

# PROTE

Technologie dla Środowiska Sp. z o.o.

✉ **PROTE**  
**ul. Franciszka Firlika 26**  
**60-692 Poznań**

e-mail: [prote@prote.pl](mailto:prote@prote.pl)

[www.prote.pl](http://www.prote.pl)

**RODZAJ OPRACOWANIA:** **Raport z badań prób ścieków oraz prób wód powierzchniowych z cieką wodnego Gęśnik po katastrofie ekologicznej w miejscowości Zielona Góra – Przylep. Część I.**

**LOKALIZACJA:** **Dawne Zakłady Mięsne Przylep.**

**REJON:** **PRZYLEP**

**GMINA:** **ZIELONA GÓRA**

**POWIAT:** **ZIELONA GÓRA**

**WOJEWÓDZTWO:** **LUBUSKIE**

**ZLECENIODAWCA:** **URZĄD MARSZAŁKOWSKI WOJEWÓDZTWA  
LUBUSKIEGO W ZIELONEJ GÓRZE**

**AUTORZY:** **mgr inż. Józef Czechowski**

**mgr Paweł Rotter**

**POZNAŃ, wrzesień 2023 r.**

---

tel: (061) 654-55-70  
(061) 654-55-82  
fax: (061) 654-55-79

# SPIS TREŚCI

1.	Lokalizacja i zagospodarowanie. Funkcje użytkowe terenu. Charakterystyka miejsca badań i skrócony opis wydarzeń.	1
	Obszary i obiekty ustawowo chronione.	3
2.	Planowany i zrealizowany zakres prac terenowych i badawczych.	3
2.1	Prace i badania terenowe. Prace kameralne.	4
2.2	Analizy laboratoryjne pobranych próbek.	15
3.	Ocena występowania znaczącego zagrożenia dla zdrowia ludzi i stanu środowiska.	16
3.1.	Postać chemiczna, w jakiej występuje zanieczyszczenie i jego biodostępność.	16
3.2.	Możliwość rozprzestrzeniania się zanieczyszczenia.	123
3.3.	Środowisko oraz ludzie, którzy mogliby ucierpieć w wyniku zanieczyszczenia.	124
4.	Porównanie oznaczonych w pobranych próbach substancji i zw. chemicznych z aktualnymi przepisami prawnymi.	128
5.	Podsumowanie i wnioski.	136
6.	Literatura i przypisy.	139

## ZAŁĄCZNIKI

1. Ogólna lokalizacja dawnych Zakładów Mięśnych Przylep.
2. Mapa topograficzna. Rejon dawnych Zakładów Mięśnych Przylep.
3. Lokalizacja obszarów chronionych w rejonie dawnych Zakładów Mięśnych Przylep. Zielona Góra.
4. Certyfikaty akredytacji ALS Poland Sp. z o.o. oraz ALS Laboratory Group. ALS Czech Republic. s.r.o.
5. Raporty z badań laboratoryjnych wraz z opisem metodyk analitycznych.
6. Lokalizacja miejsc poboru próbek wód powierzchniowych zanieczyszczonych chemikaliami oraz wodami pogaśniczymi. Zielona Góra, Przylep - rejon dawnych zakładów mięśnych.
7. Karty charakterystyki substancji chemicznych.

Poznań, dn. 12 września 2023 r.

Niniejsza ekspertyza określająca rodzaj oraz wpływ na zdrowie i życie ludzi i zwierząt, zanieczyszczeń jakie przedostały się do środowiska gruntowo-wodnego wraz z wodami pogaśniczymi, w rejonie dawnych Zakładów Mięśnych Przylep, w wyniku pożaru hal z chemikaliami oraz w trakcie trwania akcji gaszenia, przygotowana została w oparciu o analizę dostępnych materiałów archiwalnych, obowiązujących aktów prawnych, wyników badań laboratoryjnych pobranych próbek wód oraz obserwacji poczynionych podczas wizji lokalnej z dnia 26 lipca 2023 r. oraz badań terenowych przeprowadzonych w dniu 2 sierpnia 2023 r. przez wykwalifikowaną kadrę spółki PROTE Technologie dla Środowiska z Poznania i laboratorium ALS. Prace terenowe, badawcze i dokumentacyjne zrealizowano na zamówienie Województwa Lubuskiego, Urząd Marszałkowski Województwa Lubuskiego w Zielonej Górze, na mocy umowy nr PN.I.632.7.2023 z dnia 2 sierpnia 2023 r.

## **1. Lokalizacja i zagospodarowanie terenu. Funkcje użytkowe terenu. Charakterystyka miejsca badań i skrócony opis wydarzeń.**

Tereny dawnych Zakładów Mięśnych Przylep zlokalizowane są w północno-zachodniej części miasta Zielona Góra, administracyjne przynależą do dzielnicy Nowe Miasto. Miejscowość Przylep do 2014 r. funkcjonowała jako wieś, następnie w wyniku przekształceń przyłączona została do m. Zielona Góra.

W rejonie ul. Przylep – Solidarności i ul. Przylep – Zakładowa obowiązują miejscowy plan zagospodarowania przestrzennego (MPZP) zatwierdzony Uchwałą nr LVI.713.2017 z dnia 26 września 2017 r., zmieniony następnie Uchwałą nr V.108.2019 z dnia 26 lutego 2019 r., Rady Miasta Zielona Góra w sprawie miejscowego planu zagospodarowania przestrzennego w rejonie ul. Przylep-Zakładowa w Zielonej Górze. Ogólną lokalizację przedmiotowego miejsca przedstawiono na mapie poglądowej w *Załączniku nr 1*, zaś w *Załączniku nr 2* mapę topograficzną rejonu.

Dwie hale magazynowe, w których doszło do zapalenia chemikaliów zlokalizowane są na działkach nr 765/96 obręb 60 Zielona Góra (identyfikator: 086201\_1.0060.765/96) oraz nr 765/95 obręb 60 Zielona Góra (identyfikator: 086201\_1.0060.765/95). Zgodnie z ww. MPZP teren ten oznaczono symbolem P/U5 – jako tereny zabudowy produkcyjno-usługowej.

Punkty poboru prób ścieków i wód powierzchniowych zlokalizowano na północ od terenu dawnych Zakładów Mięśnych w Przylepie, ze względu na charakterystyczny jednostronny kierunek odpływu wód opadowych z przedmiotowego rejonu do przepływającego w pobliżu, częściowo skanalizowanego cieką wodnego Gęśnik. Bezpośrednio w miejscach poborów wszystkich prób nie obowiązuje aktualnie MPZP.

Historia zakładów mięśnych sięga połowy lat 70 zeszłego wieku. W latach 1974–1975 szwedzka firma *Byggproduktion AG* wybudowała w Przylepie kombinat przetwórstwa mięśnego, o którym pisano, że był jednym z „największych w Europie”. Przedsiębiorstwo połączono z działającymi w Zielonej Górze zakładami mięśnymi, miało za zadanie obsługę przetwórstwa w dawnych województwach zielonogórskim i gorzowskim. Zakłady Mięśne Przylep działały do 1994, rok później sytuacja finansowa firmy była tak zła, że zdecydowano się na ogłoszenie upadłości. Upadły zakład przejął 15 Narodowy Fundusz Inwestycyjny, produkcję zawieszono, a obiekty popadły w ruinę [72]. Obecnie z obiektów i z infrastruktury dawnych zakładów mięśnych korzystają różne podmioty gospodarcze.

Jedną z firm, która funkcjonowała na przedmiotowym obszarze była spółka Awinion (KRS: 0000399700) z siedzibą przy ul. Rynkowej 23 w Budzynie. Przedsiębiorstwo to w latach 2014 – 2015 zgromadziła w wynajętej hali kilka tysięcy ton przeróżnych odpadów niebezpiecznych. Odpady zapakowane były głównie w pojemniki typu mauzer, beczki oraz różnej maści wiaderka. Składowane były na paletach.

W dniu 22 lipca 2023 r. doszło do pożaru zgromadzonych chemikaliów. Z ogniem, toksyczną chmurą i trującymi odciekami, strażacy walczyli przez kolejny dzień, przy czym dogaszanie i monitoring pogorzeliśka po składowisku odpadów trwał kolejne kilka dni. W trakcie pożaru odcieki chemikaliów oraz wód pożarowych, spływając po betonowych, często uszkodzonych i nieszczelnych nawierzchniach, trafiały do okolicznego gruntu oraz bezpośrednio do kanalizacji technicznej i deszczowej dawnych zakładów mięśnych. O ile infiltracja zanieczyszczeń do środowiska przez powierzchnie utwardzone była ograniczona i przebiegała stosunkowo wolno, o tyle przepływ skażonych wód podziemną kanalizacją, szczególnie deszczową, odbywał się bez przeszkód, zaś odcieki trafiały do cieką wodnego Gęśnik oraz do dwóch niewielkich, regulowanych stawów rybnych (każdy o pow. ok. 3,5 tys m<sup>2</sup>) zasilanych poprzez betonowy kolektor podziemny fi1000. Kanał Gęśnika (inaczej zwanego Myszka) to prawobrzeżny dopływ Łączy, która z kolei za Czerwieńskim wpada do Zimnego Potoku będącego lewostronnym dopływem Odry.

**Obszary i obiekty ustawowo chronione.**

Przedmiotowy rejon Zakładów Mięśnych Przylep nie jest położony w obrębie żadnej strefy poddanej ochronie na podstawie Ustawy o ochronie przyrody. Nie wchodzi w obszar Natura 2000. Nie ma tu obiektów chronionych ani pomników przyrody, rezerwatów czy obszarów chronionego krajobrazu. Wg informacji GDOŚ [71] obszary wydzielone i prawnie chronione znajdujące się najbliżej od przedmiotowego miejsca badań, na które mogłyby ewentualnie wpływać zanieczyszczenia uwolnione do środowiska w sposób niekontrolowany, to:

## a) Obszary Chronionego Krajobrazu:

- Krośnieńska Dolina Odry – o pow. ok. 12,5 tys. ha, zlokalizowany w odległości ok. 4,9 km; Czynna ochrona ekosystemów obszaru, realizowana w ramach racjonalnej gospodarki rolnej, leśnej i rybackiej, polega na zachowaniu różnorodności biologicznej siedlisk przyrodniczych Doliny Środkowej Odry.

## b) Natura 2000 Obszary Specjalnej Ochrony:

- Dolina Środkowej Odry PLB080004 – dyrektywa ptasia, o pow. ok. 33,7 tys. ha, zlokalizowany w odległości ok. 4,2 km; obszar specjalnej ochrony ptaków.

## c) Natura 2000 Specjalne Obszary Ochrony:

- Krośnieńska Dolina Odry PLH080028 – dyrektywa siedliskowa, o pow. ok. 19,2 tys. ha, zlokalizowany w odległości ok. 4,2 km; specjalny obszar ochrony siedlisk.

W **Załączniku nr 3** umieszczono mapkę dokumentacyjną rejonu nieczynnych Zakładów Mięśnych Przylep na tle form ochrony przyrody.

**2. Planowany i zrealizowany zakres prac terenowych i badawczych.**

Na etapie planistycznym prac badawczych, ze względu na awaryjny tryb działania, wyznaczając punkty poboru prób środowiskowych oparto się głównie o przeprowadzoną w dniu 26 lipca 2023 r. wizję lokalną przedmiotowego terenu. Jednocześnie mając na uwadze aktualną pogodę, warunki terenowe oraz jego ukształtowanie, dotychczasowy charakter przedmiotowego miejsca, sposób jego wykorzystywania oraz rodzaj uzbrojenia terenu, głównie w postaci podziemnej wodnościekowej infrastruktury technicznej i technologicznej, wytypowano miejsca, z których pobrane do analiz laboratoryjnych próbki, oddają najbardziej realny, rzeczywisty obraz jakościowo – ilościowy zanieczyszczeń, które przedostały się do środowiska gruntowo-wodnego w wyniku pożaru chemikaliów – odpadów niebezpiecznych,

a tym samym które mogłyby stanowić element zagrożenia dla jakości gleby, ziemi i wód podziemnych oraz zdrowia i życia ludzi i zwierząt. W związku z powyższym zgodnie z aktualnymi wytycznymi.

Poniżej w **Tabeli nr 1** zestawiono planowane i faktycznie zrealizowane działania w ramach prac terenowych, badawczych oraz dokumentacyjnych.

**Tabela nr 1.** Planowane i faktycznie zrealizowane działania.

Zadanie/czynność	Planowane	Wykonane
Wizja lokalna.	tak	tak
Akredytowany pobór próbki ścieków z kolektora betonowego podziemnej instalacji technicznej dawnych Zakładów Mięśnych Przylep, odprowadzającej wody deszczowe do naziemnych zbiorników retencyjnych – przeciwpożarowych, pełniących obecnie funkcję stawów rybnych położonych na działce nr ewid. 1/4 obręb 0060 Zielona Góra.	tak	tak
Akredytowany pobór próbki wód powierzchniowych/ścieków ze zbiornika retencyjnego (staw wschodni) położonego na działce nr ewid. 1/4 obręb 0060 Zielona Góra, w którym stwierdzono masowe śnięcie ryb.	tak	tak
Akredytowany pobór próbki wód powierzchniowych/ścieków z ciekłu wodnego Gęśnik, bezpośrednio przed zaporą utworzoną z prasowanej słomy, w obszarze działki nr ewid. 418/5 obręb 0060 Zielona Góra.	tak	tak
Akredytowany pobór próbki wód powierzchniowych/ścieków z ciekłu wodnego Gęśnik, ok. 10 – 20 m za zaporą utworzoną z prasowanej słomy, w obszarze działki nr ewid. 418/1 obręb 0008 Płoty, w rejonie tzw. Doliny Bobrów.	tak	tak
Akredytowane fizykochemiczne analizy laboratoryjne pobranych próbek ścieków i wód powierzchniowych.	4 próbki	4 próbki
Pomiary wysokościowe – niwelacja geodezyjna punktów sondowań.	tak	tak
Opracowanie dokumentacji powykonawczej.	tak	tak

## 2.1. Prace i badania terenowe. Prace kameralne.

Wszystkie prace realizowane przez przedsiębiorstwo PROTE prowadzone były pod specjalistycznym nadzorem branżowym. Spółka PROTE pracuje w zgodzie z następującymi zintegrowanymi systemami zarządzania:

- system zarządzania jakością zgodny z normą PN-EN ISO 9001:2015-10,
- system zarządzania środowiskowego zgodny z normą PN-EN ISO 14001:2015-09,
- system zarządzania bezpieczeństwem i higieną pracy zgodny z normą PN-ISO 45001:2018-06.

W wytypowanych miejscach pobierano próbki wód/ścieków każdorazowo wykorzystując nowy zestaw narzędzi składający się z czerpaka, wiaderka oraz lejka, w celu wyeliminowania możliwości wystąpienia wtórnych zanieczyszczeń lub ich przeniesienia

pomiędzy kolejnymi pobieranymi próbkami. Ze względu, że pobór próbki ścieków/wód powierzchniowych, z kolektora ks1000 odbywał się faktycznie ze studni retencyjnej – rozdzielczej zainstalowanej na zakończeniu betonowego rurociągu, tuż przed stawami rybnymi, dokonano pomiarów głębokości zalegania zwierciadła wód/ścieków za pomocą elektronicznej świstawki hydrogeologicznej z dokładnością 1 cm. Świstawka wyposażona jest w sygnał akustyczny i świetlny, który wskazuje moment zetknięcia się elektrody pomiarowej z wodą.

W celu zachowania najwyższej jakości pobieranych próbek i uchwycenia warunków najbardziej reprezentatywnych dla badanego środowiska w kontekście aktualnej sytuacji związanej z wystąpieniem pożaru hal z chemikaliami, wszystkie pozyskane próbki umieszczano w certyfikowanych, zgodnych z akredytacją, pojemnikach dostarczanych bezpośrednio z laboratorium ALS. Pojemniki na próbki napełniane były każdorazowo bez zbędnego pośpiechu w celu wyeliminowania możliwości napowietrzenia wody w wyniku przepływu turbulentnego. Dodatkowo stosowano zasadę napełniania pod korek, w celu uniemożliwienia przechodzenia lotnych związków z fazy ciekłej do fazy gazowej. Jednocześnie pojemniki z próbkami uszczelniono w taki sposób aby w czasie transportu do laboratorium jakość próbek nie uległa pogorszeniu i nie traciły one jakiegokolwiek swojej części. Opakowanie chroniło pojemniki przed możliwością zanieczyszczenia z zewnątrz szczególnie w pobliżu otworu i samo również nie było źródłem zanieczyszczenia. Podczas transportu do laboratorium próbki przechowywano w ciemności i chłodzie.

Próbki ścieków pobierane były zgodnie z normą PN-ISO 5667-10:2021-11, zaś wód powierzchniowych z rzek pobierane były zgodnie z normą PN-EN ISO 5667-6:2016-12. W trakcie poboru prowadzono pomiary uzupełniające:

- pH wody/ścieków - wg PN-EN ISO 10523:2012,
- przewodność elektryczna właściwa - wg PN-EN-27888:1999,
- redox - CSN 75 7367:2011
- temperatura - wg PN-77 C-04584.

Poniżej w **Tabeli nr 2** zestawiono wyniki pomiarów wykonywanych w warunkach polowych w miejscu poboru próbek.

**Tabela nr 2.** Zestawienie wyników połowych pomiarów parametrów fizykochemicznych.

Nr próbki	oznaczenie punktu pomiarowego	Rzędna zw. wody [ m n.p.m.]	pH	przewodność [ uS]	Redox [mV ]	Temperatura [°C]
P1	1 - kolektor ks 1000	65,85	3,32	9627	224,8	16,6
P2	2 - staw wschodni	---	7,27	666	-9,6	21,4
P3	3 - ciek Gąśnik przed tamą	---	5,89	621	102,8	17,4
P4	4 - ciek Gąśnik za tamą	---	5,24	771	161,2	18,7

--- nie wykonywano pomiarów

**Fot. nr 1.** Pobór próbek ze studni ka1000 - 2.VIII.2023 r.



**Źródło:** Archiwum prywatne (fot. J. Czechowski).



**Fot. nr 2.** Pobór próbek ze stawu - 2.VIII.2023 r.

**Źródło:** Archiwum prywatne (fot. J. Czechowski).

W trakcie prac terenowych prowadzonych w rejonie stawów rybnych ustalono, iż na działce nr 1/5 obręb 60 Zielona Góra (identyfikator: 086201\_1.0060.1/5) w niewielkiej odległości ok. 45 m, na zachód od podziemnego kolektora ks1000 odprowadzającego wody opadowe z terenów dawnych Zakładów Mięśnych Przylep, zlokalizowana jest studnia czerpalna ujmująca prawdopodobnie pierwszy poziom wodonośny. Współrzędne geodezyjne posadowienia studni to y: 5761315.268; x: 5530425.929, zaś geograficzne to: szer. 51°59'05.73219" i dł. 15°26'34.47328". Najpewniej, opierając się o informacje zawarte w portalu internetowym Państwowego Instytutu Geologicznego [geolog.pgi.gov.pl](http://geolog.pgi.gov.pl) [73] jest to otwór eksploatacyjny oznaczony symbolem 5740076 – Zakłady Mięsne wykonany w 1973 r. Bezpośrednio w okolicy zlokalizowane są jeszcze dwie inne studnie oznaczone symbolem 5740125 – Zakłady Mięsne oraz 5740127 – Zakłady Mięsne wykonane w 1979 r., których nie odnaleziono.

Zmierzone w studni w dniu 2 sierpnia 2023 r. zwierciadło wód podziemnych zalegało na gł. 3,39 m p.p.t. tj. na rzędnej 64,34 m n.p.m. Studnia posiada stalową osłonę o średnicy

ok. 25 cm, jest nieznacznie wyniesiona ponad teren, dostęp do niej jest praktycznie nieograniczony. Pobrana ze studni woda podziemna wyłącznie do oceny organoleptycznej nie wykazywała znamion jakichkolwiek zanieczyszczeń, również tych analogicznych do stwierdzanych (kolor i zapach) w kolektorze, stawach oraz cieką wodnym Gęśnik.

