nie ustaliła poziomów screeningowych w glebach dla wszystkich czterech wymienionych na liście załącznika nr 1 do Rozporządzenia OZPZ pestycydów związków niechlorowanych: carbarylu, carbofuranu, manebu i atrazyny. Ich poziomy nie są odnotowywane w ramach prowadzonego monitoringu gleb ornych. Nie są także zamieszczone na 4 spośród 6 przejrzanych aktów prawnych innych krajów europejskich. W związku z tym proponuje się ich usunięcie z listy substancji powodujących ryzyko szczególnie istotnych dla ochrony powierzchni ziemi.

Podobnie w przypadku pozostałych zanieczyszczeń na liście w Rozporządzeniu OZPZ, US EPA nie ustaliła wskaźników ekologicznych dla tetrahydrofuranu, tetrahydrofotofenu i cykloheksanu. Nie są one także raportowane w glebach Polski. Nie zostały zamieszczone na listach substancji w innych krajach Europy poza Holandią, z którymi porównywano wartości zamieszczone w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ. W związku z tym proponuje się ich usunięcie z listy substancji powodujących ryzyko szczególnie istotnych dla ochrony powierzchni ziemi.

Nie postuluje się zmiany dopuszczalnej zawartości dla pozostałych substancji znajdujących się na liście w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ.

Nie proponuje się dodawania pierwiastków promieniotwórczych do załącznika nr 1 do rozporządzenia OZPZ.

Wobec braku możliwości wyznaczenia dopuszczalnej zawartości azbestu w glebie w oparciu o metodę oceny ryzyka zdrowotnego wykorzystano wartości proponowane w Holandii i Włoszech. Dla terenów grupy I, II i III zaproponowano wartość 100 mg/kg, a dla IV 1000 mg/kg.

Nie rekomenduje się rozszerzania listy załącznika nr 1 do rozporządzenia OZPZ o metale: glin, żelazo, mangan i srebro.

Zaproponowano rozszerzenie załącznika nr 1 do rozporządzenia o tal i antymon, dla których wyznaczono dopuszczalne zawartości dla wszystkich grup gruntu.

Zasadne jest rozważenie fluorków jako substancji powodujących ryzyko szczególnie istotnych dla ochrony powierzchni ziemi. Ustalone wartości dopuszczalne określono na podstawie przyjętych w innych krajach Europy:

- dla gruntów grupy II w oparciu o poziom dla piachów i gleb piaszczystych oraz glin i gleb gliniastych na Litwie,
- dla gruntów grupy I i III na podstawie wartości dla terenów mieszkaniowych we Włoszech,
- dla gruntów grupy IV w oparciu o maksymalną dopuszczalną zawartość na Litwie.

Sugeruje się, aby lista substancji w załączniku nr 1 do Rozporządzenia OZPZ została rozszerzona o osiem substancji amonowych i nitrowych pochodnych benzenu i toluenu wymienionych poniżej:

- anilinę;
- toluidynę;
- nitrobenzen;
- 1,3-dinitrobenzen;
- 2-nitrololuen;
- 2,4-dinitrotoluen;
- 2,6-dinitrotoluen;
- 2,4,6-trinitrotoluen.

Jeżeli piren, fluoren i fluoranten miałyby zostać dodane do listy substancji w załączniku nr 1 to z zawartościami wskazanymi w tabeli 5.2 załącznika 5. Jednak nie rekomenduje się rozszerzania listy substancji w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ o wymienione WWA.

PFAS należą do substancji, które od niedawna są przedmiotem troski środowisk naukowych, co znajduje wyraz w regulacjach prawnych krajów Unii Europejskiej. Z uwagi na to, że wyliczone wartości zostały oszacowane w oparciu o stosunkowo niedawno wyznaczone wskaźniki zastosowano dodatkowo przeliczenie 0,1 jako czynnik niepewności. Jednocześnie wartości dla terenów mieszkaniowych wykorzystano jako zawartości także dla gruntów grupy II. Wyznaczone w ten sposób wartości są co prawda wyższe od poziomu docelowego dla PFOS i PFOA w Holandii, ale zbliżone do zawartości ustalonych dla Wielkiej Brytanii.