Po zakończeniu wszystkich badań terenowych związanych z poborem prób środowiskowych wykonano niwelację geodezyjną terenu i punktów pomiarowych – sondowań oraz punktów charakterystycznych, nawiązując do Państwowej sieci geodezyjnej. Rozmieszczenie przestrzenne otworów sondujących oraz punktów poboru próbek powierzchniowych, poprzez wyznaczenie współrzędnych geodezyjnych płaskich, szerokości i długości geograficznej oraz rzędnych wysokościowych, określono z użyciem profesjonalnego kontrolera polowego GPS firmy Topcon FC-500 sparowanego z odbiornikiem GNSS Topcon HiPer SR oraz opracowano przy pomocy programu Surfer ver.16 firmy GoldenSoftware. Poniżej, w **Tabeli nr 3** zestawiono wyniki pomiarów geodezyjnych (układ współrzędnych płaskich PL-2000 strefa 5, układ współrzędnych wysokościowych Amsterdam).

**Tabela nr 3.** Zestawienie wyników pomiarów geodezyjnych.

Nr próbki	oznaczenie punktu pomiarowego	współrzędne płaskie Y	współrzędne płaskie X	rzędna wysokościowa [m n.p.m.]	szer. geograficzna	dł. geograficzna
P1	1 - kolektor ks 1000	5761398.154	5530456.812	67.391	51°59'08.40798"	15°26'36.11817"
P2	2 - staw wschodni	5761444.025	5530469.282	64.912	51°59'09.88973"	15°26'36.78629"
P3	3 - ciek Gąśnik przed	5762353.278	5530552.489	63.466	51°59'39.29313"	15°26'41.43825"
P4	4 - ciek Gąśnik	5762376.094	5530518.957	59.562	51°59'40.03801"	15°26'39.68798"

W pobliżu dawnych Zakładów Mięśnych Przylep, funkcjonuje Lotnisko Aeroklubu Ziemi Lubuskiej. W miejscu zlokalizowana jest stacja meteorologiczna systemu NETATMO posiadająca deszczomierz oraz anemometr. Aktualne i archiwalne dane dzienne dostępne są w trybie on-line. Ze względu na fakt, że ciek wodny Gęśnik, choć posiada dwa naturalne źródła, zasilany jest przede wszystkim wodami opadowymi, z punktu widzenia relacji ilości wody czystej do tej skażonej chemikaliami, które przedostawały się wraz z wodami pogaśniczymi do cieką wodnego w dniach od 22 lipca do czasu zakończenia akcji gaśniczej, ważnym czynnikiem jest wskazanie ilości opadów jakie miały miejsce w okresie pomiędzy 19 lipca 2 sierpnia br., przy czym dla oszacowania tego wpływu potrzebne byłyby dane

dotyczące wielkości zlewni Gęśnika oraz ilości wód pożarowych jakie wykorzystano do gaszenia pożaru hal z chemikaliami – odpadami niebezpiecznymi. Niestety takimi informacjami spółka PROTE nie dysponuje. W *Tabeli nr 4* oraz *Tabeli nr 4a* zestawiono wyników pomiarów ilości opadów w rejonie Lotniska Aeroklubu Ziemi Lubuskiej

**Tabela nr 4.** Zestawienie wyników pomiarów ilości opadów w rejonie Lotniska AZL. Lipiec 2023

Data	2023 r.													
	Lipiec													
	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
(suma dziennych opadów) [mm/m <sup>2</sup> ]	1,0	0,0	3,9	0,4	0,0	0,0	0,8	1,8	2,9	0,9	9,5	0,5	0,3	0,8

**Tabela nr 4a.** Zestawienie wyników pomiarów ilości opadów w rejonie Lotniska AZL. Sierpień 2023

Data	2023 r.													
	sierpień													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
(suma dziennych opadów) [mm/m <sup>2</sup> ]	4,6	0,2	0,7	0,0	4,7	33,8	5,8	7,3	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1

Analizując dane sumy dziennych opadów w okresie tuż przed, w trakcie oraz po ugaszeniu pożaru składowiska odpadów niebezpiecznych, przyjmując że zlewnia Gęśnika odprowadza wody opadowe z opóźnieniem kilku, kilkunastogodzinnym, należy przyjąć, że w dniach pomiędzy 18 a 21 lipca br. zasilanie ciekłu opadami było niewielkie i wyniosło łącznie 5,4 mm/m<sup>2</sup> i prawdopodobnie wody te spłynęły przed rozpoczęciem akcji gaśniczej prowadzonej przez straż pożarną. Zatem w chwili wybuchu pożaru ilość i poziom wód w przedmiotowym ciekłu wodnym była niewielka. W dniach 22 – 23 lipca br., kiedy płonęły hale z chemikaliami nie odnotowano żadnych opadów, w okresie tym Gęśnik od wysokości stawów rybnych zasilany był głównie wodami pogaśniczymi wraz z rozpuszczonymi, rozproszonymi lub zemulgowanymi w niej fazami związków lub substancji chemicznych, które uwolniły się w sposób niekontrolowany do środowiska w trakcie pożaru. W odległości ok. 1,5 km w linii prostej od miejsca pożaru zlokalizowana jest tzw. Dolina Bobrów, w której Gęśnik spowalnia swój bieg tworząc liczne rozlewiska, silnie meandrując. Zatem obszar ten w sposób

naturalny przejął rolę bufora zatrzymując część zanieczyszczeń. Niestety od dnia 24 lipca rozpoczął się okres dżdżysty i w przeciągu 11 kolejnych dni spadło w okolicy 23 mm deszczu na każdy m<sup>2</sup> powierzchni. Pomimo zastosowanych przez służby ratownicze słomianych tam sorpcyjnych uszczelnionych żwirem, które dobrze sprawdzają się w przypadku blokowania przepływu laminarnego ośrodka wielofazowego np. woda – olej, nie powstrzymało to przed masowym przepływem skażonych odcieków/wód powierzchniowych do Doliny Bobrów i dalej w kierunku Odry. W kolejnych dniach, szczególnie pomiędzy 5 a 9 sierpnia br. spadło łącznie ponad 5,3 cm/m<sup>2</sup> wody, co prawdopodobnie doprowadziło do znacznego rozcieńczenia pozostających w Gęśniku zanieczyszczeń oraz częściowego wypłukania skażeń z osadów dna i brzegów.

**Fot. nr 3.** Zastoisko wód przed pierwszą tamą na cieką Gęśnik – 26.VII.2023 r.



**Źródło:** Archiwum prywatne (fot. J. Czechowski).

**Fot. nr 4.** Zastoisko wód za pierwszą tamą na cieką Gęśnik – 2.VIII.2023 r.

*Źródło:* Archiwum prywatne (fot. J. Czechowski).

W omawianym w niniejszym opracowaniu okresie tj. pomiędzy 26 lipca br. (wizja lokalna) a 2 sierpnia br. (pobór próbek) na przedmiotowym terenie z pewnością pracowały służby, których zadaniem było usuwanie skutków wycieku do środowiska wód pogaśniczych wraz z zanieczyszczeniami. Prowadzono prace pompowe w rejonie przepustu gdzie usytuowano pierwszą tamę, tuż przed Doliną Bobrów. Odciek gromadzono w zbiornikach typu mauzer o objętości 1000 dm<sup>3</sup>. W dniu 2 sierpnia br. w rejonie przepustu (pierwszej tamy) zidentyfikowano 6 zbiorników wypełnionych całkowicie lub częściowo brunatną cieczą (Fot. nr 5), prawdopodobnie wypompowaną przed tamą oraz jeden kontener na odpady stałe (Fot. nr 6). Łącznie w zbiornikach zgromadzono ok. 5 m<sup>3</sup> odpadów ciekłych.

Powyżej opisane sytuacje, które zadziały się w okresie od 22 lipca do 2 sierpnia br., miały zdecydowany wpływ na wyniki analiz laboratoryjnych pobranych próbek, które choć pozyskane 10 dni po wygaszeniu pożaru nadal wykazywały znaczące przekroczenia norm dla ścieków i wód powierzchniowych wskazane w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej - Dz. U. 2019 poz. 1311 [25] oraz Rozporządzeniu Ministra Infrastruktury - Dz.U 2021, poz. 1475 [70].

**Fot. nr 5 i 6.** Odpady zgromadzone w rejonie przepust na cieką Gęśnik - 2.VIII.2023 r.



*Źródło:* Archiwum prywatne (fot. J. Czechowski).

**Fot. nr 6.** Pusty kanał – łącznik ciek Gęśnik z kolektorem ks1200 - 26.VII.2023 r.



*Źródło:* Archiwum prywatne (fot. J. Czechowski).

**Fot. nr 7.** Pusty punkt wcięcia łącznika kolektora ks1200 w ciek Gęśnik - 26.VII.2023 r.



*Źródło:* Archiwum prywatne (fot. J. Czechowski).



## 2.2. Analizy laboratoryjne pobranych próbek.

Pobór i analizy laboratoryjne próbek wód powierzchniowych i ścieków przeprowadziły akredytowane laboratoria ALS Poland Sp. z o.o. z siedzibą przy ul. Pawła Stalmacha 23 w Skoczowie oraz ALS Laboratory Group. ALS Czech Republic. s.r.o. Na Harfe 336/9. 190 00 Prague 9. Certyfikaty akredytacji w/w laboratoriów przedstawiono w **Załączniku nr 4**.

Wszystkie pobrane próbki wód i ścieków poddano analizie laboratoryjnej w zakresie:

- Alkilofenole,
- węglowodory aromatyczne BTEX,
- chlorofenole,
- chlorowane węglowodory,
- ftalany,
- glikole,
- halogenowe lotne związki organiczne,
- niehalogenowe lotne związki organiczne,
- węglowodory ropopochodne C6-C12, C10-C40, C6-C35, C12-C35,
- suma wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA),
- rozpuszczone metale/głównie kationy,
- niemetalowe substancje nieorganiczne: siarczany ( $\text{SO}_4$ ), fosfor ogólny (P), azot Kjeldahla, azot ogólny jako (N), chlorki (Cl), cyjanki ogólne, cyjanki związane, siarczany ( $\text{SO}_4$ ), azot azotanowy azotany ( $\text{NNO}_3$ ),
- PBBs
- PCB
- dioksyne i furany (PCDD i PCDF),
- adsorbowane halogenki organiczne (AOX),
- fenole,
- pestycydy,
- pestycydy chloroorganiczne,
- związki perfluorowane.

Raporty z badań laboratoryjnych wraz z opisem metodyk analitycznych zamieszczono w **Załączniku nr 5**. Miejsca poboru próbek środowiskowych wskazano na mapie poglądowej w **Załączniku nr 6**.

Należy podkreślić, iż z powodu charakteru zanieczyszczenia, bardzo skomplikowanego rodzaju matrycy oraz silnych interferencji w przypadku wybranych próbek wód/ścieków w trakcie prac laboratoryjnych modyfikowano metodyki dla poszczególnych parametrów, pozostając jednak w zgodzie z obowiązującymi procedurami badawczymi. Jednocześnie ze względu na obowiązujące w laboratorium standardy i wdrożony system zarządzania jakością takie działania uzgadniano w relacji ALS - PROTE.

### **3. Ocena występowania znaczącego zagrożenia dla zdrowia ludzi i stanu środowiska.**

Dokonując oceny występowania znaczącego zagrożenia dla zdrowia ludzi lub stanu środowiska, zgodnie z zapisami Art. 17b. 1 Ustawa z dnia 13 kwietnia 2007 r. o zapobieganiu szkodom w środowisku i ich naprawie (Dz. U. z 2020, poz. 2187 t.j.) uwzględnia się w szczególności:

- a. postać chemiczną, w jakiej występuje zanieczyszczenie i jego biodostępność;
- b. możliwość rozprzestrzeniania się zanieczyszczenia;
- c. potencjalne drogi narażenia, z uwzględnieniem rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w zależności od właściwości gleby, ukształtowania, budowy geologicznej i warunków hydrogeologicznych, a także pokrycia terenu;
- d. środowisko oraz ludzi, którzy mogliby ucierpieć w wyniku zanieczyszczenia;
- e. występowanie na terenie zanieczyszczonym i w jego okolicy zwłaszcza gruntów uprawnych, ogrodów, parków, placów zabaw, terenów sportowych, budynków mieszkalnych i użytkowych, form ochrony przyrody, zasobów wody pitnej i ujęć wody.

W ramach niniejszego raportu przygotowano części a, b oraz d, które uzupełnione zostaną po zakończeniu fazy badań ekotoksyczności pozyskanego materiału badawczego. Jeżeli ocena występowania znaczącego zagrożenia dla zdrowia ludzi lub stanu środowiska wykaże, że nie występuje znaczące zagrożenie dla zdrowia ludzi lub stanu środowiska, Regionalny Dyrektor Ochrony Środowiska może zwolnić podmiot korzystający ze środowiska, w drodze decyzji, z obowiązku przeprowadzenia działań naprawczych albo nie przeprowadzać działań.

#### **3.1. Postać chemiczna, w jakiej występuje zanieczyszczenie.**

Zgodnie z wynikami badań laboratoryjnych próbek środowiskowych wody, pozyskanych w kolektorze ks1000 (oznaczenie próbki P1) oraz wschodnim stawie rybnym (oznaczenie próbki P2) zlokalizowanych na terenie działki nr 1/4 obręb 0060 (Przylep)

Zielona Góra oraz w cieką wodnym Gęśnik przed tamą (oznaczenie próbki P3) na działce nr 418/5 obręb 0060 (Przylep) Zielona Góra oraz w cieką wodnym Gęśnik z tamą (oznaczenie próbki P4) działce nr 418/1 obręb 0008 Płoty, na podstawie przeprowadzonej szczegółowej analizy tych rezultatów, jednoznacznie należy stwierdzić, iż w opisywanym przypadku substancjami powodującymi ryzyko szczególnie istotne dla ochrony powierzchni ziemi przedmiotowego terenu są:

a) W przypadku wód powierzchniowych i ścieków.

- węglowodory aromatyczne BTEX,
- chlorofenole,
- ftalany,
- glikole,
- halogenowe lotne związki organiczne,
- niehalogenowe lotne związki organiczne,
- ogólne węglowodory ropopochodne (lotne) C6-C12,
- węglowodory ropopochodne C10-C40, C6-C35, C12-C35,
- suma wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA),
- rozpuszczone metale: arsen (As), bar (Ba), beryl (Be), bor (B), chrom (Cr), cyna (Sn), cynk (Zn), cyrkon (Zr), fosfor ogólny (P), glin (Al), kadm (Cd), kobalt (Co), krzem, lit (Li), magnez (Mg), mangan (Mn), miedź (Cu), molibden (Mo), nikiel (Ni), ołów (Pb), potas (K), rtęć (Hg), siarka (S), stront (Sr), sód (Na), tytan (Ti), wanad (V), wapń (Ca) oraz żelazo (Fe),
- niemetalowe substancje nieorganiczne: siarczany (SO<sub>4</sub>), fosfor ogólny (P), azot Kjeldahla, azot ogólny jako (N), chlorki (Cl), cyjanki ogólne, cyjanki związane, siarczany (SO<sub>4</sub>), azot azotanowy azotany (NNO<sub>3</sub>),
- dioksyne i furany (PCDD i PCDF),
- adsorbowane halogenki organiczne (AOX),
- fenole,
- pestycydy,
- związki perfluorowane.

Wartości stężeń dla poszczególnych substancji powodujących ryzyko w poddanych analizie próbkach przedstawiono w **Tabeli nr 5**.

Tabela nr 5. Zestawienie wyników analiz laboratoryjnych wybranych parametrów.

PARAMETRY	Jed.	P2	P1	P3	P4
		staw	kolektor	przed tamą	za tamą
<b>BTEX</b>					
Benzen	µg/L	0.38, 0.57	26.1, 53.3	4.73, 5.44	7.22, 9.58
Toluen	µg/L	2.19, 1.38	608, 259	183, 83.6	263, 77
Etylobenzen	µg/L	1.23, 2.09	46.4, 137	39.5, 43.3	36.7, 57.6
Meta- i para ksylen	µg/L	5.22, 12.1	202, 578	126, 312	138, 374
Orto-ksylen	µg/L	1.15, 2.22	47.6, 165	40.0, 47.5	38.3, 62
Suma BTEX	µg/L	19.2, 9.36	1540, 581	591, 294	766, 297
Suma ksylenów	µg/L	6.37, 14.3	250, 744	166, 359	176, 436
Suma TEX	µg/L	8.98	555	289	290
<b>Chlorofenole</b>					
2.6-Dichlorofenol	µg/L	0.58		1.94	1.91
2.4@2.5-Dichlorofenol	µg/L	1.37	5.27	6.08	6.01
2.4.6-Trichlorofenol	µg/L	0.19		0.99	0.73
Suma 6 dichlorofenoli	µg/L	1.90	5.27	8.02	7.92
suma 19 chlorfenoli	µg/L			9.01	8.65
Sumę mono-, di-, tri- i Tetrachlorfenoli	µg/L			9.01	8.65
<b>Ftalany</b>					
Ftalan dimetylu	µg/L		104	8.58	10.8
Ftalan dietylu	µg/L			3.75	4.51
Ftalan di-n-butylu	µg/L			0.72	0.74
Ftalan diizobutylu	µg/L		6.22	2.42	2.40
Ftalan benzylu butylu	µg/L			0.72	0.72
Suma 10 ftalanów	µg/L		110	16.2	19.2
<b>Glikole</b>					
monopropylenoglikol	mg/L		57.0	0.769	1.91
Glikol etylenowy	mg/L		145	0.484	4.76
Glikol dietylenowy	mg/L		92.3	0.657	1.26
<b>Halogenowane lotne związki organiczne</b>					
1.1.2.2-Tetrachloroetan	µg/L		10.9	4.13	4.76
1.2-Dichloroetan	µg/L		14.0	0.96	1.12
Chlorobenzen	µg/L			0.46	0.50
Tetrachlorometan	µg/L			0.13	0.13
Trichloroeten	µg/L	0.36	1.90	0.76	0.78
Tetrachloroeten	µg/L	8.36	222	104	96.0
Chloroform	µg/L	0.68	42.9	4.41	5.10
Suma 4 trihalogenometanów	µg/L	0.68	42.9	4.41	5.10
Suma 5 chlorowanych etenów	µg/L	8.72	224	105	96.8
Suma trichloroetenu i tetrachloroetenu	µg/L	8.72	224	105	96.8

Tabela nr 5 cd. Zestawienie wyników analiz laboratoryjnych wybranych parametrów.

PARAMETRY	Jed.	P2	P1	P3	P4
		staw	kolektor	przed tamą	za tamą
<b>Niehalogenowane lotne związki organiczne</b>					
1.2.4-Trimetylobenzen	µg/L		17.2	12.6	9.8
1.3.5-Trimetlobenzen	µg/L			2.7	2.1
Styren	µg/L	1.35	51.0	47.7	53.8
Suma BTEXS	µg/L	10.7	632	342	351
n-Butanol	µg/L		54800	990	1910
izobutanol	µg/L		5800		265
indan	µg/L		2.38	2.24	1.97
1.4-dioksyna	µg/L		974		
tert-Butyl alkohol	µg/L	9.7	518	22.9	33.6
Eter tert-butyloowo-metylowy (MTBE)	µg/L		6.92		0.25
<b>Niemetalowe parametry nieorganiczne</b>					
Fosfor ogólny (P)	mg/L	0.224	26.8	1.59	1.63
Azot Kjeldahla	mg/L	7.64	382	15.5	16.8
Azot ogólny jako N	mg/L	7.64	387	15.5	16.8
Chlorki (Cl)	mg/L	45.4	935	85.2	93.6
Cyjanki ogólne	mg/L		0.226	0.011	
Cyjanki wolne	mg/L		0.173		
Cyjanki związane	mg/L		0.053		
Siarczany (SO4)	mg/L	175	4340	144	217
Suma NNO2 + NNO3	mg/L		4.75		
Azot azotanowy (NNO3)	mg/L		4.75		
<b>Ogólne węglowodory ropopochodne(lotne)</b>					
C6 - C12 frakcja	mg/L	0.107	4.21	0.698	0.866
<b>Parametry złożone</b>					
Adsorbowalne halogenki organiczne (AOX)	mg/L	0.123	6.80	0.649	0.404
Indeks fenolowy	mg/L	0.505	300	12.9	20.7
<b>PCDD i PCDF (dioksyny i furany)</b>					
1234678-HpCDF	pg/L		250	330	
OCDF	pg/L		110	410	
TEQ-Lowerbound	pg/L	0	2.7	3.7	0
TEQ-Upperbound	pg/L	4.9	7.4	7.9	5
<b>Pestycydy</b>					
2-hydroksy-atrazyna	µg/L		10.4		
Dimethoate	µg/L		14.2		
Fenpropidyna	µg/L		6.09		
Isoproturon	µg/L			1.22	1.35
pirymetanił	µg/L		9.59		
prometryna	µg/L		6.74	3.0	2.80

Tabela nr 5 cd. Zestawienie wyników analiz laboratoryjnych wybranych parametrów.

PARAMETRY	Jed.	P2	P1	P3	P4
		staw	kolektor	przed tamą	za tamą
<b>Pestycydy chloroorganiczne</b>					
Hexachlorocyclohexane Gamma	µg/L	0.085	2.43	2.24	1.94
Suma 4 heksachlorocykloheksanów	µg/L	0.085	2.43	2.24	1.94
Suma 5 heksachlorocykloheksanów	µg/L	0.085	2.43	2.24	1.94
Suma 25 OCPs + 3 CBs	µg/L		2.43	2.24	1.94
Suma 27 OCP + 3 CBs	µg/L		2.43	2.24	1.94
Suma 29 OCP + 3 CBs	µg/L		2.43	2.24	1.94
<b>Rozpuszczone metale/główne kationy</b>					
Arsen (As)	mg/L		0.0463		
Bar (Ba)	mg/L	0.0909	0.181	0.0857	0.103
Beryl (Be)	mg/L		0.00110		
Bor (B)	mg/L	0.236	8.04	0.402	0.527
Chrom (Cr)	mg/L	0.0036	4.63	0.0206	0.0264
Cyna (Sn)	mg/L		0.102		
Cynk (Zn)	mg/L	0.0397	48.3	1.18	1.92
Cyrkon (Zr)	mg/L		0.0564		
Fosfor ogólny (P)	mg/L		29.7	1.35	1.42
Glin (Al)	mg/L	0.020	45.5	0.341	0.605
Kadm (Cd)	mg/L	0.00120	0.936	0.00893	0.0411
Kobalt (Co)	mg/L	0.0059	0.488	0.0082	0.0134
Krzem	mg/L	1.28	43.5	5.40	5.45
Lit (Li)	mg/L	0.0117	0.898	0.0221	0.0318
Magnez (Mg)	mg/L	5.24	49.7	3.33	4.05
Mangan (Mn)	mg/L	0.555	32.8	0.556	0.876
Miedź (Cu)	mg/L	0.0024	1.97	0.0139	0.0190
Molibden (Mo)	mg/L	0.0498	4.05	0.905	0.544
Nikiel (Ni)	mg/L	0.374	19.5	0.377	0.554
Ołów (Pb)	mg/L		0.363		
Potas (K)	mg/L	10	180	17.8	16.9
Rtęć (Hg)	µg/L		2.60	0.0544	0.0385
Siarka (S)	mg/L	51.4	1840	46.3	62.2
Stront (Sr)	mg/L	0.202	1.31	0.0949	0.125
Sód (Na)	mg/L	41.7	1330	57.8	70.3
Tytan (Ti)	mg/L		0.124	0.0032	0.0020
Wanad (V)	mg/L		0.121	0.0017	0.0016
Wapń (Ca)	mg/L	70.4	440	29.4	38.6
Żelazo (Fe)	mg/L	4.04	592	5.04	6.97

**Tabela nr 5 cd.** Zestawienie wyników analiz laboratoryjnych wybranych parametrów.

PARAMETRY	Jed.	P2	P1	P3	P4
		staw	kolektor	przed tamą	za tamą
<b>Węglowodory ropopochodne</b>					
C10-C40 frakcja	mg/L	0.218	2.94	1.68	1.83
C6 - C35 frakcja (suma)	mg/L	0.167	6.64	2.22	2.54
C12 - C35 frakcja (suma)	mg/L	0.060	2.43	1.52	1.67
<b>Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)</b>					
Naftalen	µg/L			4.7	5.2
Acenaftylen	µg/L		0.666	0.519	0.437
Antracen	µg/L		0.181	0.071	0.045
Benzo(a)antracen	µg/L		0.182	0.042	0.036
Benzo(a)piren	µg/L		0.103	0.0437	0.0354
Benzo(b)fluoranten	µg/L		0.211	0.108	0.095
Benzo(g,h,i)perylene	µg/L		0.071	0.047	0.037
Benzo(k)fluoranten	µg/L		0.056	0.032	0.027
Chryzen	µg/L		0.283	0.080	0.065
Fluoranten	µg/L	0.018	0.721	0.139	0.112
Indeno(1.2.3.cd)piren	µg/L		0.064	0.044	0.038
Naftalen	µg/L	0.286	8.80	5.07	4.40
Fenantren	µg/L	0.030	0.893	0.348	0.297
Piren	µg/L	0.012	0.658	0.120	0.098
Suma 16 WWA	µg/L	0.346	12.9	6.66	5.72
<b>Związki perfluorowane</b>					
Perfluoropentanoic acid (PFPeA)	µg/L	0.028			
Perfluorohexanoic acid (PFHxA)	µg/L	0.037	0.042	0.016	0.017
Kwas perfluorooktanowy (PFOA)	µg/L		0.0135		0.0104
Perfluorobutane sulfonic acid (PFBS)	µg/L		0.061		
Kwas perfluorooktanosulfonowy (PFOS)	µg/L		0.0401	0.0597	0.0513
6:2 Fluorotelomer sulfonic acid (6:2 FTS)	µg/L		0.095	0.032	0.036

Poniżej dokonano szczegółowej analizy poszczególnych substancji/mieszanin wymienionych w **Tabeli nr 5**, pod kątem ich występowania, postaci chemicznej i fizycznej, właściwościach oraz potencjalnych zagrożeniach dla człowieka i środowiska. W opracowaniu oparto się na dostępnych informacjach zawartych na stronach internetowych, publikacjach naukowych oraz danych zawartych w Kartach Charakterystyki dla Substancji Chemicznych.

Podane informacje odzwierciedlają aktualny stan wiedzy na temat opisywanych substancji, nie uwzględniają wszystkich sytuacji i nie stanowią żadnej gwarancji braku innych właściwości i zagrożeń dla człowieka i środowiska.

W opisanu zagrożeń dla człowieka i środowiska ograniczono się do wyszczególnienia najbardziej szkodliwych właściwości: toksyczności ostrej. W przypadku dostępnych danych, w opracowaniu podano wartości medialnej dawki śmiertelnej LD50 dla 50% badanej populacji.

#### **A. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)**

WWA stanowią grupę ponad 200 związków w formie węglowodorów skondensowane pierścienie aromatyczne bez podstawników. Wiele z nich ma udowodnione lub podejrzewane własności rakotwórcze, mutagenne i genotoksyczne [30].

WWA powstają głównie w wyniku procesu niecałkowitego spalania związków organicznych. Proces ten może zachodzić w warunkach naturalnych (inż. pożar lasu) i poprzez działalność człowieka (spaliny i działalność przemysłowa). Dominującą formą występowania WWA jest ich mieszanina, więc stwierdzenie obecności jednego związku z grupy pozwala wnioskować o obecności innych. Za najbardziej powszechny i wskaźnikowy dla całej grupy uznano benzo(a)piren, który obok dibenzo(a,h)antracenu określany jest za najbardziej toksyczny.

WWA dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych (benzen, toluen, cykloheksan, aceton). W wodzie rozpuszczają się bardzo słabo, jednak obecność innych związków organicznych w wodzie zwiększa ich rozpuszczalność [31].

Występują we wszystkich elementach środowiska człowieka: w powietrzu, wodzie, gruncie oraz żywności, co powoduje, że narażenie na ich działanie ma charakter powszechny. Dostają się do organizmu ludzkiego podczas spożywania, pokarmów, drogą inhalacyjną oraz przez skórę. Niektóre z wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych mają zastosowanie w produkcji leków, oraz przemyśle chemicznym (inż. produkcja farb i tworzyw sztucznych) [30].

**Benzo(a)piren:** CAS# 50-32-8, występuje w dymie podczas spalania niecałkowitego. Substancja cięższa od wody, bardzo słabo w niej rozpuszczalna, w warunkach normalnych występuje w postaci stałej o charakterystycznym zapachu, topnieje w temperaturze ok. 177-180 °C. Zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. (Dyr. 32008R1272) jest to substancja o działaniu uczulającym na skórę, rakotwórcza i mutagenna (Kategorie 1B), działająca na rozrodczość (Kategoria 1B) i niebezpieczna dla środowiska poprzez długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym.

Ta substancja zawiera składniki uważane albo za trwałe, podlegające bioakumulacji i toksyczne (PBT), albo bardzo trwałe i podlegające bardzo silnej bioakumulacji.



Stwierdzona toksyczność ostra dla szczura oszacowana na poziomie LD<sub>50</sub> skórnice – 50 mg/kg, daje łagodne podrażnienie skóry u myszy. Oznaczona toksyczność dla dafnii na poziomie EC<sub>50</sub> - Daphnia magna (rozwiłitka) - 0,25 mg/dm<sup>3</sup> - 48 h. Toksyczność dla alg EC<sub>50</sub> - Pseudokirchneriella subcapitata (algi zielone) - 0,02 mg/dm<sup>3</sup> - 72 h.

Jako jedyny z grupy WWA został wyodrębniony dodatkowo w wykazie dotyczącym wartości granicznych elementów fizykochemicznych stanu wód podziemnych (Dz. U. 2019 poz. 2148) [20].

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki benzo(a)pirenu.

**Benzo(b)fluoranten:** CAS# 205-99-2, substancja cięższa od wody, bardzo słabo w niej rozpuszczalna, w warunkach normalnych występuje w postaci stałej o charakterystycznym zapachu, topnieje w temperaturze ok. 163-165 °C. Podczas ogrzewania wydzielają się toksyczne dymy. Zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 (Dyr. 32008R1272), określony jest jako substancja rakotwórcza (Kategoria 1B) oraz stanowiąca ostre i przewlekłe zagrożenie środowiska wodnego (Kategoria 1).

Ta substancja nie zawiera składników uważanych albo za trwałe, podlegające bioakumulacji i toksyczne (PBT), albo bardzo trwałe i podlegające bardzo silnej bioakumulacji na poziomie 0,1% lub powyżej.

Stwierdzona najniższa dawka toksyczna doustnie dla myszy TD<sub>LO</sub> – 7,57 mg/kg. Oznaczona toksyczność dla dafnii w postaci zwolnienia poruszania się wynosi EC<sub>50</sub> - Daphnia magna (rozwiłitka) - 1,024 mg/dm<sup>3</sup> - 24 h.

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki benzo(b)fluorantenu.

**Benzo(k)fluoranten:** CAS# 207-08-9, substancja cięższa od wody, bardzo słabo w niej rozpuszczalna, w warunkach normalnych występuje w postaci stałej, żółtej, skrzystalizowanej o charakterystycznym zapachu, topnieje w temperaturze ok. 215-217 °C. Podczas ogrzewania wydzielają się toksyczne dymy. Podobnie jak poprzedni związek określany jest jako substancja rakotwórcza (Kategoria 1B) oraz stanowiąca ostre i przewlekłe zagrożenie środowiska wodnego (Kategoria 1) (Dyr. 32008R1272).

Ta substancja zawiera składniki uważane albo za trwałe, podlegające bioakumulacji i toksyczne (PBT), albo bardzo trwałe i podlegające bardzo silnej bioakumulacji.

Brak szczegółowych informacji dotyczących toksyczności ostrej. Może działać drażniąco na drogi oddechowe.

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki benzo(k)fluorantenu.

**Benzo(g,h,i)perylen:** CAS# 191-24-2, substancja cięższa od wody, bardzo słabo w niej rozpuszczalna, w warunkach normalnych występuje w postaci stałej o charakterystycznym zapachu, topnieje w temperaturze ok. 277-279 °C. Podczas ogrzewania wydzielają się toksyczne dymy. związek z grupy WWA określany jako substancja stanowiąca zagrożenie krótkotrwałe (ostre) oraz długotrwałe (przewlekłe) dla środowiska wodnego (Kategorie 1) (Dyr. 32008R1272).

Ta substancja zawiera składniki uważane albo za trwałe, podlegające bioakumulacji i toksyczne (PBT), albo bardzo trwałe i podlegające bardzo silnej bioakumulacji.

Oznaczona toksyczność dla dafnii, próba statyczna EC<sub>50</sub> - Daphnia magna (rozwiłitka) - 0,0002 mg/dm<sup>3</sup> - 48 h. Toksyczność dla alg szybkość wzrostu EC<sub>10</sub> - Pseudokirchneriella subcapitata (algi zielone) - > 0,0016 mg/dm<sup>3</sup> - 72 h.

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki Benzo(g,h,i)perylen.

**Indeno(1,2,3-cd)piren:** CAS# 193-39-5, substancja cięższa od wody, bardzo słabo w niej rozpuszczalna, w warunkach normalnych występuje w postaci stałej, o charakterystycznym zapachu, topnieje w temperaturze ok. 164 °C. Podczas ogrzewania wydzielają się toksyczne dymy. substancja niebezpieczna z grupy WWA, która zgodnie z klasyfikacją identyfikacji zagrożeń określana jest jako mogąca powodować raka (rakotwórczość Kategoria 2) (Dyr. 32008R1272).

Ta substancja nie zawiera składników uważanych albo za trwałe, podlegające bioakumulacji i toksyczne (PBT), albo bardzo trwałe i podlegające bardzo silnej bioakumulacji na poziomie 0,1% lub powyżej.

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki Indeno(1,2,3-cd)piren.

**Naftalen:** CAS# 91-20-3; Naftalen jest szeroko stosowany jako surowiec i półprodukt w przemyśle chemicznym, w produkcji tworzyw sztucznych i barwników, a także jako środek odstraszający mole, odświeżający powietrze i środek powierzchniowo czynny. Naftalen wykorzystuje się w procesach produkcji insektycydów, fungicydów, lakierów, pokostów oraz do zabezpieczania drewna. W medycynie używany był w chorobach skóry w postaci pudru oraz jako środek antyseptyczny i lek przeciwrobaczy.

Śmiertelna dawka naftalenu dla człowieka waha się w granicach od 5 do 15 gramów.

Dane toksykologiczne dotyczące ostrego zatrucia naftalenem drogą pokarmową dotyczą głównie przypadków przypadkowego lub umyślnego połknięcia, przez osoby dorosłe lub dzieci, kulek naftalinowych używanych jako środek przeciw molom. Toksyczne efekty

działania naftalenu u ludzi po zatruciu drogą pokarmową to nudności, wymioty, biegunka, bóle brzucha i krwimocz, niewydolność nerek, martwica kanalików nerkowych, zmiany zachowania, drgawki, śpiączka będąca następstwem obrzęku mózgu, a także powiększenie wątroby i wyższa aktywność enzymów wątrobowych oraz anemia hemolityczna. Wdychanie par naftalenu powoduje bóle głowy, brak łaknienia i nudności, a także podrażnienie oczu, a nawet zaćmę. Wyraźne objawy działania drażniącego na oczy stwierdzono u pracowników, którzy przebywali w pomieszczeniach, gdzie stężenie naftalenu w powietrzu wynosiło powyżej 79 mg/m<sup>3</sup> (15 ppm). Wielokrotny kontakt skóry z naftalenenem powoduje zaczerwienienie i zapalenie skóry, głównie u osób wrażliwych. Wartości medialnych dawek śmiertelnych pozwalają zaliczyć naftalen do substancji szkodliwych

Naftalen nie wywiera działania mutagennego. Istnieją pewne dane doświadczalne, które sugerują, że związek ten jest rakotwórczy dla samic myszy, powoduje on bowiem wzrost częstości gruczolaków pęcherzykowo-oskrzelowych u samic myszy narażanych 2 lata na naftalen w stężeniu 157 mg/m<sup>3</sup> (30 ppm).

Naftalen ulega dość szybko wchłonięciu do organizmu w układzie oddechowym, wolniej w układzie pokarmowym i przez skórę. Metabolizm naftalenu prowadzi przez aktywny produkt pośredni 1,2-epoksyd do dihydrodiolu i 1-naftolu. W moczu zwierząt (myszy, królików i szczurów) narażanych na naftalen drogą dożołądkową, stwierdzono obecność 1-naftolu, 2-naftolu, 1,2-dihydroksynaftaleno-1,2-diolu, kwasu 1-naftylosiarkowego i 1-naftyloglikuronidu.

Normatywy higieniczne naftalenu w większości państw ustalono na podobnym poziomie: NDS 50 mg/m<sup>3</sup> i NDSCh 75 mg/m<sup>3</sup>. Normatyw w Unii Europejskiej – NDS – 50 mg/m<sup>3</sup>. Dotychczasowe normatywy w Polsce NDS 20 mg/m<sup>3</sup> i NDSCh 75 mg/m<sup>3</sup>. Polski normatyw opatrzony jest dodatkowo oznaczeniami Ft – substancja fetotoksyczna i I – substancja działająca drażniąco.

Zespół Ekspertów przyjął wartość normatywu NDS – 20 mg/m<sup>3</sup>, NDSCh – 50 mg/m<sup>3</sup> i dodatkowe oznakowanie Sk – wchłania się przez skórę, I – działa drażniąco [1].

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki Naftalen

**Acenaftylen:** CAS# 208-96-8; Acenaftylen jest policyklicznym węglowodorem aromatycznym (PAH), składa się z cząsteczki naftalenu z atomami węgla 1 i 8 są połączone za pomocą mostka etylenowego. Występuje w postaci krystalicznego proszku o barwie od białej do żółtej, który w przeciwieństwie do większości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych nie jest fluorescencyjny. Acenaftylen jest prawie nierozpuszczalny w wodzie,

ale w przeciwieństwie do tego jest rozpuszczalny w benzenie, eterze, chloroformie i gorącym alkoholu. Acenaftylen ma właściwości mutagenne, toksyczne i drażniące.

Acenaftylen jest zasadniczo redukowany do acenaftenu, który jest niezbędny do syntezy bezwodnika naftalowego oraz do produkcji tworzyw sztucznych, barwników, barwników, środków owadobójczych i farmaceutyków.

Jest składnikiem smoły, występuje również w węglu kamiennym oraz w bardzo małych ilościach w ropie naftowej. Po redukcji z mostkiem etylenowym otrzymuje się związek sąsiedniego, acenaftenu .

Acenaftylen ma właściwości mutagenne, toksyczne i drażniące [2].

LD50 Doustnie - Mysz - 1.760 mg/kg

Uwagi: Wegetatywny układ nerwowy: Inne (bezpośrednie) działanie parasympatykomimetyczne.

Zaburzenia oddychania

Krew: Krwotok.

Oszacowana toksyczność ostra Doustnie - 1.760 mg/kg

W **Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki Acenaftylen.

**Antracen:** CAS# 120-12-7; organiczny związek chemiczny, policykliczny węglowodór aromatyczny o trzech skondensowanych pierścieniach benzenowych. Jest głównym składnikiem tzw. oleju antracenowego (jedna z frakcji smoły węglowej). Posiada właściwości fluorescencyjne: wydajność ok. 4%, maks. fluorescencji przy 447 nm, czas zaniku  $2,7 \times 10^{-8}$  s (maleje z obniżaniem temperatury). Otrzymywany ze smoły pogazowej. Izomer fenantrenu. Używany jest do produkcji szkarłatu alizarynowego, produkcji związków do konserwacji drewna i lakierów.

Substancja palna. Drobny pył rozproszony w powietrzu tworzy mieszaninę wybuchową. Możliwy wybuch pyłu, jeśli substancja w postaci proszku lub granulatu zmiesza się z powietrzem. Substancja rozkłada się podczas ogrzewania, rozkłada się pod wpływem silnych utleniaczy, co powoduje wytwarzanie gryzących, toksycznych dymów. To generuje zagrożenie pożarem i wybuchem.

Substancja może wchłaniać się do organizmu drogą oddechową. Substancja działa słabo drażniąco na skórę i drogi oddechowe. Substancja jest bardzo toksyczna dla organizmów wodnych. Substancja może powodować długo utrzymujące się zmiany w środowisku wodnym. [2, 3]

Toksyczność ostra.

LD50 Doustnie - Szczur - samce i samice - > 16.000 mg/kg.

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki Antracen.

**Benzo(a)antracen:** CAS# 56-55-3; benzo[a]antracen jest wielopierścieniowym węglowodorem aromatycznym o wzorze chemicznym C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>. Powstaje podczas niepełnego spalania materii organicznej. Benzo[a]antracen jest jednym z rakotwórczych składników dymu tytoniowego.