Przeprowadzono także ocenę, w jaki sposób ustalenia ekspertyzy mogą być przydatne do zmiany treści rozporządzenia OZPZ. Zgłoszone w niniejszej ekspertyzie uwagi odnoszą się do:

- zmiany kryteriów decyzyjnych (dopuszczalnych wartości ryzyka), na potrzeby wyznaczenia dopuszczalnych zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie i ziemi o działaniu rakotwórczym;
- uproszczenia zapisów Rozporządzenia OZPZ poprzez wyznaczenie takich samych zawartości dopuszczalnych w glebie i ziemi;
- wprowadzenia zapisów umożliwiających interpretację oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi obejmującej także wody gruntowe,
- ograniczenia ilości badań wodoprzepuszczalności wykonywanych w każdej próbce z głębokości przekraczającej 0,25 m ppt;
- zrezygnowanie z wydzielenia podgrup II-1, II-2 i II-3 dla gruntów grupy II;
- badania dodatkowych parametrów dodatkowych w pobranych próbkach zbiorczych z głębokości 0-0,25 m ppt oraz w pobranych próbkach pojedynczych z głębokości przekraczającej 0,25 m ppt:
 - przewodności elektrolitycznej (E_c) wyrażanej np. w ms/cm,
 - wartości pH_{H_2O} oraz pH_{KCl} w pobranych próbkach zbiorczych,
 - wartości pH_{H_2O} oraz pH_{KCl} .

Referencyjne metodyki wykonywania badań zanieczyszczenia gleby i ziemi określa załącznik nr 3 do rozporządzenia. W punkcie 4 tego załącznika proponuje się dodanie metodyk wyszczególnionych w tabeli 6.1 w załączniku nr 6 do niniejszego opracowania.

12. Piśmiennictwo

1. Adamiec, E., Helios-Rybicka, E. 2004. Badania zawartości talu w glebach i trawach na obszarze oddziaływania przemysłu Zn-Pb w Bukownie. *Geologia*, T. 30, z. 2, 141-152.
2. Andrzej Greinert. 2011. Kobalt w środowisku przyrodniczym i antropogenicznym. Oficyna Wydawnicza Uniwersytetu Zielonogórskiego, s 132.
3. ATSDR, 2018: Toxicological Profile for Perfluoroalkyls, Draft for Public Comment
4. Baran A., Wieczorek J., Jaworska M. 2015. Zawartość rtęci w glebach województwa małopolskiego. *Studia I Raporty IUNG-PIB*, 46(20): 143-161.
5. Bartmiński P., Klimowicz Z. 2008. Właściwości sorpcyjne czarnych ziem Kotliny Sandomierskiej wytworzonych z różnych skał macierzystych. *Roczniki Gleboznawcze - Soil Science Annual*. 59(3/4), 7-16.
6. Bezak-Mazur E., Stoińska R., 2013: The importance of phosphorus in the environment – review article, *Archives of Waste Management and Environmental Protection*, 15(3): 33-42
7. Bilek M, Rybakowa M., 2014: Azotany(III) i (V) w wodzie pitnej studni kopanych i wierconych z terenu Podkarpacia, jako czynniki ryzyka methemoglobinemii, *Przegląd Lekarski*, 520-522;
8. Bloom J.C., Brandt J.T., 2010: Casarett and Doull's Essentials of Toxicology, Klaassen C.D., Watkins J.B. III, Chapter 11. Toxic Responses of the Blood, Pages: 335-354, New York McGraw-Hill Education, LLC;
9. Bobrownicki W., 1958: Technologia związków fosforowych. Praca zbiorowa, Warszawa, Państwowe Wydawnictwa Techniczne;
10. Bobryk E., Schmidt-Szałowski K., Sentek J., Szafran M., 2020: Technologia chemiczna nieorganiczna. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN;
11. Bojakowska I, Sokołowska G. 1996. Heavy metals in the Bystrzyca river flood plain. *Geol Quart* 40:467–480.
12. Bolewski A., 1987: Surowce mineralne świata. Fosfor – P₂O₅, Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne;
13. Boratyński K., Roszyk E., Roszyk S., Zięteck M. 1974: Porównanie metod oznaczania całkowitej zawartości miedzi, manganu, cynku i molibdenu w glebach. *Roczniki Gleboznawcze - Soil Science Annual*, 25, s. 67-74.
14. Brogowski Z., Kwasowski W. 2009. Sorpcja fosforanów przez część mineralną i organiczną gleby. *Roczniki Gleboznawcze - Soil Science Annual*, 60(1), s. 12-21.
15. Bubak A., 2019: The role of bioavailability and bioaccessibility of pollutants in Human Health Risk Assessment and remediation, NICOLE Fall workshop 2019 Warsaw, 7-8 listopada, materiał niepublikowany
16. Bubak A., Gzyl J., Kulka E.: Wstępna ocena wyników narażenia środowiskowego dzieci na ołów, kadm i WWA na Górnym Śląsku, w latach 1990 – 2008 (projekt 2-FUN) 2008; *Acta Toxicologica* 16 (Suplement) str. 21
17. Bubak A., Gzyl J.: Wykorzystanie wyników oceny ryzyka ekologicznego do priorytetyzacji źródeł zagrożeń środowiskowych pestycydami w miejscu badawczym w Jaworznie, W: *Warsztaty Naukowe „Ocena ryzyka zdrowotnego i ekologicznego na terenach rolniczych narażonych na oddziaływanie zanieczyszczeń chemicznych”*, IUNG-PIB, ISBN- 978-83-7562-114-3, Puławy 2012, str. 21-22
18. Burzyńska I. 2019: Monitoring of selected fertilizer nutrients in surface waters and soils of agricultural land in the river valley in Central Poland. *Journal of water and land developmnet*. No. 43 (X–XII): 41–48, <https://DOI.org/10.2478/jwld-2019-0061>.
19. Chojnicki J., Brzozowska A., Hryciuk A., Marczak R. 2010. Formy żelaza, glinu i manganu jako wskaźniki niektórych procesów glebotwórczych w glebach rezerwatu „Rybitew” Kampinoskiego Parku Narodowego. *Roczniki Gleboznawcze - Soil Science Annual*. 61(2), s. 29-36.
20. Cieśla W., Dąbkowska-Naskręt H., Siuda W. 1981. Stan zasolenia gleb w okolicy Inowrocławskich Zakładów Sodowych w Mątwach. *Roczniki Gleboznawcze - Soil Science Annual*. 32(2), 103-113.
21. Czarnowska K., Chojnicki J. 1993. Występowanie żelaza, manganu, chromu, niklu i kobaltu w glebach wytworzonych z najmłodszych lessów Równiny Błońsko-Sochaczewskiej. *Roczniki Gleboznawcze - Soil Science Annual*, 44(1/2) s. 81-91
22. Czerwiński Z. 1996. Zasolenie wód i gleb na terenach Kujaw. *Roczniki Gleboznawcze - Soil Science Annual*. 47(3/4), 131-143.