Substancja palna. Drobny pył rozproszony w powietrzu tworzy mieszaninę wybuchową. Możliwy wybuch pyłu, jeśli substancja w postaci proszku lub granulatu zmiesza się z powietrzem. Substancja wchodzi w reakcję z substancjami utleniającymi. Substancja jest bardzo toksyczna dla organizmów wodnych. Substancja może powodować długo utrzymujące się zmiany w środowisku wodnym. Może ulec bioakumulacji w organizmach wodnych. Wchłania się przez skórę (H); kategoria rakotwórczości: 2; grupa działania mutagennego na komórki rozrodcze: 3A. [2, 3].

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki Benzo(a)antracen

**Chryzen:** CAS# 218-01-9; organiczny związek chemiczny, policykliczny węglowodór aromatyczny zbudowany z czterech sprzężonych pierścieni benzenowych skondensowanych łąkowo. Węglowodór mniej reaktywny od izomerycznego naftacenu. Chryzen jest w temperaturze pokojowej bezbarwną substancją krystaliczną. Otrzymywany przez pirolizę indenu, lub przez wyodrębnianie z smoły pogazowej. Chryzen jest słabo rozpuszczalny w alkoholu, eterze. Roztwory chryzenu wykazują czerwono-fioletową fluorescencję.

Substancja palna. Drobny pył rozproszony w powietrzu tworzy mieszaninę wybuchową. Możliwy wybuch pyłu, jeśli substancja w postaci proszku lub granulatu zmiesza się z powietrzem. Rozkłada się podczas spalania, co powoduje wydzielanie się toksycznych dymów. Gwałtownie wchodzi w reakcję z silnymi utleniaczami. Substancja może wchłaniać się do organizmu poprzez wdychanie jej aerozoli, przez skórę i po spożyciu. Substancja jest bardzo toksyczna dla organizmów wodnych. Może ulec bioakumulacji w owocach morza. Substancja o udowodnionym działaniu rakotwórczym na zwierzęta i nieznanym działaniu rakotwórczym na ludzi; wchłania się przez skórę (H); kategoria rakotwórczości: 2. [2, 3].

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki Chryzen

**Fluoranten:** CAS# 206-44-0; Fluoranten jest wielopierścieniowym węglowodorem aromatycznym (WWA). Cząsteczkę można postrzegać jako fuzję jednostki naftalenu i benzenu połączonej pięciocłonowym pierścieniem. Chociaż próbki są często bladeżółte,

związek jest bezbarwny. Jest rozpuszczalny w niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych. Należy do klasy WWA znanych jako WWA nienaprzemienne, ponieważ ma pierścienie inne niż te z sześcioma atomami węgla. Jest to izomer strukturalny alternatywnego pirenu WWA. Nie jest tak stabilny termodynamicznie jak piren. Jego nazwa wywodzi się od fluorescencji w świetle UV.

Fluoranten można wytwarzać w wyniku pirolizy surowców organicznych, takich jak węgiel i ropa naftowa w wysokich temperaturach; Wiadomo również, że występuje naturalnie jako produkt biosyntezy roślin. Jest składnikiem smoły węglowej i asfaltu ropopochodnego. Obecnie nie jest znana produkcja lub zastosowanie tego związku. Fluoranten jest substancją zanieczyszczającą, wykrytą w produktach niepełnego spalania paliw kopalnych, papierosach, w dymie oraz w potrawach grillowanych. [2, 3].

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Toksyczność ostra, Doustnie (Kategoria 4), H302

LD50 Doustnie - Szczur - 2.000 mg/kg

Oszacowana toksyczność ostra Doustnie - 2.000 mg/kg

LD50 Skórnice - Królik - 3.180 mg/kg

Zagrożenie krótkotrwałe (ostre) dla środowiska wodnego (Kategoria 1), H400

Zagrożenie długotrwałe (przewlekłe) dla środowiska wodnego (Kategoria 1), H410

*W Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki Fluoranten

**Fenantren:** CAS# 85-01-8; Fenantren jest to organiczny związek chemiczny, policykliczny: węglowodór aromatyczny (trójcykliczny). Jest zbudowany z trzech pierścieni benzenu, skondensowanych w sposób kątowy. W roztworach wykazuje słabą niebieską fluorescencję. Otrzymywany jest ze smoły pogazowej (głównie z oleju antracenowego).

Fenantren (wzór chemiczny: C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>) jest białym krystalicznym proszkiem. Nie miesza się z wodą, ale rozpuszcza się w węglowodorach aromatycznych, takich jak chloroform i eter. Fenantren występuje zarówno naturalnie, jak i jest wytwarzany. Fenantren jest wykorzystywany do produkcji tworzyw sztucznych, materiałów wybuchowych, leków, pestycydów i barwników, a także do produkcji kwasów żółciowych, sterydów i cholesterolu. Jest surowcem fenantrenochinonu, który jest szeroko stosowany w syntezie barwników, środków agrochemicznych i konserwantów. Drogi narażenia na fenantren obejmują wdychanie, połknięcie oraz kontakt ze skórą i oczami.

Wdychanie fenantrenu może powodować podrażnienie i zapalenie dróg oddechowych. Osoby z istniejącymi chorobami układu oddechowego, takimi jak rozedma płuc i przewlekłe

zapalenie oskrzeli, a także układ krążenia/nerwowy lub uszkodzenie nerek, mogą ponieść dalsze kalectwo w przypadku wdychania nadmiernych stężeń.

Spożycie fenantrenu może być szkodliwe, przy czym oczekuje się, że dawka śmiertelna będzie mniejsza niż 150 g. Jeśli ta dawka nie powoduje śmierci, może spowodować inne poważne szkody dla zdrowia danej osoby.

Narażenie skóry na fenantren może powodować stan zapalny, podrażnienie, zaczerwienienie, obrzęk, powstawanie pęcherzy i łuszczenie się. Materiał może również pogorszyć istniejące stany zapalne skóry.

Narażenie na fenantren może również powodować postać zapalenia skóry wywołanego światłem słonecznym, zwanego fototoksycznością. Otwarte skaleczenia i rany należy odpowiednio chronić, aby zapewnić, że fenantren nie dostanie się do krwioobiegu i nie spowoduje dalszych uszkodzeń ogólnoustrojowych.

Oczekuje się, że narażenie oka spowoduje podrażnienie i zmiany w oku, które mogą utrzymywać się przez ponad jeden dzień po narażeniu. Długotrwałe narażenie może powodować stany zapalne, zaczerwienienie, zaburzenia widzenia i inne przejściowe uszkodzenia oczu.

Na podstawie doświadczeń na zwierzętach istnieją powody, by sądzić, że fenantren może mieć działanie rakotwórcze lub mutagenne, jednak obecnie nie ma wystarczających informacji, aby potwierdzić ten wniosek. [2,4]

Toksyczność ostra

LD50 Doustnie - Mysz - 700 mg/kg

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki Fenantren

**Piren:** CAS# 129-00-0; organiczny związek chemiczny, policykliczny węglowodór aromatyczny zbudowany z czterech sprzężonych pierścieni benzenowych.

Piren jest w temperaturze pokojowej bezbarwną substancją krystaliczną. Po raz pierwszy został wyodrębniony ze smoły pogazowej, będącej produktem ubocznym suchej destylacji węgla kamiennego (w niegdysiejszym procesie produkcji gazu miejskiego). Otrzymuje się go przez wyodrębnianie z sadzy, powstałej w czasie niepełnego spalania węgla kamiennego lub substancji organicznych. Piren jest słabo toksyczny, ale bardzo mocno rakotwórczy. Atakuje nerki i wątrobę.

Komercyjnie jest wykorzystywany jako składnik pigmentów, pestycydów i środków plastyfikujący tworzywa sztuczne. W laboratoriach służy często jako wygodny wzorzec do spektroskopii fluorescencyjnej. W kryształach i niektórych roztworach piren tworzy silnie z sobą

związane dimery sandwichowe. Piren jest rozpuszczalny w alkoholu, eterze. Roztwory pirenu wykazują niebieską fluorescencję. [2].

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Zagrożenie krótkotrwałe (ostre) dla środowiska wodnego (Kategoria 1), H400

Zagrożenie długotrwałe (przewlekłe) dla środowiska wodnego (Kategoria 1), H410

Toksyczność ostra

LD50 Doustnie - Szczur - 2.700 mg/kg

Uwagi: Narządy zmysłów i zmysły specjalne (nos, oczy, uszy i smak):

Oczy: Podrażnienie spojówek.

Zachowanie: Pobudzenie, skurcz mięśni lub spastyczność

Zachowanie: Skurcz mięśni lub spastyczność.

*W Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki Piren

**B. Lotne węglowodory aromatyczne (BTEX):** Węglowodory monoaromatyczne: benzen, toluen, etylobenzen, styren i izomery ksylenu, nazywane w skrócie BTEX, odgrywają istotną rolę w ocenie skażeń środowiska. Węglowodory te są najbardziej toksyczne oraz wykazują, ze względu na relatywnie wysoką rozpuszczalność w wodzie, największą mobilność w wodzie gruntowej i glebie spośród setek związków ropopochodnych. BTEX obecne są w wielu produktach ropopochodnych: w benzynach, oleju napędowym, paliwie lotniczym, smarach, rozpuszczalnikach, olejach niskowrzących, zużytych olejach silnikowych oraz olejach zanieczyszczonych. Węglowodory te są dość łatwo wykrywalne i oznaczalne metodą chromatografii gazowej. Wszystkie powyższe względy spowodowały uznanie benzenu, toluenu, etylobenzenu i ksylenów za wskaźniki skażenia środowiska produktami ropopochodnymi.

Przedstawianie się węglowodorów monoaromatycznych do środowiska wodnego, glebowego i powietrznego w głównej mierze związane jest z działalnością ludzką:

- uwalnianie do rzek i do atmosfery podczas wydobycia i przetwórstwa surowców organicznych
- spalanie paliw ciekłych (głównie motoryzacja) i paliw stałych (głównie energetyka)
- awarie rurociągów, cystern, tankowców
- użytkowanie ciekłych produktów ropopochodnych (rozpuszczalniki)
- emisja do wód gruntowych i powietrza z wysypisk śmieci
- pożary i spalanie tworzyw sztucznych w nieodpowiednich warunkach

Związki z grupy BTEX jako substancje lotne, odparowują do atmosfery z powierzchni gruntu,



wód, szos, stacji benzynowych czy rur wydechowych, kominów przemysłowych lub otwartych zbiorników. Jeżeli węglowodory te nie ulegną żadnym reakcjom chemicznym w atmosferze to kondensują wraz z wodą, a następnie powrócą na powierzchnię Ziemi wraz z wodą deszczową. Z wodą deszczową przedostaje się do rzek i jezior poprzez spływy powierzchniowe i podziemne. Szybkość spływu zależy od zatrzymania wody na powierzchni ziemi i warstwie podziemnej. [5].

**Benzen:** CAS# 71-43-2; organiczny związek chemiczny z grupy arenów. Jest to najprostszy karbocykliczny, obojętny węglowodór aromatyczny. Jego nieorganicznym analogiem jest borazyna.

W temperaturze pokojowej benzen jest bezbarwną cieczą o charakterystycznym, ostrym zapachu. Bardzo słabo rozpuszcza się w wodzie, natomiast lepiej w rozpuszczalnikach organicznych. Sam jest dobrym rozpuszczalnikiem dla wosków, tłuszczów, naftalenu i innych niepolarnych związków chemicznych.

Benzen pali się kopącym płomieniem, a jego ciepło spalania wynosi 9470 kcal/kg.

Benzen w większych ilościach benzen jest toksyczny. LD50 (szczur, doustnie) wynosi 930 mg/kg, LC50 (szczur, inhalacja) – 10 000 ppm przez 7 h. Ma silne właściwości rakotwórcze. Po spożyciu powoduje podrażnienie śluzówki żołądka, mdłości i wymioty. Przy pochłonięciu większych ilości powoduje bóle głowy, drgawki i zgon. [2]

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki Benzen

**Toluen:** CAS# 108-88-3; (metylobenzen) – organiczny związek chemiczny z grupy węglodorów aromatycznych, stosowany często jako rozpuszczalnik organiczny. Toluen jest bezbarwną cieczą o przyjemnym, intensywnym zapachu. Nie miesza się z wodą, jest natomiast mieszalny z większością rozpuszczalników organicznych. Toluen jest substancją łatwopalną, w postaci płynnej spala się żółtym, silnie kopącym płomieniem.

Pomimo znacznie mniejszej toksyczności od benzenu, toluen jest szkodliwy dla układu oddechowego, krwionośnego, rozrodczego, nerwowego i immunologicznego, nerek i wątroby. Krytycznym narządem dla działania toluenu jest jednak układ nerwowy, ponieważ wykazuje on wysokie powinowactwo do tkanek bogatych w lipidy, w których, jako związek niepolarny, jest rozpuszczalny. W zatruciu tym związkiem występuje początkowo wzmoczenie pobudliwości, a po pewnym czasie zaczyna występować depresja. Działanie jest silniejsze niż w przypadku podobnego w działaniu benzenu, jednakże powoduje mniejsze uszkodzenia układu krwiotwórczego (dysplazja szpiku kostnego, zmniejszenie stężenia protrombiny, niedokrwistość występują stosunkowo rzadko).

Toluen wykazuje również działanie embriotoksyczne, - skutkiem narażenia zarodka lub płodu na toluen jest małowłowie oraz opóźnienie rozwoju zarówno umysłowego jak i fizycznego, a także zniekształcenia twarzoczaszki i kończyn. Badania nie wykazały działania kancerogennego.

#### Zatrucie ostre:

Objawy są efektem działania depresyjnego na układ nerwowy. Początkowo pojawiają się ospałość oraz zmęczenie. Ze wzrostem stężenia w oparach pojawiają się bóle głowy, podrażnienie błon śluzowych dróg oddechowych i podrażnienie oczu, uczucie odurzenia. Przy wyższych stężeniach występuje niezdolność do ruchu, mdłości, drgawki, utrata przytomności. Bardzo duże dawki powodują blok przedsionkowo-komorowy, co skutkuje ostrą niewydolnością komorową oraz migotaniem komór.

#### Zatrucie przewlekłe:

Długotrwałe narażenie na toluen (np. w środowisku pracy) skutkuje niewydolnością nerek. Obserwuje się ponadto zmiany osobowości, drżenia, pogorszenie funkcji poznawczych oraz pamięci, ubytki słuchu, chwiejność emocjonalną. [2].

#### Toksyczność ostra

LD50 Doustnie - Szczur - samiec - 5.580 mg/kg

LC50 Wdychanie - Szczur - samce i samice - 4 h - 25,7 mg/l - para

LD50 Skórnice - Królik - > 5.000 mg/kg

Działanie żrące/drażniące na skórę

Skóra - Królik

Wynik: drażniący - 4 h

W **Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki Toluen.

**Etylobenzen:** CAS# 100-41-4; organiczny związek chemiczny z grupy węglowodorów aromatycznych, pochodna benzenu. Otrzymywany w procesie alkilacji benzenu etenem w obecności katalizatora (np. chlorku glinu). Jest stosowany jako półprodukt do syntezy styrenu, polistyrenu, kauczuków syntetycznych oraz jako rozpuszczalnik.

Wysoce łatwo palna, szkodliwa ciecz. Pary tworzą mieszaniny wybuchowe z powietrzem. Pary są cięższe od powietrza i gromadzą się przy powierzchni ziemi oraz w dolnych częściach pomieszczeń.

Substancja wysoce łatwo palna i szkodliwa wg wykazu substancji niebezpiecznych.

Substancja nieumieszczona w wykazie substancji i preparatów o działaniu rakotwórczym lub mutagennym. Substancja przypuszczalnie rakotwórcza dla ludzi wg IARC (grupa 2B).

Stężenia oraz dawki śmiertelne i toksyczne

Próg wyczuwalności zapachu – 0,4-2,6 mg/m<sup>3</sup>

LD50 (szczur, doustnie) – 3500 mg/kg

LC50 (szczur, inhalacja) – brak danych

LD50 (królik, skóra) – 17800 mg/m<sup>3</sup>

TCL0 (człowiek, inhalacja) – 442 mg/m<sup>3</sup> (8 h)

Działanie toksyczne i inne szkodliwe działanie biologiczne na ustrój człowieka: substancja szkodliwa, drażniąca; działa narkotycznie na ośrodkowy układ nerwowy.

Drogi wchłaniania: układ oddechowy, skóra, przewód pokarmowy.

Objawy zatrucia ostrego: w postaci par powoduje łzawienie oczu i zaczerwienienie spojówek, następnie kaszel, ból gardła, uczucie ściskania w klatce piersiowej, ból i zawroty głowy.

Parogodzinne narażenie na stężenia przekraczające NDSC<sub>h</sub>, poza podrażnieniem błon śluzowych, wywołuje senność i utratę świadomości, drgawki, ryzyko porażenia ośrodka oddechowego.

Skażenie skóry ciekłą substancją wywołuje jej zaczerwienienie. Oblanie dużej powierzchni skóry może spowodować ogólne objawy zatrucia po przedłużonym kontakcie. Skażenie oczu ciekłym etylobenzenem, zwłaszcza nie rozcieńczonym, powoduje łzawienie oczu i ból. Drogą pokarmową wywołuje mdłości, wymioty, ból brzucha, może wystąpić toksyczne zachłystowe zapalenie płuc. Zatrucie wywołane dużą dawką może doprowadzić do utraty przytomności i zaburzeń rytmu serca.

Następstwem zatrucia może być uszkodzenie wątroby i nerek.

Objawy zatrucia przewlekłego: powtarzające się narażenie skóry na ciekły etylobenzen może wywołać przewlekłe zapalenie, pękanie skóry. [2,6]

Stężenia toksyczne dla wodnych organizmów zwierzęcych i roślinnych:

Toksyczność ostra (LC50/96 h) dla ryb: *Salmo gairdneri* – 14 mg/l

*Lepomis macrochirus* – 88 mg/l

Graniczne stężenie toksyczne (EC0/24 h) dla skorupiaków *Daphnia magna* – 137 mg/l

Stężenie śmiertelne (LC50/24 h) dla ryb: *Lepomis macrochirus* – 169 mg/l

*Pimephales promelas* – 49 mg/l

*Lebistes reticulatus* – 97 mg/l

Stężenie śmiertelne (LC50/48 h) dla ryb *Leuciscus idus melanotus* – 70 mg/l

Stężenie śmiertelne dla skorupiaków *Daphnia magna* – 184 mg/l (EC50/24 h), 200 mg/l (EC100/24 h)

Stężenie toksyczne dla:

- bakterii *Pseudomonas putida* – 12 mg/l
- glonów: *Scenedesmus quadricauda* > 160 mg/l
- Microcystis aeruginosa* – 33 mg/l
- pierwotniaków: *Entosiphon sulcatum* – 140 mg Hg/l
- Uronema parduczi* > 110 mg/l
- Chilomonas paramecium* > 55 mg/l

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki Etylobenzen.

**Meta-, Para- i Orto Ksylen:** CAS# 108-38-3 i CAS# 106-42-3; CAS# 95-47-6; nazwa ksylen obejmuje wszystkie izomery ksylenu: orto-, meta- i para-. Ksylen jest otrzymywany podczas katalitycznej rafinacji ropy naftowej, powstaje też jako produkt uboczny pirolizy cięższych frakcji benzyny. Niewielkie ilości ksylenu powstają podczas gazyfikacji węgla kamiennego. Ksylen jest obecny w benzynie, paliwie lotniczym i produktach petrochemicznych. Około 92% produkowanego ksylenu zużywa się do wzbogacania paliw (zawartość 10 ÷ 22%), stosuje się go także jako rozpuszczalnik farb, lakierów, klejów, powłok, żywic alkilowych oraz środków ochrony roślin (zawartość w preparatach 0,5 ÷ 99%). Ksylen ma zastosowanie w syntezie m.in.: kwasu benzoesowego, bezwodnika ftalowego, kwasu tereftalowego, kwasu izo-ftalowego oraz włókien i żywic poliestrowych. Ksylen ma też zastosowanie jako środek czyszczący i odtłuszczający w przemyśle elektrotechnicznym, skórzanym oraz przy wyrobie luster.