23. Czop M., Pietrucin D. 2016. Kompleksowa ocena stanu zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego na terenie dawnych Zakładów Chemicznych „ZACHEM” w Bydgoszczy wraz z określeniem wykazu działań koniecznych dla skutecznej remediacji. Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica, Kraków, czerwiec 2016.
24. Dąbkowska-Naskręt H. 1996. Wolne tlenki żelaza i ich wpływ na całkowitą powierzchnię właściwą gleb aluwialnych. Roczniki Gleboznawcze - Soil Science Annual. 47(3/4), 23-29.
25. Drożdż- Hara M. 1978. Studia nad wpływem zanieczyszczenia siarką na przemiany gleb uprawnych w sąsiedztwie kopalni siarki. Część II. Zmiany właściwości chemicznych i fizykochemicznych gleb uprawnych zanieczyszczonych siarką. Roczniki Gleboznawcze - Soil Science Annual. - 29(2), s. 135-150.
26. Dudziak A., Bednarek W. 1980. Przyswajalny bor i molibden w czarnoziemach hrubieszowsko-tomaszowskich. Roczniki Gleboznawcze - Soil Science Annual, 31(1), s. 37-62.
27. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej 31.05.2008. Komunikat Komisji w sprawie wyników analizy ryzyka i strategii ograniczania ryzyka stwarzanego przez następujące substancje: 2-nitrotoluen i 2,4-dinitrotoluen (2008/C 134/02);
28. Farbisz J. 2011. Badania jakości gleby i ziemi na terenie byłej bazy transportowej ze stacją paliw przy ul. Brzeskiej w Krakowie w obrębie działki NR 191/1 , Obręb 29 Nowa Huta. Raport wykonany na zlecenie Gminy Miejskiej Kraków- Urząd Miasta.
29. Filipek T., Badora A. 1992. Jony rozpuszczalne w wodzie w glebach zanieczyszczonych środkami do zwalczania śliiskości pośniegowej. Roczniki Gleboznawcze - Soil Science Annual. 43(3/4), 37-43.
30. Filipek-Mazur B., Tabak M., Gorczyca O. 2017. Siarka w glebach województwa małopolskiego – ocena zasobności i modelowanie zawartości pierwiastka w glebach. Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie. T. 17. Z. 2 (58) s. 51–68.
31. Fronczyk J., Lech M., Radziemska M., Sychowicz J. 2016. Przegląd Naukowy – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska nr 71: 21–30.
32. Furne J., Springfield J., Koenig T., DeMaster E., Levitt M.D., 2001: Oxidation of hydrogen sulfide and methanethiol to thiosulfate by rat tissues: a specialized function of the colonic mucosa, Biochemical Pharmacology, Vol.62, Issue 2, Pages 255-259, [https://doi.org/10.1016/S0006-2952\(01\)00657-8](https://doi.org/10.1016/S0006-2952(01)00657-8),
33. Gąsiorek M. 2010. Heavy metals in soils from district playgrounds in the northern part of Krakow. Ecological Chemistry and Engineering A, 17(8), 907-912.
34. Gąsiorek M., Kowalska J., Mazurek R., Pająk M. 2017. Comprehensive assessment of heavy metal pollution in topsoil of historical urban park on an example of the Planty Park in Krakow (Poland). Chemosphere, 179, 148-158.
35. Gąsiorek M., Niemyska-Łukaszuk J. 2004. Kadm i ołów w glebach antropogenicznych ogrodów klasztornych Krakowa. Roczniki Gleboznawcze - Soil Science Annual. 55(1), 127-134.
36. Gorlach E., Mazur T., 2001: Chemia rolna. Podstawy żywienia i zasady nawożenia roślin, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN;
37. Hepworth J.D., Waring D.R., Waring M.J., 2009: Chemia związków aromatycznych, Warszawa, PWN;
38. IARC 1977: Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Man Volume 14, Asbestos, ISBN 978-92-832-1214-0, <https://publications.iarc.fr/32>, dostęp: 19.11.2020
39. Isajenko K., Kardaś M., Piotrowska B., Piotrowska B., Kwiatkowska I., Stawarz O., Wojtkowski K., Kiełbasińska A., 2018. Monitorig promieniowania jonizującego realizowany w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska. Zadanie 3. Monitoring stężenia Cs-137 w glebie. ss. 33.
40. Isajenko K., Łukaszek-Chmielewska A., Bednarek M., Zielicz A, Smolarkiewicz M., Zwęgliński T. 2016. Zawartość gamma radionuklidów pochodzenia naturalnego i sztucznego w glebach w powiecie puławskim. Zeszyty Naukowe SGSP, Nr 60/4/2016.
41. Isajenko K., Piotrowska B., Fujak M., Kardaś M. 2011. Atlas radiologiczny Polski. GIOŚ. ss.60.
42. ISO 11265. 1994. Soil quality — Determination of the specific electrical conductivity
43. IUNG, 2019: Ochrona bioróżnorodności gleby warunkiem zdrowia obecnych i przyszłych pokoleń, red: Podleśny J., Kowalska B., ISBN 978-83-7562-318-5
44. IUNG. 2017. Monitoring Chemizmu Gleb Ornych Polski.
45. IUNG. 2020. Monitoring chemizmu gleb ornych. IUNG https://www.gios.gov.pl/chemizm_gleb/index.php?mod=wyniki&cz=H [dostęp 05.11.2020].
46. Jadczyzyn J., Mroczkowski W., Gosek S. 2014. Inżynieria i Ochrona Środowiska, t. 17, nr 1, s. 89-103.

47. Jaworska M., Mazurek R., Zaleski T., Gąsior M., Zdrożny P., Józefowska A., Kajdas B., Baran A. 2016. Zróżnicowanie stężenia rtęci w glebach leśnych zachodniej części Pienińskiego Parku Narodowego. W: redaktor, Lucyna Falkowska. Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, s. 65-70.
48. Jeszke A. 2013. Mobility and distribution of barium and strontium in profiles of podzolic soils. *Soil Science Annual*. 64, 1: 2-7. DOI: 10.2478/ssa-2013-0001 Vol.
49. Kabała C. 2001. Porównanie pojedynczej i sekwencyjnej ekstrakcji żelaza w glebach bielcowych. *Roczniki Gleboznawcze - Soil Science Annual*. 52(supl.), 191-197.
50. Kabała C., Bogacz A., Gałka B., Jezierski P., Łabaz B., Waroszewski J. 2013. Kationowa pojemność wymienna gleb na różnym podłożu geologicznym w Górach Stołowych. *Prace Geograficzne*, 135, 8-20.
51. Kabata-Pendias A., Pendias H., 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, PWN, Warszawa.
52. Kabata-Pendias A., Pendias H., 2011. *Trace Elements in Soils and Plants*. Taylor and Francis Group, LLC. Ss. 505.
53. Kabata-Pendias A., Szteke B. 2012. *Pierwiastki śladowe w geo- i biosferze*. Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa Puławy, ss. 270
54. Kalebasa D., Pakula K., Becher M. 2001. ekwencyjnie wydzielone frakcje żelaza i manganu z gleb wzbogaconych w żelazo. *Roczniki Gleboznawcze - Soil Science Annual*. 52(supl.), 183-190.
55. Kalembasa D., Pakula K., Jaremko D. 2011. Sorpcyjne właściwości gleb wysoczyzny siedleckiej. *Acta Agrophysica*, 18(2), 311-319.
56. Karbowska B. 2016. Presence of thallium in the environment: sources of contaminations, distribution and monitoring methods. *Environ Monit Assess*, 188, 640. doi: 10.1007/s10661-016-5647-y.
57. Karczewska A., Kaszubkiewicz J., Jezierski P., Kabała C., Król K. 2010. Stan zanieczyszczenia miedzią, ołowiem i kadmem gleb strefy ochronnej Huty Miedzi Legnica w 1982 i 2005 roku. *Roczniki Gleboznawcze - Soil Science Annual*, 61(1), s. 45-51
58. Kaszubkiewicz J., Ochman D., Kasina M., Kisiel J., Nowacka S., Szewczyk A. 2003. Zasolenie gleb w otoczeniu zbiornika osadów poflotacyjnych „Żelazny Most”. *Roczniki Gleboznawcze - Soil Science Annual*, 54(4), s. 91-102.
59. Kluk D., Steliga T. 2017. Efektywna metoda identyfikacji zanieczyszczeń ropopochodnych (TPH) i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w glebach. Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy, NAFTA-GAZ, Nr 7. doi: 10.18668/NG.2017.07.06
60. Korzeniowska J., Robaczyk Z., 2011: Czy światu grozi brak fosforu do produkcji nawozów?, *Nasza rola więcej z pola*, 2:13-14;
61. Kościańska B, Rodecka-Gustaw E., 2011: Nawozy sztuczne, azotyny, a nowotwory złośliwe, *Medycyna Ogólna i Nauki o Zdrowiu*, 17(1): 33-38;
62. Kowalska S., Sułkowski W., Sińczuk-Walczak H., 2000: Ocena stanu słuchu u pracowników narażonych na przewlekłe działanie dwusiarczku węgla i hałasu (Assessment of the hearing system in workers chronically exposed to carbon disulfide and noise), *Medycyna pracy*, Łódź, 51(2);
63. Kozak E. 2017. Wyniki pomiarów monitoringu promieniowania jonizującego na podstawie przeprowadzonych badań na terenie województwa Podkarpackiego w latach 201-2015. WIOŚ w Rzeszowie, ss. 22.
64. Krysiak A., Karczewska A. 2011. Wpływ zawodnienia na mobilność arsenu w glebach rejonu dawnego górnictwa złota i arsenu w Złotym Stoku.. *Roczniki Gleboznawcze*, LXII NR 2 WARSZAWA 2011: 240-248.
65. Kujawska J., Pawłowska M. 2019. Bioavailability of barium to *Trifolium pratense* L. in soils contaminated with drill cuttings. *Int. Agrophys.*, 33, 417-426. doi: 10.31545/intagr/112918
66. Lewak S., Kopcewicz J. (red), 2002: *Fotosynteza i chemosynteza w. Fizjologia roślin*, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN;
67. Lipiecka S., Domaszewicz A., Szeflińska K., Urbaniak W. 2009/2010. Method of asbestos separation in soil samples and determination by optical microscope. *Ars Separatoria Acta*, 7, 85-98.
68. Lis J., Pasieczna A., Karbowska B., Zembruski W., Lukaszewski Z. 2003. Thallium in Soils and Stream Sediments of a Zn–Pb Mining and Smelting Area. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 20, 4569–4572.
69. Malawska M., Wiłkomirski B. 2007. Analiza skażeń gleby polichlorowanymi bifenyłami (PCBs) i metalami ciężkimi (Cd, Pb) w otoczeniu szlaków kolejowych oraz węzła Ława główna. *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny*, 1997, 48, s. 343-349.