Zatrucia ostre

Krótkotrwałe (1 dzień) narażenie ludzi na pary ksylenu o stężeniu około 480 mg/m<sup>3</sup> powoduje wystąpienie objawów podrażnienia błony śluzowej oczu, nosa i gardła.

W przypadku ostrego zatrucia ksylenem występuje śpiączka, narkoza i śmierć. Utrata przytomności następuje, gdy stężenie ksylenu wynosi około 10 000 mg/m<sup>3</sup>. Podczas sekcji stwierdzono przekrwienie i obrzęk płuc zarówno po inhalacyjnej, jak i po doustnym narażeniu. U osób, które przeżyły, stwierdzono: śpiączkę, zmiany w zapisie EEG, amnezje, zaburzenia pamięci i oczopląs. Obserwowano też zaburzenia układu pokarmowego i oddechowego, jak również upośledzenie funkcji nerek i wątroby.

Ksylen nie wykazuje działania mutagennego w testach przeprowadzonych w warunkach *in vivo*.

Główną drogą wchłaniania ksylenu w warunkach narażenia przemysłowego są płuca. Na podstawie wyników badań przeprowadzonych na myszach stwierdzono, że po

wchłonięciu ksylen ulega rozmieszczaniu głównie w mózgu, tkance tłuszczowej i krwi oraz w wątrobie i nerkach.

Nie występują istotne różnice w działaniu toksycznym poszczególnych izomerów ksylenu oraz ich mieszaniny. Pary ksylenu działają drażniaco na oczy, błony śluzowe oraz skórę. Ksylen o dużych stężeniach ma działanie narkotyczne. Ciekły ksylen działa drażniaco na skórę oraz wywołuje rumień, wysuszenie i jej odłuszczenie. U osób, u których narażenie na pary ksylenu spowodowało wystąpienie objawów zatrucia i utratę przytomności, stwierdzano także przemijające objawy nefro- i hepatotoksyczności. [57].

Toksyczność ostra

LD50 Doustnie - Szczur - samiec - 3.523 mg/kg

Toksyczność osra (doustnie)

LC50 Wdychanie - Szczur - samce i samice - 4 h - 27,12 mg/l – para.

Działanie żrące/drażniące na skórę

Skóra - Królik

Wynik: Umiarkowane podrażnienie skóry - 4 h

Toksyczność dla ryb próba statyczna LC50 - *Oncorhynchus mykiss* (pstrąg tęczowy) -  
2,60 mg/l - 96 h

Toksyczność dla alg próba statyczna EC50 - *Pseudokirchneriella subcapitata* - 4,36 mg/l  
- 73 h

Toksyczność dla ryb (Toksyczność chroniczna)

próba przepływowa NOEC - *Danio rerio* (danio pręgowane) - 0,71 mg/l - 35 d

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych (Toksyczność chroniczna)

NOEC - *Daphnia magna* (rozwielitka) - 1,57 mg/l - 21 d

EC50 - *Daphnia magna* (rozwielitka) - 2,9 mg/l - 21 d

W **Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki m-ksylen, p-ksylen, o-ksylen

### **C. Chlorofenole:**

Chlorofenole (pochodne fenoli) należą do związków mających niebezpieczny wpływ na środowisko naturalne. Mogą one powstawać w procesach technologicznych w zakładach przemysłowych, w których występują związki chloru i fenole. Chlorofenole mogą powstawać także przy stosowaniu chloru do dezynfekcji wody i ścieków. Chlorofenole są wykorzystywane jako biocydy, np. pentachlorofenol jest stosowany do konserwacji drewna, a dodatkowo także jako pestycyd. Związki te, ze względu na dużą toksyczność, stanowią zagrożenie zdrowia i życia ludzi i zwierząt. Często działają rakotwórczo i mutagennie (np.

2,4,6-trichlorofenol), a niektóre z nich, jak np. pentachlorofenol, są silnie toksyczne. Chlorofenole w wodzie do picia pogarszają jej smak i zapach. Nieprzyjemny i charakterystyczny – często określany jako apteczny - smak i zapach tych związków można wyczuć już w stężeniach dziesiątych części mg/m<sup>3</sup>.

Chlorofenole mogą przedostawać się do środowiska naturalnego (wody powierzchniowe, podziemne, gleby) wraz ze ściekami przemysłowymi z przemysłu chemicznego, z produkcji tworzyw sztucznych i barwników, z zakładów przeróbki ropy naftowej, zakładów produkujących środki ochrony roślin. [58]

**2.6-Dichlorofenol:** CAS#87-65-0; 2,6-Dichlorofenol to związek o wzorze C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>OH. Jest to jeden z sześciu izomerów dichlorofenolu. Jest to bezbarwna substancja stała. Jego pH wynosi 6,78, czyli jest około 100 razy bardziej kwaśny niż 2-chlorofenol (8,52) i 1000 razy bardziej kwaśny niż sam fenol (9,95). Można go wytwarzać w wieloetapowym procesie z fenolu, który przekształca się w pochodną kwasu 4-sulfonowego. Powstały kwas fenolosulfonowy chloruje w pozycjach otaczających fenol. Hydroliza uwalnia grupę kwasu sulfonowego.

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Działanie żrące na skórę (Podkategoria 1B), H314

LD50 Śródotrzewnowo - Szczur - 390 mg/kg

Toksyczność dla ryb LC50 - Poecilia reticulata (gupik) - 7,7 mg/l - 96 h

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych

EC50 - Daphnia magna (rozwiłitka) - 3,4 mg/l - 48 h

Toksyczność dla alg Zwolnienie wzrostu EC50 - Chlorella vulgaris (algi słodkowodne) - 9,7 mg/l - 96 h

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki m-ksylen, p-ksylen, o-ksylen

**2.4 i 2.5-Dichlorofenol:** CAS# 120-83-2 i CAS# 583-78-8. 2,4-Dichlorofenol (2,4-DNP lub po prostu DNP) to związek organiczny o wzorze HOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Jest to żółta, krystaliczna substancja stała o słodkim, stęchłym zapachu. Sublimuje, jest lotny z parą wodną i jest rozpuszczalny w większości rozpuszczalników organicznych, a także w wodnych roztworach alkalicznych. W postaci suchej jest materiałem wybuchowym i stwarza natychmiastowe ryzyko wybuchu. Jest prekursorem innych substancji chemicznych i jest biochemicznie aktywny. 2,5-Dichlorofenol (2,5-DCP) to chlorowana pochodna fenolu o wzorze cząsteczkowym Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OH.[2]

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Toksyczność ostra, Doustnie (Kategoria 4), H302

Toksyczność ostra, Skórnice (Kategoria 3), H311

Działanie żrące na skórę (Podkategoria 1B), H314

Poważne uszkodzenie oczu (Kategoria 1), H318

Zagrożenie długotrwałe (przewlekłe) dla środowiska wodnego (Kategoria 2), H411

Mogą gwałtownie reagować z następującymi substancjami:

Silne zasady

Silne utleniacze

Bezwodniki kwasowe

halogenki kwasowe

Wytwarza niebezpieczne gazy lub dymy w kontakcie z: kwasy.

Toksyczność ostra

LD50 Doustnie - Mysz - samce i samice - 1.276 - 1.352 mg/kg

Objawy: W przypadku spożycia skutkiem są poważne oparzenia ust i gardła, jak również ryzyko perforacji przełyku i żołądka.

Oszacowana toksyczność ostra Doustnie - 1.276 mg/kg

Objawy: podrażnienie błon śluzowych, Kaszel, Skrócenie oddechu, Możliwe uszkodzenia, uszkodzenie dróg oddechowych.

W **Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki 2,4 i 2.5-Dichlorofenol

**2.4.6-Trichlorofenol:** CAS# 93951-82-7; 2,4,6-trichlorofenol, znany również jako TCP, to chlorowany fenol, który był stosowany jako środek grzybobójczy, herbicyd, insektycyd, środek antyseptyczny, defoliant i środek konserwujący klej. Jest to klarowna do żółtawej krystaliczna substancja stała o silnym, fenolowym zapachu. Rozkłada się podczas ogrzewania, tworząc toksyczne i żrące opary, w tym chlorowódór i chlor. 2,4,6-trichlorofenol jest wytwarzany przemysłowo w wyniku elektrofilowego chlorowania fenolu [2].

W badaniach zwierzęcych spożycie 2,4,6-trichlorofenolu prowadzi do zwiększonej częstości występowania chłoniaków, białaczki i raka wątroby. Został sklasyfikowany jako grupa B2 (prawdopodobny czynnik rakotwórczy dla ludzi). Przemysłowy produkt tej substancji może zawierać polichlorowane dibenzodioksyny (PCDD), polichlorowane dibenzofurany (PCDF) i inne zanieczyszczenia. [2]

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Toksyczność ostra, Doustnie (Kategoria 4), H302

Drażniące na skórę (Kategoria 2), H315

Działanie drażniące na oczy (Kategoria 2), H319

Zagrożenie krótkotrwałe (ostre) dla środowiska wodnego (Kategoria 1), H400

Zagrożenie długotrwałe (przewlekłe) dla środowiska wodnego (Kategoria 1), H410

Zależnie od natężenia i czasu trwania narażenia, skutki mogą zmieniać się od łagodnego podrażnienia do ciężkiego zniszczenia tkanki., Uszkodzenie płuc., Może wystąpić uszkodzenie wątroby., Może wystąpić uszkodzenie nerek., Uszkodzenie oczu., Zgodnie z najlepszą wiedzą, właściwości chemiczne, fizyczne i toksykologiczne nie zostały dokładnie zbadane.

Toksyczność

Toksyczność dla ryb LC50 -*Oncorhynchus mykiss* (pstrąg tęczowy)- 0,274 mg/l- 96,0 h

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych:

EC50 - *Daphnia magna* (rozwieltka) - 0,9 mg/l - 48 h

Toksyczność dla ryb(Toksyczność chroniczna)

LOEC - *Pimephales promelas* (złota rybka) - 0,342 mg/l - 32 d

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki 2,4,6-Trichlorofenol.

#### **D. Ftalany:**

Ftalany to związki chemiczne otrzymywane z kwasu ftalowego. Stosowane są w wielu gałęziach przemysłu jako tzw. plastyfikatory, czyli substancje nadające elastyczność wielu materiałom (guma, plastik, żywice). Można je znaleźć w: przedmiotach gospodarstwa domowego, wyrobach medycznych, opakowaniach, zabawkach. Ftalany to dość zróżnicowana grupa związków chemicznych. Poszczególne ftalany charakteryzują się różnymi własnościami chemicznymi i toksykologicznymi. Niektóre ftalany wykazały szkodliwe działanie w badaniach na zwierzętach, przede wszystkim szkodliwy wpływ na rozrodczość. Ze względu na ich szerokie zastosowanie ftalany można odnaleźć prawie wszędzie w naszym środowisku. Nie zbadano jeszcze dokładnie wszystkich ftalanów, ale istnieją dowody na to, że niektóre z nich są szkodliwe dla naszego zdrowia, ponieważ mogą na przykład zakłócać układ hormonalny człowieka i powodować alergie. [2].

**Ftalan dimetylu:** CAS# 131-11-3; Ftalan dimetylu (DMP) jest bezbarwną cieczą o słabym zapachu aromatycznym. Substancja ta jest stosowana w przemyśle jako plastyfikator tworzyw sztucznych oraz składnik środków zapachowych do produkcji kosmetyków i detergentów. Stosowany jest także przy produkcji opakowań do żywności i leków oraz środków owadobójczych i odstraszających owady. Ftalan dimetylu to substancja słabo drażniąca, działająca depresyjnie na układ nerwowy, która w przypadku zatrucia



ostrego może wywoływać łzawienie i ból oczu. Powtarzany kontakt ze skórą, zwłaszcza uszkodzoną, może wywołać zmiany zapalne. [59].

Stężenia oraz dawki śmiertelne i toksyczne

Próg wyczuwalności zapachu - brak danych

LD50 (szczur, doustnie) - 6800 mg/kg

LC50 (szczur, inhalacja) - 5,5 mg/m<sup>3</sup>

LD50 (królik, szczur, skóra) - brak danych

Działanie toksyczne i inne szkodliwe działanie biologiczne na ustrój człowieka: substancja słabo drażniąca;

Drogą pokarmową działa depresyjnie na układ nerwowy.

Drogi wchłaniania: drogi oddechowe, przewód pokarmowy; nie stwierdzono wchłaniania przez skórę.

Objawy zatrucia ostrego: może wywołać łzawienie i ból oczu.

Skażenie oczu ciekłą substancją może spowodować zmętnienie rogówki. Wypicie ciekłej substancji wywołuje zaburzenia trawienne i mdłości, wymioty, biegunkę oraz senność lub pobudzenie psychoruchowe; może nastąpić utrata świadomości, spadek ciśnienia tętniczego krwi, przyspieszenie akcji serca, zapaść. Opisywano wystąpienie obrzęku płuc. Następstwem zatrucia

Drogą pokarmową były objawy uszkodzenia wątroby i nerek.

Objawy zatrucia przewlekłego: nie opisywano. Powtarzany kontakt ze skórą, zwłaszcza uszkodzoną, może wywołać zmiany zapalne (wyprysk). [6]

*W Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki Ftalan Dimetylu.

**Ftalan dietylu:** CAS# 84-66-2; Ftalan dietylu (DEP) jest estrem kwasu ftalowego i etanolu. Substancja ta w normalnych warunkach występuje w postaci bezbarwnej, oleistej cieczy, która jest stosowana w przemyśle jako rozpuszczalnik octanu celulozy i nitrocelulozy oraz plastyfikator tworzyw sztucznych. Dodaje się ją również do: lakierów do paznokci, środków zapachowych w produkcji kosmetyków i detergentów, opakowań żywności i leków. Zgodnie z kryteriami zawartymi w Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1272/2008, niektórzy dostawcy zaklasyfikowali ftalan dietylu jako substancję, która działa: toksycznie w następstwie wdychania, drażniąco na oczy i skórę, szkodliwie na rozrodczość (podejrzewa się, że działa także szkodliwie na płodność lub dziecko w łonie matki), (ECHA

2015). W działaniu toksycznym i innych szkodliwych działaniach biologicznych na ustrój człowieka jest substancją słabo drażniącą. [61].

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra

LD50 Doustnie - Szczur - samce i samice - 5.591 mg/kg

LC50 Wdychanie - Szczur - 6 h -  $\geq$  4,64 mg/l - para

LD50 Skórnice - Szczur - samce i samice -  $>$  11.181 mg/kg

Informacje ekologiczne: Toksyczność:

Toksyczność dla ryb próba przepływowa LC50 - *Cyprinodon variegatus* (złota rybka)  
- 29 mg/l - 96 h

Próba przepływowa LC50 - *Oncorhynchus mykiss* (pstrąg tęczowy) -12 mg/l - 96 h

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki Ftalan Dietylu.

**Ftalan di-n-butylu:** CAS# 84-66-2; Ftalan dibutyli (DBP) jest przezroczystą, oleistą cieczą o charakterystycznym dla estrów zapachu, którą stosuje się przede wszystkim jako dodatek zmiękczający do takich żywic i polimerów, jak: PCV (76% produkcji), uszczelniaczy, klejów i spoiw (14% produkcji) oraz tuszów drukarskich (7% produkcji). Pozostałe 3% produkcji ftalanu dibutyli stosuje się przy wytwarzaniu: farb nitrocelulozowych, włókien szklanych oraz kosmetyków. [62]

Zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16.12. 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, ftalan dibutyli jest zaklasyfikowany jako substancja:

– Repro. Kat. 2, R61

– Repro. Kat. 3, R62

– N, R50.

Objaśnienia symboli i zwrotów rodzaju zagrożenia:

Repro. Kat. 2 – substancja działająca szkodliwie na rozrodczość, kategoria 2.

Repro. Kat. 3 – substancja działająca szkodliwie na rozrodczość, kategoria 3.

R61 – może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki;

R62 – możliwe ryzyko upośledzenia płodności;

N – substancja niebezpieczna dla środowiska;

R50 – działa bardzo toksycznie na organizmy wodne.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra

LD50 Doustnie - Szczur - samce i samice - 6.279 mg/kg

LC50 Wdychanie - Szczur - samce i samice - 4 h -  $\geq$  15,68 mg/l - aerozol

LD50 Skórnice - Królik - > 21.000 mg/kg.

Informacje ekologiczne - Toksyczność

Toksyczność dla ryb próba statyczna LC50 - *Lepomis macrochirus* (Łosoś błękitnoskrzeli) -  
ok. 0,48 mg/l - 96 h

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych

próba statyczna EC50 - *Daphnia magna* (rozwiłitka) - ok. 2,99 mg/l - 48 h

Toksyczność dla alg próba statyczna EC50 - *Pseudokirchneriella subcapitata* (algi zielone)

**W Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki Ftalan Dibutyłu

**Ftalan diizobutyłu:** CAS# 84-69-5; Ftalan diizobutyłu (DiBP) to ciecz bezbarwna do bladożółtej. Stosowany jest przede wszystkim w przemyśle tekstylnym i skórzanym, elektrycznym, w budownictwie, w produktach użytku domowego, a także jako dodatek zmiękczejący do polimerów. DiBP nie ulega kumulacji w organizmie, a wydalany jest głównie z moczem. Charakteryzuje się krótkim okresem biologicznego półtrwania, jest szybko metabolizowany do monoestru i eliminowany głównie jako wolny monoester kwasu ftalowego (ftalan monoizobutyłu, MiBP) lub sprzężony z kwasem glukuronowym monoester kwasu ftalowego. Dotychczas w Polsce dla DiBP nie ustalono wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) w środowisku pracy. W piśmiennictwie brak jest danych dotyczących działania drażniącego, uczulającego lub rakotwórczego u ludzi i na zwierzęta laboratoryjne. Ftalan diizobutyłu jest substancją o małej toksyczności ostrej. Za skutek krytyczny działania DiBP na podstawie wyników badań przeprowadzonych na zwierzętach laboratoryjnych przyjęto działanie na rozrodczość. [9].

Informacje toksykologiczne

Toksyczność ostra

LD50 Doustnie - Szczur - samce i samice - 10.392 mg/kg

Wdychanie: Brak dostępnych danych

LD50 Skórnice - Świnka morska - 10.000 mg/kg

Działanie żrące/drażniące na skórę

Skóra - Badanie in vitro

Wynik: niekorozyjny - 4 h

Informacje ekologiczne:

Toksyczność dla ryb próba przepływowa LC50 - *Pimephales promelas* (złota rybka) - 0,9 mg/l - 96 h

Toksyczność dla alg próba statyczna ErC50 - *Desmodesmus subspicatus* (algi zielone) -

1,7 mg/l - 72 h

Toksyczność dla ryb (Toksyczność chroniczna)

NOEC - *Oncorhynchus mykiss* (pstrąg tęczowy) - 0,1 mg/l - 99 d

W **Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki Ftalan Diizobutyli.

**Ftalan benzylu butylu:** CAS# 85-68-7; Ftalan benzylu butylu (BBP) jest przezroczystą, oleistą cieczą o słabym zapachu stosowaną przede wszystkim jako dodatek zmiękczający do polimerów. Stosuje się ją powszechnie do produkcji płytek, pianek i wykładzin PCV. Ponadto jest wykorzystywana do produkcji uszczelnaczy (na bazie polisiarczków, poliuretanów, akrylanów), klejów i spoiw (na bazie poliakrylanów i polioctanu winylu), farb (na bazie poliuretanów i poliakrylanów) oraz atramentów i lakierów (na bazie akrylanów, nitrocelulozy i żywic winylowych).

Ftalan benzylu butylu, zgodnie z tabelą 3.2. załącznika VI 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, został zaklasyfikowany jako działający szkodliwie na rozrodczość i niebezpieczny dla środowiska:

- Repr. Kat. 2, R61
- Repr. Kat. 3, R62
- N, R50-53.