70. Malczewski D., Żaba J. 2006. ^{222}Rn and ^{220}Rn concentrations in soil gas of Karkonosze-Izera Block (Sudetes, Poland). *J Environ Radioact.* 2007;92(3):144-64. doi: 10.1016/j.jenvrad.2006.11.001. Epub 2006 Dec 27.
71. Malczewski D., Żaba J. 2017. ^{222}Rn and ^{220}Rn concentrations in soil gas of the Izera Massif (Sudetes, Poland) as a function of sampling depth. *Geological Quarterly*, 2017, 61 (4): 877–886.
72. Maliszewska-Kordybach B., Smreczak B., Klimkowicz-Pawlas A. 2013. Zagrożenie zanieczyszczeniami chemicznymi gleb na obszarach rolniczych w Polsce w świetle badań IUNG-PIB w Puławach. *Studia i Raporty IUNG-PIB, Zeszyt 35(9)*, s. 97-118.
73. Manahan S. E., 2006: Toksykologia środowiska. Aspekty chemiczne i biochemiczne, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN;
74. Marzec M., Kabała C. 2008. Wpływ uziarnienia, substancji organicznej i odczynu na zawartość wymiennych form żelaza i manganu w różnych typach gleb leśnych. *Roczniki Gleboznawcze - Soil Science Annual.* 59(3/4), s. 195-205.
75. Meinhardt B., Danielska I., Kubacka L., Hanula P. 2016. Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb w województwie dolnośląskim w 2015 roku. Obszary bezpośrednio zagrożone zanieczyszczeniami. WIOŚ we Wrocławiu, Wrocław. ss 96.
76. Miechówka A. 2001. Zawartość różnych form żelaza w rędzinach położonych powyżej górnej granicy lasu w Tatrach. *Roczniki Gleboznawcze - Soil Science Annual.* 52(supl.), 135-143.
77. Mielżyńska D., Siwińska E., Bubak A., 1998: Genotoksyczność 13 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w wybranych systemach in vitro, monografia Instytutu Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, ISBN 83-904906-8-4
78. Migaszewski Z., Gałuszka A., 2009: Podstawy geochemii środowiska, Warszawa, WNT;
79. Mocka A., (red) 2015: Gleboznawstwo, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN;
80. Moraczwska-Majkut K. Malina G. 2004: TNT-contaminated Soils in Poland: Status and Bioremediation Potentials, Conference: In: V.S. Magar, M.E. Kelley (Eds), "In Situ and On-Site Bioremediation 2003". Proceedings of the 7th International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium At: Orlando, USA Volume: CD-Rom, Paper C-05, Battelle Press, Columbus
81. Moskal S., Czerwińska K. 1962. Materiał do poznania radioaktywności gleb. *Roczniki Gleboznawcze*, 12, 331-341.
82. Newhook R., Meek M.E., Walker M., 2001: Carbon disulfide: hazard characterization and exposure-response analysis, *Journal of Environmental Science and Health, Part C: Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews*, Vol.19, Issue 1, Pages 125-160, <https://doi.org/10.1081/GNC-100103583>;
83. Niemyska-Łukaszuk J., Mliechówka A., Zaleski T. 2002. Gleby Pienińskiego Parku Narodowego i ich zagrożenia. *Pieniny – Przyroda i Człowiek* 7: 79–90.
84. Obmiński A. 1999. Określenie poziomu zanieczyszczeń powodowanych przez azbest w środowisku naturalnym (glebach i powietrzu) oraz obiektach budowlanych. *Prace Instytutu Techniki Budowlanej.* 2-3, 110-111.
85. Olszewski G., Boryło A., Skwarzec B. 2016. A study on possible use of *Urtica dioica* (common nettle) plant as polonium ^{210}Po and lead ^{210}Pb contamination biomonitor in the area of phosphogypsum stockpile. *Environ Sci Pollut Res*, 23:6700–6708.
86. Pasieczna, A. 2012.A. Molibden i cyna w glebach Polski. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego.* 450, 75-81.
87. Pasieczna, A. 2012.B. Zawartość antymonu i bizmutu w glebach użytków rolnych Polski. *Polish Journal of Agronomy.* 10, 21–29
88. Pasieczna, A. 2014. Zawartość rtęci w glebach oraz osadach rzecznych i strumieniowych w regionie śląsko-krakowskim. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego.* 457, 69-86.
89. Pietrzak S. 2015. Zawartość siarki w glebach użytków zielonych w Polsce w latach 2009–2011. *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie.* T. 15. Z. 2 (50) s. 97–113.
90. Piotrowska-Niczyporuk R., 2015: Elementy ekotoksykologii. Wybrane metody analityczne, Białystok, Wydawnictwo Uniwersytetu w Białymstoku;
91. Plak A. 2007. Czynniki kształtujące zawartość i formy arsenu w glebach aglomeracji lubelskiej. *Acta Agrophysica. Monografie.* 148, 3, ss. 149.
92. Podstawczyńska A., Kozak K., Pawlak W., Mazur J. 2010. Seasonal and diurnal variation of outdoor radon (^{222}Rn) concentrations in urban and rural area with reference to meteorological conditions. *Nukleonika*, ;55(4):543–547.