Symbole te i zwroty rodzaju zagrożenia oznaczają, że ftalan benzylu butylu jest substancją:

- Repr. Kat. 2 – działającą szkodliwie na rozrodczość kategorii 2.
- Repr. Kat. 3 – działającą szkodliwie na rozrodczość kategorii 3.
- R61 – mogącą działać szkodliwie na dziecko w łonie matki
- R62 – stwarzającą możliwe ryzyko upośledzenia płodności
- N – niebezpieczną dla środowiska
- R50 – działającą bardzo toksycznie na organizmy wodne
- R53 – mogącą powodować długotrwałe, niekorzystne zmiany w środowisku wodnym

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych

Toksyczność ostra

LD50 Doustnie - Szczur - samce i samice - 2.330 mg/kg

Wdychanie: Brak dostępnych danych

LD50 Skórnice - Królik - > 10.000 mg/kg

Informacje ekologiczne:

Toksyczność dla ryb próba przepływowa LC50 - Ryby - 0,51 mg/l - 96 h

Toksyczność dla

dafnii i innych bezkręgowców wodnych próba przepływowa LC50 - Americamysis bahia  
(Mysid) - > 0,74 mg/l - 48 h

Toksyczność dla alg próba statyczna ErC50 - Desmodesmus subspicatus (algi zielone) -  
1,5 mg/l - 72 h

Toksyczność dla ryb (Toksyczność chroniczna)

próba przepływowa NOEC - Pimephales promelas (złota rybka) - 0,064 - 0,067 mg/l - 126 dni

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych (Toksyczność chroniczna)

próba przepływowa NOEC - Daphnia magna (rozwiłtka) - 0,28 mg/l - 21 d

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki Ftalan benzylu butylu.

**E. Glikole:** Glikol, a dokładnie glikole są to organiczne związki chemiczne, należące do grupy alkoholi dwuhydroksylowych, czyli tak zwanych dioli. Wyróżnia się kilka rodzajów glikoli, które różnią się między sobą ilością atomów węgla i atomów wodoru. Glikole wykorzystywane są w przemyśle, przetwórstwie, farmacji i kosmetyce. [2]

Wyróżnia się kilka rodzajów glikoli. Różnią się od siebie nie tylko budową chemiczną, ale i zastosowaniem oraz toksycznością. Oto rodzaje glikolu:

- glikol etylenowy (1,2 – etanodiol),
- glikol propylenowy (1,2 - propanodiol),
- glikol dietylenowy (DEG),
- glikol monoetylenowy (MEG).

**Glikol etylenowy:** CAS# 107-21-1; Glikol etylenowy jest alkoholem, który w swej cząsteczce zawiera dwie grupy hydroksylowe, stąd też jego nazwa systematyczna: 1,2 – etanodiol. Jest to bezbarwna i bezzapachowa ciecz o słodkawym zapachu.

Glikol etylenowy jest substancją chemiczną powszechnie stosowaną w przemyśle, przede wszystkim stosuje się go w chłodnictwie. Glikol etylenowy zapobiega zamarzaniu silnika samochodu w zimie i działa jako czynnik chłodzący, podczas wysokich temperatur w lecie. Stosuje się go jako przemysłowe chłodziwa do sprężarek gazu, systemów grzewczych, wentylacji i klimatyzacji.

Glikol etylenowy jest również stosowany jako surowiec do produkcji szerokiej gamy produktów, w tym:

- włókien poliestrowych do ubrań, tapicerki, dywanów i poduszek,

- włókien szklanych stosowanych w produktach takich jak narty wodne, wanny i piłki do kręgli,
- żywic z politereftalanu etylenu stosowanych w foliach opakowaniowych i butelkach.

Glikol etylenowy jest substancją szkodliwą, depresyjnie działającą na ośrodkowy układ nerwowy. Działa drażniąco na błony śluzowe nosa i spojówki. Organizm wchłania go poprzez drogi oddechowe, skórę oraz z przewodu pokarmowego. Drogą pokarmową glikol początkowo powoduje objawy podobne do upojenia alkoholem, po czym (po kilku bądź kilkunastu godzinach) doprowadza do kwasicy metabolicznej. W przypadku podgrzewania glikolu powstająca para może prowadzić do utraty przytomności, natomiast w małych stężeniach powoduje podrażnienie nosa i gardła oraz bóle głowy.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych:

Toksyczność ostra

LD50 Doustnie - 500,1 mg/kg

LC50 Wdychanie - Szczur - samce i samice - 6 h - > 2,5 mg/l - aerozol

LD50 Skórnice - Mysz - samce i samice - > 3.500 mg/kg

Informacje ekologiczne- Toksyczność

Toksyczność dla ryb próba statyczna LC50 - *Pimephales promelas* (złota rybka) - >72.860 mg/l - 96 h

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych próba statyczna EC50 - *Daphnia magna* (rozwiłtka) - > 100 mg/l -48 h

Toksyczność dla alg IC5 - *Scenedesmus quadricauda* (algi zielone) - > 10.000 mg/l - 7 d

Toksyczność dla bakterii próba statyczna EC20 - czynny osad - > 1.995 mg/l - 30 min

Toksyczność dla ryb (Toksyczność chroniczna) próba przepływowa LC50 - *Menidia peninsulae* - > 1.500 mg/l - 28 d

W **Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki Glikol etylenowy.

**Glikol dietylenowy:** CAS# 111-46-6; Glikol dietylenowy otrzymywany jest w procesie hydratacji tlenu etylenu jako produkt uboczny przy syntezie glikolu monoetylenowego (MEG). Glikol dietylenowy głównie stosowany jest do produkcji poliuretanów i nienasyconych żywic poliestrowych. Dodatkowo glikol dietylenowy jest stosowany do produkcji płynów nisko krzepnących. [2].

Glikol dietylenowy ma postać bezbarwnej cieczy bez zapachu, za to o słodkawym smaku. Spożyty może wywołać senność, problemy trawienne i osłabienie mięśni, natomiast

nie stanowi zagrożenia dla zdrowia. Dopiero przyjęcie dość dużej dawki tej substancji może skończyć się niewydolnością nerek, wątroby i śmiercią.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych

Toksyczność ostra

Doustnie: Brak dostępnych danych

Wdychanie: Brak dostępnych danych

LD50 Skórnice - Królik - 11.890 mg/kg

Informacje ekologiczne

Toksyczność dla ryb próba przepływowa LC50 - *Pimephales promelas* (złota rybka) -  
75.200 mg/l - 96 h

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki Glikol dietylenowy.

**Monopropylenglikol:** CAS# 57-55-6; Glikol propylenowy, propano-1,2-diol – organiczny związek chemiczny z grupy alkoholi dwuhydroksylowych (dioli). W temperaturze pokojowej jest bezbarwną, bezwoną, oleistą cieczą, o słodkawym smaku i wysokiej lepkości. Znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle i medycynie. W przeciwieństwie do glikolu etylenowego nie jest toksyczny.

Glikol propylenowy jest szeroko stosowany m.in. w przemyśle spożywczym, chemicznym (np. środki higieny i produkty kosmetyczne), w medycynie i farmacji. W produkcji żywności glikol propylenowy, oznaczany E1520, używany jest jako konserwant lub emulgator oraz jako składnik barwników i aromatów. Stosowany jest w farmacji jako podłoże (w którym jest rozprowadzany składnik czynny leku), w formie preparatu doustnego, bądź kremu. Dotyczy to przede wszystkim substancji niedających rozpuścić się w wodzie.

Jest używany do produkcji kosmetyków jako rozczynnik nadający kosmetykowi pożądaną konsystencję emulsji oraz jako składnik nawilżający skórę. Glikol propylenowy może znajdować się w:

- pastach do zębów, oraz płynach do płukania ust,
- środkach do higieny dłoni, czy ogólnie w środkach czystości,
- jako składnik główny dezodorantu w sztyfcie,
- w wielu innych kosmetykach.

Używany jest także jako nośnik zapachów w olejkach zapachowych oraz w olejkach do masażu.

W odróżnieniu od glikolu polipropylenowego i glikolu etylenowego, glikol propylenowy nie jest toksyczny (ew. o bardzo niskiej szkodliwości). Według polskich norm

nie jest uznawany za związek groźny dla zdrowia ludzkiego. Badania wykazały nikłe zagrożenie glikolu propylenowego dla zdrowia. Nie wykazuje rakotwórczości i nie jest mutagenny.

Toksyczność:

Dawka śmiertelna glikolu propylenowego u zwierząt (mysz, królik, świnka morska) LD50 wynosi około 20 g/kg masy ciała przy podaniu doustnym. W historii medycyny nie odnotowano żadnego przypadku śmierci z powodu przedawkowania glikolu propylenowego. Realne ryzyko zatrucić dotyczy niewłaściwego zastosowania glikolu propylenowego w leczeniu lub przypadkowego spożycia dużej ilości substancji (np. przez dziecko). Stwierdzone zatrucia były zwykle lekkie i szybko ustępujące. Objawiają się bólem głowy, nudnościami, wymiotami i biegunką. U niektórych osób wystąpić mogą odwracalne zaburzenia układu nerwowego. [2].

Informacje ekologiczne – toksyczność:

Toksyczność dla ryb próba statyczna LC50 - *Oncorhynchus mykiss* (pstrąg tęczowy) -40.613 mg/l - 96 h

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych próba statyczna LC50 - *Ceriodaphnia dubia* (rozwiłitka) - 18.340 mg/l - 48 h

Toksyczność dla alg próba statyczna ErC50 - *Pseudokirchneriella subcapitata* (algi zielone) - 19.000 mg/l - 96 h

Toksyczność dla bakterii NOEC - *Pseudomonas putida* - > 20.000 mg/l - 18 h

W **Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki Monopropylenoglikol.

#### **F. Halogenowe i niehalogenowe lotne związki organiczne:**

Lotne związki organiczne, LZO – grupa związków organicznych, wykazujących następujące własności:

- z łatwością przechodzą w postać pary lub gazu
- charakteryzują się wysoką prężnością par i niską rozpuszczalnością w wodzie
- ich temperatura wrzenia mieści się w zakresie: 50–250 °C (pomiar w warunkach ciśnienia normalnego 101,3 kPa).

Zawierają również atomy tlenu, wodoru, fluoru, chloru, siarki, azotu, bromu; lotne związki organiczne są odpowiedzialne za przyjemny zapach perfum, jak i nieprzyjemne zapachy różnych zanieczyszczeń. Wiele LZO jest niebezpiecznych dla zdrowia lub szkodzą środowisku, do którego trafiają jako uboczne produkty procesów przemysłowych.



Szczególnie duże znaczenie ma wtórne zanieczyszczenie substancjami powstającymi w wyniku reakcji chemicznych jakie zachodzą w środowisku z udziałem LZO.

**Tetrachloroetan:** CAS# 33685-54-0; Tetrachlorometan, czterochlorek węgla – organiczny związek chemiczny z grupy halogenoalkanów, w pełni chlorowana pochodna metanu. Dawniej powszechnie stosowany jako tani rozpuszczalnik, szczególnie często używany przy ekstrakcji tłuszczów i innych związków organicznych z roślin, a także jako dodatek do środków czystości, rozpuszczalnik do farb i klejów (m.in. butaprenu). Do lat 80. XX wieku był stosowany jako środek gaśniczy w gaśnicach tetrowych. Stosowany także jako rozpuszczalnik w niektórych syntezach chemicznych. [2].

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Toksyczność ostra, Wdychanie (Kategoria 2), H330

Toksyczność ostra, Skórnice (Kategoria 1), H310

Zagrożenie długotrwałe (przewlekłe) dla środowiska wodnego (Kategoria 2), H411

Zwroty określające rodzaj zagrożenia:

H310 + H330 Grozi śmiercią w kontakcie ze skórą lub w następstwie wdychania.

H411 Działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Stężenia oraz dawki śmiertelne i toksyczne

Próg wyczuwalności zapachu – 64 mg/m<sup>3</sup>

LD<sub>50</sub> (szczur, doustnie) – 2800 mg/kg

LC<sub>50</sub> (szczur, inhalacja) – 51200 mg/m<sup>3</sup> (4 h)

LD<sub>50</sub> (szczur, skóra) – 5070 mg/kg

LDL<sub>0</sub>(człowiek, doustnie) – 43 mg/kg

LCL<sub>0</sub> (człowiek, inhalacja) – 6400 mg/m<sup>3</sup>

Graniczne stężenie toksyczne dla:

– dla ryb *Leuciscus idus melanotus* – 5 mg/l (LC<sub>0</sub>/48 h)

– skorupiaków *Daphnia magna* – 0,9 mg/l (EC<sub>0</sub>/24 h)

– bakterii: *Pseudomonas putida* – 30 mg/l

*Microcystis aeruginosa* – 105 mg/l

– glonów *Scenedesmus quadricauda* – 600 mg/l

– pierwotniaków *Entosiphon sulcatum* – 770 mg/l

Stężenie śmiertelne dla:

– ryb *Leuciscus idus melanotus* – 13 mg/l (LC<sub>50</sub>/48 h), 33 mg/l (LC<sub>100</sub>/48 h)

– skorupiaków *Daphnia magna* – 28 mg/l (EC<sub>50</sub>/24 h), 159 mg/l (EC<sub>100</sub>/24 h)

Stężenie nie wpływające na procesy biologicznego oczyszczania – 50 mg/l

Granica szkodliwości dla fermentacji beztlenowej – 180 mg/l

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki Tetrachloroetan.

**Dichloroetan:** CAS# 107-06-2; 1,2-Dichloroetan, dichlorek etylenu – organiczny związek chemiczny, chloropochodna etanu, bezbarwna ciecz o temperaturze wrzenia 83,4 °C, bardzo słabo rozpuszczalna w wodzie, miesza się z rozpuszczalnikami organicznymi. Otrzymywany z etylenu i chloru (po raz pierwszy uzyskany 1795 roku w Holandii, stąd zwany dawniej olejem chemików holenderskich). Stosowany jako rozpuszczalnik m.in. żywic, asfaltu, kauczuku, do ekstrakcji tłuszczów oraz olejów. Półprodukt w syntezie chlorku winylu. [2]. Działa na organizm ludzki — powoduje zawroty głowy, wymioty, zaburzenia psychiczne, choroby wątroby i nerek.

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Substancje ciekłe łatwopalne (Kategoria 2), H225

Toksyczność ostra, Doustnie (Kategoria 4), H302

Toksyczność ostra, Wdychanie (Kategoria 3), H331

Drażniące na skórę (Kategoria 2), H315

Działanie drażniące na oczy (Kategoria 2), H319

Rakotwórczość (Kategoria 1B), H350

Działanie toksyczne na narządy docelowe - narażenie jednorazowe (Kategoria 3), Układ oddechowy, H335

Zagrożenie spowodowane aspiracją (Kategoria 1), H304

Zwroty określające rodzaj zagrożenia:

H225 Wysoce łatwopalna ciecz i pary.

H302 Działa szkodliwie po połknięciu.

H304 Połknięcie i dostanie się przez drogi oddechowe może grozić śmiercią.

H315 Działa drażniąco na skórę.

H319 Działa drażniąco na oczy.

H331 Działa toksycznie w następstwie wdychania.

H335 Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.

H350 Może powodować raka.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych

Toksyczność ostra

LD50 Doustnie - Szczur - samiec - 770 mg/kg

LC50 Wdychanie - Szczur - samce i samice - 4 h - 7,8 mg/l - para

LD50 Skórnice - Królik - samiec - 4.890 mg/kg

Działanie żrące/drażniące na skórę

Skóra - Królik

Wynik: drażniący

Poważne uszkodzenie oczu/działanie drażniące na oczy

Oczy - Królik

Wynik: Działanie drażniące na oczy

Informacje ekologiczne:

Toksyczność dla ryb próba przepływowa LC50 - *Pimephales promelas* (złota rybka) – 136 mg/l - 96 h

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych

próba statyczna EC50 - *Daphnia magna* (rozwiłitka) - 160 mg/l – 48 h

Toksyczność dla alg próba statyczna EC50 - *Desmodesmus subspicatus* (algi zielone) -166 mg/l - 72 h

Toksyczność dla bakterii próba statyczna EC50 - czynny osad - 35.500 mg/l - 3 h

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych (Toksyczność chroniczna)

próba statyczna NOEC - *Daphnia magna* (rozwiłitka) - 11 mg/l – 28 d

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki Dichloroetan.

**Chlorobenzen:** CAS# 108-90-7; Chlorobenzen – organiczny związek chemiczny, chlorowa pochodna benzenu. Stosowany jest do produkcji fenolu i jego pochodnych (np. nitrobenzenu), barwników organicznych oraz jako rozpuszczalnik. Jest cieczą palną. Ważnym zastosowaniem chlorobenzenu jest wykorzystanie go jako półproduktu w wielu syntezach organicznych, np. przy wytwarzaniu herbicydów, barwników czy gumy. Jest także używany jako rozpuszczalnik o wysokiej temperaturze wrzenia w syntezach przemysłowych oraz w laboratoriach. Chlorobenzen działa drażniąco na skórę i szkodliwie w następstwie wdychania. Długotrwałe narażenie wpływa na ośrodkowy układ nerwowy. [10].

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Substancje ciekłe łatwopalne (Kategoria 3), H226

Toksyczność ostra, Wdychanie (Kategoria 4), H332

Drażniące na skórę (Kategoria 2), H315

Zagrożenie długotrwałe (przewlekłe) dla środowiska wodnego (Kategoria 2), H411

H226 Łatwopalna ciecz i pary.

H315 Działa drażniąco na skórę.

H332 Działa szkodliwie w następstwie wdychania.

H411 Działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych

Toksyczność ostra:

LD50 Doustnie - Szczur - samce i samice - > 2.000 mg/kg

(Dyrektywa ds. testów 401 OECD)

LC50 Wdychanie - Szczur - samiec - 4 h - 15,57 mg/l - para

(Dyrektywa ds. testów 403 OECD)

Skórnice: Brak dostępnych danych

Działanie żrące/drażniące na skórę

Skóra - Królik

Wynik: Działanie drażniące na skórę - 4 h

Informacje ekologiczne

Toksyczność dla ryb próba statyczna LC50 - Lepomis macrochirus (Łosoś błękitnoskrzeli) -  
4,5 mg/l - 96 h

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych

próba statyczna EC50 - Daphnia magna (rozwielitka) - 26 mg/l – 48 h

Toksyczność dla alg próba statyczna EC10 - Desmodesmus subspicatus (algi zielone) -  
5,8 mg/l - 72 h

próba statyczna ErC50 - Desmodesmus subspicatus (algi zielone) - 11,4 mg/l - 72 h

Toksyczność dla bakterii próba statyczna EC50 - czynny osad - 140 mg/l - 30 min

Toksyczność dla ryb (Toksyczność chroniczna) próba półstatyczna NOEC - Danio rerio  
(danio pręgowane) - 4,8 mg/l - 28 d

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych (Toksyczność chroniczna)

próba przepływowa NOEC - Daphnia magna (rozwielitka) - 0,72 mg/l - 21 d

W **Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki Chlorobenzen.

**Tetrachlorometan:** CAS# 56-23-5; Tetrachlorometan, czterochlorek węgla – organiczny związek chemiczny z grupy halogenoalkanów, w pełni chlorowana pochodna metanu. Dawniej powszechnie stosowany jako tani rozpuszczalnik, szczególnie często używany przy ekstrakcji tłuszczów i innych związków organicznych z roślin, a także jako dodatek do środków czystości, rozpuszczalnik do farb i klejów (m.in. butaprenu). Do lat 80.

XX wieku był stosowany jako środek gaśniczy w gaśnicach tetrowych. Stosowany także jako rozpuszczalnik w niektórych syntezach chemicznych. [2].

Substancja toksyczna, rakotwórcza (kat. 3) oraz niebezpieczna dla środowiska wg wykazu substancji niebezpiecznych. Substancja przypuszczalnie rakotwórcza dla ludzi wg IARC (grupa 2B).

Stężenia oraz dawki śmiertelne i toksyczne

Próg wyczuwalności zapachu – 64 mg/m<sup>3</sup>

LD50 (szczur, doustnie) – 2800 mg/kg

LC50 (szczur, inhalacja) – 51200 mg/m<sup>3</sup> (4 h)

LD50 (szczur, skóra) – 5070 mg/kg

LDL0 (człowiek, doustnie) – 43 mg/kg

LCL0 (człowiek, inhalacja) – 6400 mg/m<sup>3</sup>

Działanie toksyczne i inne szkodliwe działanie biologiczne na ustrój człowieka: substancja toksyczna, działa depresyjnie na ośrodkowy układ nerwowy; substancja hepatotoksyczna i nefrotoksyczna, drażniąca.

Stężenia toksyczne dla organizmów zwierzęcych i roślinnych:

Toksyczność ostra (LC50/96 h) dla ryb *Lepomis macrochirus* – 125 mg/l

Toksyczność ostra (EC50/48 h) dla skorupiaków – brak danych

Hamowanie wzrostu glonów (IC50/72 h) – brak danych

Hamowanie wzrostu kolonii bakterii – brak danych

Graniczne stężenie toksyczne dla:

– dla ryb *Leuciscus idus melanotus* – 5 mg/l (LC0/48 h)

– skorupiaków *Daphnia magna* – 0,9 mg/l (EC0/24 h)

– bakterii: *Pseudomonas putida* – 30 mg/l

*Microcystis aeruginosa* – 105 mg/l

– glonów *Scenedesmus quadricauda* – 600 mg/l

– pierwotniaków *Entosiphon sulcatum* – 770 mg/l

Stężenie śmiertelne dla:

– ryb *Leuciscus idus melanotus* – 13 mg/l (LC50/48 h), 33 mg/l (LC100/48 h)

– skorupiaków *Daphnia magna* – 28 mg/l (EC50/24 h), 159 mg/l (EC100/24 h)

Stężenie nie wpływające na procesy biologicznego oczyszczania – 50 mg/l

Granica szkodliwości dla fermentacji beztlenowej – 180 mg/l [6].

W **Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki Tetrachlorometan.

**Trichloroeten:** CAS# 79-01-6; Jest to bezbarwna ciecz, niepalna, o bardzo charakterystycznym zapachu. Wrze w temperaturze 87 °C, słabo rozpuszcza się w wodzie, natomiast dobrze w etanolu, eterze dietylowym i benzynie. Dawniej stosowany jako rozpuszczalnik tłuszczów: do ekstrakcji i odtłuszczania czyszczonych powierzchni (np. przed klejeniem czy malowaniem), obecnie zaprzestano go używać z powodu silnych właściwości narkotycznych oraz rakotwórczych. Wyniki badań opublikowanych w Journal of Parkinson's Disease w 2023 roku wskazują, że ekspozycja na trichloroeten pięciokrotnie zwiększa ryzyko zachorowania na chorobę Parkinsona [2].

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Drażniące na skórę (Kategoria 2), H315

Działanie drażniące na oczy (Kategoria 2), H319

Działanie uczulające na skórę (Kategoria 1), H317

Działanie mutagenne na komórki rozrodcze (Kategoria 2), H341

Rakotwórczość (Kategoria 1B), H350

Działanie toksyczne na narządy docelowe - narażenie jednorazowe (Kategoria 3), Centralny układ nerwowy, H336

Zagrożenie długotrwałe (przewlekłe) dla środowiska wodnego (Kategoria 3), H412

Zwroty określające rodzaj zagrożenia:

H315 Działa drażniąco na skórę.

H317 Może powodować reakcję alergiczną skóry.

H319 Działa drażniąco na oczy.

H336 Może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy.

H341 Podejrzewa się, że powoduje wady genetyczne.

H350 Może powodować raka.

H412 Działa szkodliwie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra:

Doustnie: Brak dostępnych danych

LC50 Wdychanie - Szczur - samiec - 4 h - 67,41 mg/l

LD50 Skórnice - Królik - > 20.000 mg/kg

Działanie żrące/drażniące na skórę

Skóra - Królik

Wynik: Działanie drażniące na skórę

Poważne uszkodzenie oczu/działanie drażniące na oczy

Oczy - Królik

Wynik: Działanie drażniące na oczy - 24 h

Działanie uczulające na drogi oddechowe lub skórę

Test lokalnego węzła chłonnego (LLNA) - Mysz

Wynik: pozytywny

Informacje ekologiczne - Toksyczność

Toksyczność dla ryb próba przepływowa LC50 - *Jordanella floridae* - 28,3 mg/l - 96 h

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych

Uwagi: Brak dostępnych danych

Toksyczność dla alg ErC50 - *Chlamydomonas reinhardtii* (algi zielone) -36,5 mg/l -72 h

Toksyczność dla ryb (Toksyczność chroniczna) próba przepływowa NOEC - *Jordanella floridae* (jordanelka) - 5,76 mg/l - 10 d

W **Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki Trichloroeten.

**Tetrachloroeten:** CAS# 127-18-4; Tetrachloroeten, tetrachloroetylen,  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$  – organiczny związek chemiczny, pochodna etenu całkowicie podstawiona chlorem (perchloroeten). Jest bezbarwną cieczą o słodkim zapachu. Stosowany do „suchego” prania chemicznego, jako wywabiacz plam i rozpuszczalnik.

Zarówno u ludzi, jak i u zwierząt doświadczalnych skutki narażenia ostrego i przewlekłego na tetrachloroeten są związane przede wszystkim z: ośrodkowym układem nerwowym, wątrobą i nerkami. Zaburzenia ze strony ośrodkowego układu nerwowego manifestują się: bólami i zawrotami głowy, upośledzeniem lub zniesieniem koordynacji ruchowej, a także innymi zaburzeniami stwierdzanymi za pomocą testów neuropsychologicznych.

Objawem toksyczności ostrej i inhalacyjnej jest także działanie drażniące tetrachloroetenu na oczy i błony śluzowe dróg oddechowych [11].

Jest prawdopodobnie rakotwórczy dla ludzi (grupa 2A według Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem).

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Drażniące na skórę (Kategoria 2), H315

Działanie drażniące na oczy (Kategoria 2), H319

Działanie uczulające na skórę (Kategoria 1), H317

Rakotwórczość (Kategoria 2), H351

Działanie toksyczne na narządy docelowe - narażenie jednorazowe (Kategoria 3), Centralny układ nerwowy, H336

Zagrożenie długotrwałe (przewlekłe) dla środowiska wodnego (Kategoria 2), H411

Zwroty określające rodzaj zagrożenia:

H315 Działa drażniąco na skórę.

H317 Może powodować reakcję alergiczną skóry.

H319 Działa drażniąco na oczy.

H336 Może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy.

H351 Podejrzewa się, że powoduje raka.

H411 Działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra:

LD50 Doustnie - Szczur - samce i samice - 3.420 mg/kg

Wdychanie: Brak dostępnych danych

Skórnice: Brak dostępnych danych

Działanie żrące/drażniące na skórę

Skóra - Królik

Wynik: Działanie drażniące na skórę - 4 h

Poważne uszkodzenie oczu/działanie drażniące na oczy

Oczy - Królik

Wynik: Łagodne podrażnienie oczu - 24 h

Informacje ekologiczne – Toksyczność:

Toksyczność dla ryb próba przepływowa LC50 - *Oncorhynchus mykiss* (pstrąg tęczowy) - 5 mg/l - 96 h

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych EC50 - *Daphnia magna* (rozwiłitka) - 7,50 mg/l - 48 h

Toksyczność dla alg ErC50 - *Chlamydomonas reinhardtii* (algi zielone)- 3,64 mg/l -72 h

Toksyczność dla ryb (Toksyczność chroniczna) próba przepływowa NOEC - *Jordanella floridae* - 1,99 mg/l - 10 d

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych (Toksyczność chroniczna) próba półstatyczna NOEC - *Daphnia magna* (rozwiłitka) - 0,51 mg/l - 28 d

*W Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki Tetrachloroeten.

**Chloroform:** CAS# 67-66-3; Chloroform (łac. chloroformium) – organiczny związek chemiczny z grupy halogenoalkanów, chlorowa pochodna metanu. Chloroform jest ciężką, lotną, niepalną cieczą. Jest mało reaktywny. W zetknięciu z ogniem pary chloroformu ulegają rozkładowi, z wytworzeniem chloru, chlorowodoru i fosgenu. Podobny powolny rozkład



zachodzi również pod wpływem światła, w wyniku czego chloroform często jest zanieczyszczony ww. substancjami. Działa depresyjnie na ośrodkowy układ nerwowy (włącznie z wystąpieniem trwałych zmian), wywołuje poczucie senności, nudności, zmniejsza sprawność umysłową, powoduje utratę przytomności. Uszkadza wątrobę i nerki. Zgodnie z kryteriami RTECS chloroform jest substancją rakotwórczą (białaczka). Działa drażniąco na skórę i oczy, szkodliwy przy wchłanianiu przez drogi oddechowe i po połknięciu; w przypadku długotrwałego narażenia lub wysokiego stężenia stwarza poważne zagrożenia dla zdrowia. Może nastąpić nagła śmierć wskutek zaburzeń rytmu serca i zatrzymania akcji serca lub zatrzymania oddechu. [2].

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Toksyczność ostra, Doustnie (Kategoria 4), H302

Toksyczność ostra, Wdychanie (Kategoria 3), H331

Drażniące na skórę (Kategoria 2), H315

Działanie drażniące na oczy (Kategoria 2), H319

Rakotwórczość (Kategoria 2), H351

Szkodliwe działanie na rozrodczość (Kategoria 2), H361d

Działanie toksyczne na narządy docelowe - narażenie jednorazowe (Kategoria 3), Centralny układ nerwowy, H336

Zwroty określające rodzaj zagrożenia

H302 Działa szkodliwie po połknięciu.

H315 Działa drażniąco na skórę.

H319 Działa drażniąco na oczy.

H331 Działa toksycznie w następstwie wdychania.

H336 Może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy.

H351 Podejrzewa się, że powoduje raka.

H361d Podejrzewa się, że działa szkodliwie na dziecko w łonie matki.

H372 Powoduje uszkodzenie narządów (Wątroba, Nerka) poprzez długotrwałe lub wielokrotne narażenie drogą pokarmową.

Toksyczność ostra:

Oszacowana toksyczność ostra Doustnie - 908 mg/kg

LD50 Doustnie - Szczur - samiec - 908 mg/kg

Oszacowana toksyczność ostra Doustnie - 908 mg/kg

Oszacowana toksyczność ostra Wdychanie - 4 h - 3,1 mg/l

LC50 Wdychanie - Szczur - 6 h - 9,17 mg/l - para

Oszacowana toksyczność ostra Wdychanie - 4 h - 3,1 mg/l

Informacje ekologiczne - Toksyczność

Toksyczność dla alg próba statyczna ErC50 - Chlamydomonas reinhardtii (algi zielone) -13,3 mg/l - 72 h

Toksyczność dla ryb (Toksyczność chroniczna) próba przepływowa NOEC - Oryzias latipes - 0,15 mg/l - 9 Mies.

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych (Toksyczność chroniczna) próba półstatyczna NOEC - Daphnia magna (rozwiłitka) - 6,3 mg/l -21 d

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki Chloroform.

**Trimetylobenzen 1.2.4.:** CAS# 95-63-6; 1,2,4-trimetylobenzen, znany również jako pseudokumen, to związek organiczny o wzorze chemicznym C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Zaliczany do węglowodorów aromatycznych, jest łatwopalną, bezbarwną cieczą o silnym zapachu. Jest prawie nierozpuszczalny w wodzie, ale rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych. Występuje naturalnie w smole węglowej i ropie naftowej (około 3%). Jest to jeden z trzech izomerów trimetylobenzenu.

Przemysłowo wyodrębnia się go z frakcji węglowodorów aromatycznych C<sub>9</sub> podczas destylacji ropy naftowej. Około 40% tej frakcji stanowi 1,2,4-trimetylobenzen. Powstaje również w wyniku metylacji toluenu i ksylenów oraz dysproporcjonowania ksylenu w stosunku do katalizatorów glinokrzemianowych.

Pseudokumen jest prekursorem bezwodnika melitowego, z którego wytwarza się wysokowydajne polimery. Jest również stosowany jako środek sterylizujący oraz do produkcji barwników, perfum i żywic. Innym zastosowaniem jest dodatek do benzyny [2].

Zwroty określające rodzaj zagrożenia:

H226 Łatwopalna ciecz i pary.

H304 Połknięcie i dostanie się przez drogi oddechowe może grozić śmiercią.

H315 Działa drażniąco na skórę.

H319 Działa drażniąco na oczy.

H332 Działa szkodliwie w następstwie wdychania.

H335 Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.

H411 Działa toksycznie

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra

LD50 Doustnie - Szczur - samiec - 6.000 mg/kg

LC50 Wdychanie - 4 h - 11 mg/l - para

Skórnice: Brak dostępnych danych

Informacje ekologiczne – Toksyczność:

Toksyczność dla ryb próba przepływowa LC50 - *Pimephales promelas* (złota rybka) - 7,72 mg/l - 96,0 h

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych próba statyczna EC50 - *Daphnia magna* (rozwiłitka) - 3,6 mg/l - 48 h

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki 1,2,4, Trimetylobenzen.

**Trimetylobenzen 1.3.5.:** CAS# 108-67-8; Mezytylen (1,3,5-trimetylobenzen),  $C_6H_3(CH_3)_3$  – organiczny związek chemiczny z grupy węglowodorów aromatycznych. Jest trujący. Jego izomerami są m.in. kumen (izopropylobenzen, Ph-iPr) i pseudokumen (1,2,4-trimetylobenzen). Otrzymuje się go ze smoły węglowej lub syntetycznie przez polikondensację acetonu lub polimeryzację propynu. Mezytylen otrzymuje się przemysłowo przez izolację z produktów krakingu i reformingu ropy naftowej, a także ze smoły pogazowej. [2]

Substancja łatwo palna, drażniąca, niebezpieczna dla środowiska wg wykazu substancji niebezpiecznych. Działanie toksyczne i inne szkodliwe działanie biologiczne na ustrój człowieka: substancja działająca drażniąco oraz słabo narkotycznie.[6].

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Substancje ciekłe łatwopalne (Kategoria 3), H226

Toksyczność ostra, Wdychanie (Kategoria 4), H332

Drażniące na skórę (Kategoria 2), H315

Działanie toksyczne na narządy docelowe - narażenie jednorazowe (Kategoria 3), Układ oddechowy, H335

Zagrożenie spowodowane aspiracją (Kategoria 1), H304

Zagrożenie długotrwałe (przewlekłe) dla środowiska wodnego (Kategoria 2), H411

Zwroty określające rodzaj zagrożenia:

H226 Łatwopalna ciecz i pary.

H304 Połknięcie i dostanie się przez drogi oddechowe może grozić śmiercią.

H315 Działa drażniąco na skórę.

H332 Działa szkodliwie w następstwie wdychania.

H335 Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.

H411 Działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra

LD50 Doustnie - Szczur - samiec - 6.000 mg/kg

LC50 Wdychanie - Szczur - samce i samice - 4 h - 10,2 mg/l - para

LD50 Skórnice - Szczur - samce i samice - > 2.000 mg/kg

Działanie żrące/drażniące na skórę

Skóra - Królik

Wynik: Działa drażniąco na skórę. - 4 h

Informacje ekologiczne - Toksyczność

Toksyczność dla ryb próba przepływowa LC50 - Carassius auratus (złota rybka) - 12,52 mg/l - 96 h

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych próba statyczna LC50 - Daphnia magna (rozwiłitka) - 6 mg/l - 48 h

Toksyczność dla alg próba statyczna ErC50 - Desmodesmus subspicatus (algi zielone) - 53 mg/l - 48 h

Toksyczność dla bakterii próba statyczna NOEC - czynny osad - 24,2 mg/l - 28 h

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych (Toksyczność chroniczna) próba półstatyczna NOEC - Daphnia magna (rozwiłitka) - 0,4 mg/l - 21 d

W **Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki 1,3,5, Trimetylobenzen.

**Styren:** CAS# 100-42-5; Styren (winylobenzen) – organiczny związek chemiczny, węglowodór aromatyczny z alkenowym łańcuchem bocznym. Jest związkiem wyjściowym do produkcji polistyrenu. Styren w warunkach normalnych jest bezbarwną lub lekko żółtawą cieczą o słabym, charakterystycznym, nieprzyjemnym zapachu. Styren łatwo i szybko ulega polimeryzacji, nawet pod wpływem promieni słonecznych lub niezbyt intensywnego ogrzewania, tworząc polistyren. Styren w dużych ilościach stosowany jest do otrzymywania polistyrenu, kopolimerów styrenowych, kauczuków syntetycznych oraz żywic butadienowo-styrenowych. Najbardziej znanym i rozpowszechnionym kopolimerem jest tworzywo ABS, uzyskiwany w polimeryzacji akrylonitrylu, butadienu oraz styrenu. Styren jest wspólnie jednym z podstawowych surowców dla przemysłu tworzyw sztucznych.

Styren do organizmu człowieka dostaje się poprzez układ oddechowy, a także (w niewielkim stopniu) przez skórę. Substancja ta jest pochłaniana podczas bezpośredniej inhalacji w 60–80% i osadza się głównie w tkance tłuszczowej. Styren działa przede wszystkim depresyjnie na ośrodkowy układ nerwowy i obwodowy, przez interkalację nieprzereagowanego styrenu do neurylemmy i zaburzenie przewodnictwa nerwowego, jak i na poprzez oddziaływanie różnych form tlenku styrenu na poszczególne elementy tego

układu. W organizmie człowieka działa depresyjnie na ośrodkowy układ nerwowy oraz drażniąco na błony śluzowe. Może prowadzić do marskości wątroby. [2].

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Substancje ciekłe łatwopalne (Kategoria 3), H226

Toksyczność ostra, Wdychanie (Kategoria 4), H332

Drażniące na skórę (Kategoria 2), H315

Działanie drażniące na oczy (Kategoria 2), H319

Szkodliwe działanie na rozrodczość (Kategoria 2), H361

Działanie toksyczne na narządy docelowe - narażenie jednorazowe (Kategoria 3), Układ oddechowy, H335

Działanie toksyczne na narządy docelowe - powtarzane narażenie (Kategoria 1), organy słuchu, H372

Zagrożenie spowodowane aspiracją (Kategoria 1), H304

Zagrożenie długotrwałe (przewlekłe) dla środowiska wodnego (Kategoria 3), H412

Zwroty określające rodzaj zagrożenia

H226 Łatwopalna ciecz i pary.

H304 Połknięcie i dostanie się przez drogi oddechowe może grozić śmiercią.

H315 Działa drażniąco na skórę.

H319 Działa drażniąco na oczy.

H332 Działa szkodliwie w następstwie wdychania.

H335 Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.

H361 Podejrzewa się, że działa szkodliwie na płodność lub na dziecko w łonie matki.

H372 Powoduje uszkodzenie narządów (organy słuchu) poprzez długotrwałe lub wielokrotne narażenie.

H412 Działa szkodliwie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra:

LD50 Doustnie - Szczur - samiec - 5.000 mg/kg

Objawy: Podrażnienie błon śluzowych

LC50 Wdychanie - Szczur - 4 h - 11,8 mg/l - para

Objawy: Możliwe uszkodzenia, podrażnienie błon śluzowych

LD50 Skórnice - Szczur - samce i samice - > 2.000 mg/kg

Informacje ekologiczne - Toksyczność

Toksyczność dla ryb próba przepływowa LC50 - Pimephales promelas (złota rybka) – 10 mg/l - 96 h Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych

próba przepływowa EC50 - Daphnia magna (rozwielitka) - 4,7 mg/l -48 h

Toksyczność dla alg próba statyczna ErC50 - Pseudokirchneriella subcapitata (algi zielone) - 4,9 mg/l - 72 h

Toksyczność dla bakterii próba statyczna EC50 - czynny osad - ok. 500 mg/l - 30 min

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych (Toksyczność chroniczna) próba półstatyczna NOEC - Daphnia magna (rozwielitka) - 1,01 mg/l - 21 d

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki Styren.

**n-Butanol:** CAS# 71-36-3; Butanol, alkohol butylowy, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH – organiczny związek chemiczny z grupy alkoholi. Jest używany głównie jako rozpuszczalnik oraz produkt przejściowy w reakcjach chemicznych, rozważa się jego stosowanie jako paliwa. N-Butanol jest gorzej rozpuszczalny w wodzie niż etanol i lepiej niż cięższe alkohole (o większej ilości atomów węgla). Podobnie jak większość alkoholi, butanol jest szkodliwy. Butanol jest stosowany jako rozpuszczalnik w procesach chemicznych oraz przemyśle włókienniczym. Pełni także rolę produktu pośredniego w reakcjach chemicznych. Jest również używany jako rozpuszczalnik do farb, składnik lakierów, olejów hydraulicznych oraz płynów hamulcowych. Na bazie butanolu produkowane są niektóre perfumy. Sole butanolu (butanolany) używane są jako produkt pośredni w reakcjach chemicznych.