93. Radka Daňková R., Jarošová A., Poláková Š. 2016: Analysis of Phthalate Presence in Agricultural Soils in the Czech Republic, Pol. J. Environ. Stud. Vol. 25, No. 1, 443-446, DOI: 10.15244/pjoes/60314
94. Rejmer P., 1997: Podstawy ekotoksykologii, Lublin, Wydawnictwo Ekoinżynieria;
95. Różański S., Bartkowiak A., Jaworska H. 2013. Forms of iron as an indicator of pedogenesis in profiles of selected soil types of the northern area of kujawsko-pomorskie province, Poland Soil Science Annual. 64, 3/: 98-105.
96. Sapek B., 2010: Uwalnianie azotu i fosforu z materii organicznej gleby, Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie (Water-Environment-Rural Areas), 10: 229-256.
97. Sapek B., 2014: Nagromadzenie i uwalnianie fosforu w glebach – źródła, procesy, przyczyny, Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie (Water-Environment-Rural Areas), 14: 77–100.
98. Sapota A., Kilanowicz A., 2009: Nitrotoluen – mieszanina izomerów. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego, Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy, 2(60): 93–132
99. Schmidt-Szałowski K., Szafran M., Bobryk E., Sentek J., 2013: Technologia chemiczna. Przemysł nieorganiczny, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN;
100. Schumann W., 2003: Minerale świata, Warszawa Wydawnictwo "Alma – Press";
101. Seńczuk W., (red) 2006: Toksykologia współczesna, Warszawa, Wydawnictwo Lekarskie PZWL;
102. Siebielec G., Smreczak B., Klimkowicz-Pawlas A., Kowalik M., Kaczyński R., Koza P., Ukalska-Jaruga A., Łysiak M., Wójtowicz U., Poręba L., Chabros E. 2017. Raport z III etapu realizacji zamówienia „Monitoring Chemizmu Gleb Ornych w Polsce w Latach 2015–2017”. IUNG Puławy, ss190.
103. Sitarek K., Lebrecht G., 2000: Siarczan (VI) dimetylu: dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego, Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy, Nr 2 (24): 105-124.
104. Siwińska E., Mielżyńska D., Smolik E., Bubak A., Kwapuliński J.: Evaluation of intra- and interindividual variation of urinary 1-hydroxypyrene, a biomarker of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. Sci Total Environ. 1998 Jun 30;217(1-2):175-83.
105. Smreczak B., Jadczyżyn J., Klimkowicz-Pawlas A., Ukalska-Jaruga A. 2015. Stan zanieczyszczenia gleb pierwiastkami śladowymi oraz struktura użytkowania gruntów w rejonie Olkusza. Studia i Raporty IUNG-PIB, ZESZYT 46(20): 125-141.
106. Smreczak B., Siebielec G., Ukalska-Jaruga A., Klimkowicz-Pawlas A. 2018. Ocena zawartości kadmu, cynku i ołowiu oraz benzo(a)pirenu w glebach użytkowanych rolniczo – dwadzieścia lat monitoringu chemizmu gleb ornych Polski, Studia i Raporty IUNG-PIB, 58(12): 81-95,
107. Solecki T. 2011. Zanieczyszczenie podłoża gruntowego i wody gruntowej węglowodorami ropopochodnymi na terenie lokalizacji stacji paliw naftowych w Książu Wielkim. Wiertnictwo Nafta Gaz, Tom 28, Zeszyt 4, 2011, s. 719-727.
108. Sołek-Podwika K., Niemyska-Lukaszuk J., Ciarkowska K. 2005. Zasiarczenie gleb pól górniczych byłej kopalni siarki Grzybów. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych. 505, 399-405.
109. Sołek-Podwika K., Ciarkowska K. 2012. Właściwości gleb z miejsca składowania siarki. Soil Science Annual, Vol. 63, 2: 46-48.
110. Stevenson, F. J., Cole M.A., 1999: Cycles of soils: carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients, John Wiley & Sons, New York.
111. Stróżyk, M., Mielżyńska, D., Warzecha, L., Bubak, A.: Mutagenic activity of the polyaromatic fractions of organic compounds isolated from the extract of airborne particulate matter, Bromatologia i Chemia Toksykologiczna, 2000, VOL 33; PART 2, pp. 167-176
112. Strzelecki R., Wołkowicz S., Szewczyk J., Lewandowski, P. 1994. Radioecological Maps of Poland. Part. II, PIB, Warsaw, 14.
113. Swakoń J., Kozak K., Paszkowski M., Gradziński R., Łoskiewicz J., Mazur J., Janik M., Bogacz J., Horwacik T., Olko P. 2005. Radon concentration in soil gas around local disjunctive tectonic zones in the Krakow area. J Environ Radioact. ;78(2):137-49. doi: 10.1016/j.jenvrad.2004.04.004.
114. Szczerbiński R., Karczewski J., Fiłon J., 2006: Azotany (V) w wodzie do picia, jako czynnik ryzyka zdrowotnego ludności województwa podlaskiego, Roczniki Państwowego Zakładu Higieny, 57(1): 39-48;
115. Szymańska J.A., Frydrych B., 2009: 2-Toliloamina - Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego, Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy, 2(60):149–173;

116. Technologia chemiczna organiczna - wybrane zagadnienia, Kociótek-Belawejder E., Wrocław 2013, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu;
117. Trząski L., Gzyl G., Kura K., Łabaj P., Gzyl J., Wcisło E., Bubak A., Płaza G., Krzyżak J., Bartyzel A., Ertel T., Kirchholtes H. J., von Schnakenburg P., Zanini A., Alberti L., Lombi S., Lorenzo C., de Salvia A., Bagnato F., Bertoldo S., Pedron R., Torielli V., Gnocchi A., Ocelka T., Kohout P., Pavliska L., Kovanic P.: Transnational Guideline for Implementing Innovative Tools for Remediation (projekt FOKS), Katowice 2012, pp.42
118. Urbański T., 1955: Chemia i Technologia Materiałów Wybuchowych, Warszawa Wydawnictwo Ministerstwa Obrony Narodowej.
119. Wardak C., Grabarczyk M., Reszko-Zygmunt J., 2020: Oznaczanie azotanów w warzywach i w wodzie pitnej metodą potencjometryczną i spektrofotometryczną, LAB, Katowice, 6: 13-15;
120. Widłak M. 2013. Ocena zawartości glinu wymiennego i wybranych parametrów gleb województwa świętokrzyskiego. Proceedings of ECOpole. 413-420DOI: 10.2429/proc.2013.7(1)056 2013;7(1)
121. Winiarek P., Kruk A. 2017. Analiza wybranych parametrów chemicznych gleb wzdłuż linii kolejowych”. Scientific Review – Engineering and Environmental Sciences. 26 (4), 498–513, DOI:10.22630/PNIKS.2017.26.4.48
122. Wysocka A., Olszyna A., Komorowska I., Popowska M., 2017: Nitrozwiazki aromatyczne – charakterystyka i metody biodegradacji, Postępy Mikrobiologii, 56(3): 289–305
123. Wysocka M. 2002. Zależność stężenia radonu od warunków geologiczno-górnicych na terenie Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Prace Naukowe GIG, Górnictwo i środowisko, Kwartalnik, 3, 25-41.
124. Zadrożny P., Miechówka A. 2008. Bielicowanie jako czynnik warunkujący rozmieszczenie siarki w profilu glebowym. Roczniki Gleboznawcze - Soil Science Annual. - 59(3/4) s. 298-302
125. Zejda J.E., Skiba M., Król B., Jędrzejczak A., Bubak A.: Stężenie ołowiu i parametry hematologiczne krwi w populacji dzieci zamieszkałych w Bytomiu, Padiatria Polska LXXIII, 1998, 4: 297-304 (Lead concentrations and blood haematological parameters in children population living in Bytom)

13. Spis tabel

Tabela 4. Sposoby użytkowania grup gruntów	43
Tabela 5. Parametry narażenia a sposób użytkowania terenu	46
Tabela 6. Głębokość pobierania próbek zorientowana na użytkowanie w badaniach gleby na człowieka i uprawy	76

14. Spis rysunków

Rysunek 3. Schemat oceny ryzyka zdrowotnego - metoda US EPA	41
Rysunek 4. Model konceptualny oceny ryzyka zdrowotnego	41

15. Załączniki

Załącznik 1

Tabela 1.1. Lista substancji powodujących ryzyko szczególnie istotnych dla ochrony powierzchni ziemi zamieszczonych w rozporządzeniu CLP wraz z klasyfikacją zagrożenia	115
---	-----

Załącznik 2

Tabela 2.1. Dopuszczalna zawartość w glebie substancji powodujących ryzyko o działaniu toksycznym oszacowana na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego dla substancji wymienionych w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ	137
Tabela 2.2. Dopuszczalna zawartość w glebie substancji powodujących ryzyko o działaniu rakotwórczym oszacowana na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego dla substancji wymienionych w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ	140
Tabela 2.3. Dopuszczalna zawartość w glebie substancji powodujących ryzyko ustalona w oparciu o ekologiczne wskaźniki ustalone przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (US EPA) dla substancji wymienionych w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ	143
Tabela 2.4. Dopuszczalna zawartość w glebie substancji powodujących ryzyko o działaniu toksycznym oszacowana na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego dla substancji niewymienionych w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ	146
Tabela 2.5. Dopuszczalna zawartość w glebie substancji powodujących ryzyko o działaniu rakotwórczym oszacowana na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego dla substancji niewymienionych w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ	147
Tabela 2.6. Dopuszczalna zawartość w glebie substancji powodujących ryzyko ustalona w oparciu o ekologiczne wskaźniki ustalone przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (US EPA) dla substancji niewymienionych w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ	148

Załącznik 3

Tabela 3.1. Przegląd zawartości substancji powodujących ryzyko w glebach Polski – substancje z załącznika nr 1 do rozporządzenia OZPZ	149
Tabela 3.2. Przegląd zawartości substancji powodujących ryzyko w glebach Polski – substancje niewymienione w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ	155

Załącznik 4

Tabela 4.1. Przegląd zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie w prawodawstwie UE – substancje z załącznika nr 1 do rozporządzenia OZPZ (mg/kg)	159
Tabela 4.2. Przegląd zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie w prawodawstwie UE – substancje niewymienione w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ (mg/kg)	169

Załącznik 5

Tabela 5.1. Porównanie dopuszczalnych zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie określonych dla głębokości 0-0,25 m ppt wymienionych w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ z propozycjami zmiany dopuszczalnych zawartości wyznaczonymi na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego lub ekologicznego	175
Tabela 5.2. Propozycje dopuszczalnych zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie ustalone na podstawie oceny ryzyka zdrowotnego lub ekologicznego dla głębokości 0-0,25 m ppt dla substancji niewymienionych w załączniku nr 1 do rozporządzenia OZPZ	180

Załącznik 6

Tabela 6.1. Metody instrumentalne oraz metodyki referencyjne pomiarów zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie i ziemi	181
--	-----