Zdolność n-butanolu do rozpuszczania pewnej ilości wody wykorzystywana jest do zateżnienia wodnych roztworów kwasów nukleinowych oraz do ich oczyszczania przez wytrącanie. Od lat 50. butanol produkowany jest przede wszystkim z paliw kopalnych. Może być produkowany także w drodze fermentacji z biomasy roślinnej (do lat 50. była to główna metoda produkcji butanolu), zazwyczaj słomy, ale również dowolnych innych odpadów roślinnych zawierających węglowodany. [2].

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Substancje ciekłe łatwopalne (Kategoria 3), H226

Toksyczność ostra, Doustnie (Kategoria 4), H302

Drażniące na skórę (Kategoria 2), H315

Poważne uszkodzenie oczu (Kategoria 1), H318

Działanie toksyczne na narządy docelowe - narażenie jednorazowe (Kategoria 3), Centralny układ nerwowy, H336

Działanie toksyczne na narządy docelowe - narażenie jednorazowe (Kategoria 3),

Układ oddechowy, H335

Zwroty określające rodzaj zagrożenia:

H226 Łatwopalna ciecz i pary.

H302 Działa szkodliwie po połknięciu.

H315 Działa drażniąco na skórę.

H318 Powoduje poważne uszkodzenie oczu.

H335 Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.

H336 Może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra:

LD50 Doustnie - Szczur - 790 mg/kg

Uwagi: Wątroba: Stłuszczenie wątroby. Nerki, moczowód, pęcherz: Inne zmiany.

Wdychanie: Brak dostępnych danych

LD50 Skórnice - Królik - samiec - 3.430 mg/kg

W **Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki n-butanolu.

**Izobutanol:** CAS# 78-83-1: Izobutanol (nomenklatura IUPAC: 2-metylopropan-1-ol) to związek organiczny o wzorze  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$  (czasami przedstawiany jako i-BuOH). Ta bezbarwna, łatwopalna ciecz o charakterystycznym zapachu stosowana jest głównie jako rozpuszczalnik bezpośrednio lub w postaci jej estrów. Jego izomery to 1-butanol, 2-butanol i tert-butanol, z których wszystkie są ważne w przemyśle. Zastosowania izobutanolu i n-butanolu są podobne. Często używa się ich zamiennie. Główne zastosowania to lakiery i prekursorzy estrów, które są przydatnymi rozpuszczalnikami, np. w rozpuszczalnikach octan izobutyli. Estry izobutylowe kwasu ftalowego, adypinowego i pokrewnych kwasów dikarboksylowych są powszechnymi plastyfikatorami. Izobutanol jest także składnikiem niektórych biopaliw.

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Substancje ciekłe łatwopalne (Kategoria 3), H226

Drażniące na skórę (Kategoria 2), H315

Poważne uszkodzenie oczu (Kategoria 1), H318

Działanie toksyczne na narządy docelowe - narażenie jednorazowe (Kategoria 3), Centralny układ nerwowy, H336

Działanie toksyczne na narządy docelowe - narażenie jednorazowe (Kategoria 3), Układ oddechowy, H335

Zwroty określające rodzaj zagrożenia:

H226 Łatwopalna ciecz i pary.

H315 Działa drażniąco na skórę.

H318 Powoduje poważne uszkodzenie oczu.

H335 Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.

H336 Może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra:

LD50 Doustnie - Szczur - samica - 3.350 mg/kg

LC50 Wdychanie - Szczur - samce i samice - 4 h - 24,6 mg/l - para

LD50 Skórnice - Królik - samica - 2.460 mg/kg

Działanie żrące/drażniące na skórę

Skóra - Królik

Wynik: Działa drażniąco na skórę. - 24 h

Poważne uszkodzenie oczu/działanie drażniące na oczy

Oczy - Królik

Wynik: Produkt żrący - 24 h

Informacje ekologiczne – Toksyczność:

Toksyczność dla ryb próba przepływowa LC50 - Pimephales promelas (złota rybka) -1.430 mg/l - 96 h

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych próba statyczna EC50 - Daphnia pulex (dafnia) - 1.100 mg/l - 48 h

Toksyczność dla alg próba statyczna ErC50 - Pseudokirchneriella subcapitata - 1.799 mg/l - 72 h

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych(Toksyczność chroniczna)

NOEC - Daphnia magna (rozwiłitka) - 20 mg/l - 21 d

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki Izobutanol.

**Indan:** CAS# 496-11-7; Indan – organiczny związek chemiczny zbudowany z pierścienia benzenowego skondensowanego z pierścieniem cyklopentanowym. Otrzymywany jest z indenu. Jego alkilowe pochodne wykorzystywane są do produkcji smarów.

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Substancje ciekłe łatwopalne (Kategoria 3), H226

Zagrożenie spowodowane aspiracją (Kategoria 1), H304

Zwroty określające rodzaj zagrożenia:

H226 Łatwopalna ciecz i pary.

H304 Połknięcie i dostanie się przez drogi oddechowe może grozić śmiercią.



Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra:

Brak dostępnych danych

Informacje ekologiczne - Toksyczność

Toksyczność dla ryb LC50 - *Pimephales promelas* (złota rybka) - 14 mg/l - 96 h

W **Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki Indan.

**1.4-Dioksyna:** CAS# 123-91-1; Dioksan – organiczny związek chemiczny z grupy cyklicznych eterów. Występuje w formie trzech izomerów o różnym ułożeniu atomów tlenu w pierścieniu: 1,2-dioksanu, 1,3-dioksanu i 1,4-dioksanu. Dostępny w handlu odczynnik, stosowany jako rozpuszczalnik, zawiera zwykle prawie wyłącznie 1,4-dioksan i dlatego często nazwa „dioksan”, w uproszczonym użyciu, oznacza tylko ten jeden izomer. [2]. 1,4-Dioksan otrzymywany jest z glikolu etylenowego lub tlenku etylenu.

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Substancje ciekłe łatwopalne (Kategoria 2), H225

Działanie drażniące na oczy (Kategoria 2), H319

Rakotwórczość (Kategoria 1B), H350

Działanie toksyczne na narządy docelowe - narażenie jednorazowe (Kategoria 3),

Układ oddechowy, H335

Zwroty określające rodzaj zagrożenia:

H225 Wysoce łatwopalna ciecz i pary.

H319 Działa drażniąco na oczy.

H335 Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.

H350 Może powodować raka.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra:

LD50 Doustnie - Szczur - samce i samice - 5.150 mg/kg

Objawy: podrażnienie błon śluzowych, Kaszel, Skrócenie oddechu, Możliwe uszkodzenia, uszkodzenie dróg oddechowych, Obrzęk płuc

LD50 Skórnice - Królik - 7.378 mg/kg

Działanie żrące/drażniące na skórę

Skóra - Królik

Wynik: Brak działania drażniącego na skórę - 20 h

Informacje ekologiczne – Toksyczność:

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych

próba półstatyczna EC50 - *Daphnia magna* (rozwielitka) - > 1.000 mg/l - 48 h

Toksyczność dla alg próba statyczna ErC50 - Pseudokirchneriella subcapitata (algi zielone) -  
> 1.000 mg/l - 72 h

Toksyczność dla ryb (Toksyczność chroniczna)

próba przepływowa NOEC - Pimephales promelas (złota rybka) - > 103 mg/l - 32 d

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych (Toksyczność chroniczna)

NOEC - Daphnia magna (rozwiłitka) - 1.000 mg/l - 21 d

W **Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki 1.4-Dioksan.

**Tert-Butyl alkohol:** CAS# 75-65-0; tert-Butanol, alkohol tert-butyłowy, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH – organiczny związek chemiczny z grupy alkoholi alifatycznych, jeden z izomerów butanolu; najprostszy alkohol trzeciorzędowy. Stosowany jest jako rozpuszczalnik i reagent. Sole t-butanolu i metali alkalicznych (np. tert-butanolan potasu, t-BuOK) używane są jako silne zasady w syntezie organicznej. [2].

Tert butanol jest bezbarwną oleistą cieczą o ostrym zapachu przypominającym kamforę. W kosmetykach jest rozpuszczalnikiem (rozpuszcza inne substancje), a także denaturantem. Jest bardziej odporny na utlenianie niż inne izomery butanolu. Używany jest jako utrwalacz zapachu i substancja bazowa.

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Substancje ciekłe łatwopalne (Kategoria 2), H225

Toksyczność ostra, Wdychanie (Kategoria 4), H332

Działanie drażniące na oczy (Kategoria 2), H319

Działanie toksyczne na narządy docelowe - narażenie jednorazowe (Kategoria 3),

Układ oddechowy, H336

Działanie toksyczne na narządy docelowe - narażenie jednorazowe (Kategoria 3),

Układ oddechowy, H335

Zwroty określające rodzaj zagrożenia:

H225 Wysoce łatwopalna ciecz i pary.

H319 Działa drażniąco na oczy.

H332 Działa szkodliwie w następstwie wdychania.

H335 Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.

H336 Może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra:

LD50 Doustnie - Szczur - samce i samice - 2.733 mg/kg

Oszacowana toksyczność ostra Wdychanie - 4 h - 11,1 mg/l,

Informacje ekologiczne – Toksyczność:

Toksyczność dla ryb próba przepływowa LC50 - Pimephales promelas (złota rybka) - > 961 mg/l - 96 h

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych próba statyczna

EC50 - Daphnia magna (rozwiłitka) - 933 mg/l – 48 h

Toksyczność dla alg IC50-Desmodesmus subsPICATUS (algi zielone) - >1.000 mg/l-72 h

Toksyczność dla bakterii EC10 - Pseudomonas putida - 6.900 mg/l - 16 h

W **Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki Tert-Butyl alkohol.

**Eter tert-butyłowo-metyłowy:** CAS# 1634-04-4; Eter tert-butyłowo-metyłowy (MTBE) – organiczny związek chemiczny z grupy eterów, otrzymywany z metanolu oraz izobutyleny. Zastosowanie znajduje głównie jako rozpuszczalnik organiczny oraz jako dotleniający środek przeciwstukowy do benzyn bezołowiowych. Jako dodatek do benzyn zmniejsza ilość wytwarzanego, silnie toksycznego tlenku węgla CO, poprzez jego utlenianie do dwutlenku węgla CO<sub>2</sub>. MTBE jest wysoce łatwopalną cieczą, bezbarwną, o charakterystycznym zapachu, dużej lotności. Jest rozpuszczalny w wodzie (ok. 5 g/100 ml). Z powietrzem tworzy mieszaniny wybuchowe. Kiedy dostanie się do wód gruntowych nadaje im bardzo wyraźny posmak i zapach. Może być stosowany jako tani rozpuszczalnik w chemii organicznej, o temperaturze wrzenia większej od eteru dietylowego i nieco mniejszej rozpuszczalności w wodzie. MTBE jest stosowany do produkcji benzyny jako środek zastępujący tetraetylołów, bo pozwala na zwiększenie liczby oktanowej dzięki zmniejszeniu zjawiska przedwczesnego zapłonu. Badania prowadzone w USA w roku 1995 wykazały, że MTBE przenika do wód gruntowych. [2].

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008:

Substancje ciekłe łatwopalne (Kategoria 2), H225

Drażniące na skórę (Kategoria 2), H315

Zwroty określające rodzaj zagrożenia:

H225 Wysoce łatwopalna ciecz i pary.

H315 Działa drażniąco na skórę.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra:

LD50 Doustnie - Szczur - samce i samice - > 2.000 mg/kg

Objawy: Mdłości, Wymioty, Po zachłyśnięciu wymiocinami możliwa niedomoga płuc.,

Wdychanie może wywoływać obrzęk i zapalenie płuc.

LC50 Wdychanie - Szczur - samce i samice - 4 h - 85 mg/l - para

Objawy: Możliwe uszkodzenia, podrażnienie błon śluzowych

LD50 Skórnice - Szczur - samce i samice - > 2.000 mg/kg

Działanie żrące/drażniące na skórę

Skóra - Królik

Wynik: Działanie drażniące na skórę - 4 h

Informacje ekologiczne – Toksyczność:

Toksyczność dla ryb próba półstatyczna LC50 - *Menidia beryllina* - 574 mg/l - 96 h

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych

próba przepływowa EC50 - *Americamysis bahia* (Mysid) - 187 mg/l - 96 h

Toksyczność dla alg próba statyczna IC50 - *Pseudokirchneriella subcapitata* (algi zielone) - 491 mg/l - 96 h

Toksyczność dla bakterii próba statyczna EC10 - *Pseudomonas putida* - 710 mg/l - 18 h

Toksyczność dla próba przepływowa NOEC - *Pimephales promelas* (złota rybka) – 299 mg/l - 31 d

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki Eter tert-butylo-metylowy.

### **G. Nietalowe parametry nieorganiczne:**

**Fosfor ogólny:** CAS# 7723-14-0; Fosfor (P, łac. phosphorus) – pierwiastek chemiczny, niemetal. Jedynym stabilnym izotopem fosforu jest 31P. Fosfor po raz pierwszy został wyizolowany (jako biały fosfor) w 1669. Nazwa pochodzi od zjawiska emisji słabego światła po wystawieniu na działanie tlenu. Pokrewny termin fosforescencja, oznaczający świecenie różnych substancji po wcześniejszym wystawieniu na działanie światła, pochodzi od nazwy fosforu. Jednak zjawisko świecenia fosforu jest nazywane chemiluminescencją, gdyż jest wynikiem reakcji utleniania. Fosfor występuje w czterech odmianach alotropowych jako: fosfor biały, czerwony, fioletowy oraz czarny.

Tlenki fosforu używane są jako reduktory ( $P_4O_6$ ) lub środki suszące ( $P_4O_{10}$ ). Kwas fosforowy ( $H_3PO_4$ ) jest dodatkiem do napojów gazowanych typu cola. Związki tego pierwiastka wykorzystywane są również w przemyśle chemicznym jako katalizatory. Fosforan sodu stosuje się do proszków do prania. Coraz powszechniejsze używanie detergentów powoduje zwiększanie stężenia związków fosforu w wodach rzek i jezior, prowadząc do eutrofizacji. Fosfor jest również składnikiem luty twardego (np. L-CuP<sub>6</sub>) stosowanego do lutowania rur miedzianych w instalacjach wodnych, gazowych lub freonowych. Z izotopów nietrwałych najczęściej stosowany jest fosfor-32 – w rolnictwie, biologii i medycynie. Odkłada się w kościach (skażenie dopuszczalne 220 kBq) [2].

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Substancje stałe łatwopalne (Kategoria 2), H228

Zagrożenie długotrwałe (przewlekłe) dla środowiska wodnego (Kategoria 3), H412

Zwroty określające rodzaj zagrożenia:

H228 Substancja stała łatwopalna.

H412 Działa szkodliwie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra:

LD50 Doustnie - Szczur - samica - > 15.000 mg/kg

Objawy: Objawy podrażnienia dróg oddechowych.

Informacje ekologiczne – Toksyczność:

Toksyczność dla ryb próba statyczna LC50 - Danio rerio (danio pręgowane)  
- 33,2 mg/l - 96 h

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych

próba statyczna EC50 - Daphnia magna (rozwiłitka) - 10,5 mg/l -48 h

Toksyczność dla alg próba statyczna ErC50 - Desmodesmus subspicatus (algi zielone) -  
18,3 mg/l - 72 h

Toksyczność dla bakterii próba statyczna EC50 - czynny osad - > 1.000 mg/l - 3 h

W **Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki Fosfor.

**Azot Kjeldahla** CAS# 6484-52-2; to azot amonowy, azotan amonu, oznaczany metodą Kjeldahla. Metoda Kjeldahla – metoda oznaczania azotu amonowego i aminowego, np. występującego w wodzie, glebie lub produktach spożywczych. Przy jej zastosowaniu azot związany w związkach organicznych jest przekształcany w postać amonową (mineralizowany) i analizowany łącznie ze związkami amonowymi obecnymi w próbce. Suma azotu amonowego i organicznego (nieazotanowego) jest określana w hydrochemii jako azot Kjeldahla lub azot ogólny (nazwą azot ogólny bywa też określany azot występujący w próbce we wszystkich formach). [2].

**Azotany:** to grupa związków chemicznych w postaci soli i estrów kwasu azotowego (V) (HNO<sub>3</sub>). Azotany mają silne właściwości utleniające. Mogą występować naturalnie w formie minerałów saletry („soli skalnej”). Otrzymuje się je w reakcji: kwas azotowy z metalami lub tlenkami/wodorotlenkami/węglanami metali. Wykorzystywane są jako nawozy mineralne, produkcji materiałów wybuchowych, produkcji barwników, w lecznictwie oraz jako topniki. Najwięcej azotanów zawartych jest w warzywach, ze względu na powszechne stosowanie nawozów azotowych. Nadmierna ilość związków azotu w organizmie

człowieka może powodować sinicę, niedokrwistość, zaburzenia pracy jelit oraz choroby nowotworowe. Ponadto związki te ograniczają wartość odżywczą produktów. Ze względu na dobrą rozpuszczalność w wodzie, jest ona drugim źródłem tego typu związków w „diecie” człowieka [32].

Jest to element fizykochemiczny, dla którego nie dopuszcza się przekroczenia wartości granicznej przy określaniu klasy jakości wód podziemnych w punkcie pomiarowym (Dz. U. 2019 poz. 2148) [20].

**Jon amonowy:** kation występujący w solach amonowych przez przyłączenie jonu wodorowego do cząsteczki amoniaku. Jest to kolejna po azotynach i azotanach forma występowania azotu mineralnego.

Podwyższone stężenie jonów amonowych ma istotne znaczenie dla zdrowia. Podczas dezynfekcji wody, reakcja jonu amonu z chlorem, powoduje powstanie chloramin oraz przykrego zapachu i smaku wody, jak również pogorszenie stanu technicznego systemu dystrybucji wody i częste uleganie awariom. Jon amonu wykrywany w podwyższonych stężeniach w wodzie ujmowanej lub wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi może sygnalizować przeniknięcie do wody ścieków, zawierających odchody ludzi i/lub zwierząt i związane z tym skażenie mikrobiologiczne wody. Ponadto w wodach podziemnych występuje jon amonu pochodzenia geogenicznego, którego źródłem jest mineralizacja substancji organicznych zawierających azot, zachodząca w warunkach beztlenowych. [34]

Zgodnie z RMGMiŻŚ [25] dopuszczalna wartość azotu amonowego w ściekach wynosi 10 mg  $\text{NNH}_4/\text{dm}^3$  (z wyjątkiem kilku sektorów, m.in. chowu zwierząt - gdzie wynosi 20 mg  $\text{NNH}_4/\text{dm}^3$ ).

Klasyfikacja azotanu amonu zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Substancje stałe utleniające (Kategoria 3), H272

Działanie drażniące na oczy (Kategoria 2), H319

Zwrot(-y) określający/-e rodzaj zagrożenia:

H272 Może intensyfikować pożar; utleniacz.

H319 Działa drażniąco na oczy.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra:

LD50 Doustnie - Szczur - samce i samice - 2.950 mg/kg

Objawy: Mdłości, Wymioty, Mdłości, Podrażnienie błon śluzowych ust, gardła, przełyku i przewodu pokarmowego.

LC50 Wdychanie - Szczur - 4 h - > 88,8 mg/l - pył/mgła

Objawy: Objawy mogą być opóźnione., podrażnienie błon śluzowych

LD50 Skórnice - Szczur - samce i samice - > 5.000 mg/kg

Działanie żrące/drażniące na skórę

Skóra - Królik

Wynik: Brak działania drażniącego na skórę - 4 h

Poważne uszkodzenie oczu/działanie drażniące na oczy

Oczy - Królik

Wynik: Działa drażniąco na oczy. - 24 h

Informacje ekologiczne – Toksyczność:

Toksyczność dla dafnii i innych Bezkręgowców wodnych EC50 - Daphnia magna (rozwiłitka) - 490 mg/l - 48 h

Toksyczność dla alg próba statyczna ErC50 - okrzemki - > 1.700 mg/l - 10 Dni

Toksyczność dla bakterii

EC50 - czynny osad - > 1.000 mg/l - 3 h

W **Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki Azotan Amonu.

**Chlorki:** to ogólna nazwa związków chemicznych, soli kwasu solnego lub innych związków zawierających chlor. W chemii nieorganicznej chlorkami nazywa się:

- sole kwasu solnego;
- pochodne kwasów, w których przynajmniej jedna grupa OH została zastąpiona przez atom chloru (chlorki kwasowe).

W chemii organicznej określenie chlorki obejmuje:

- związki organiczne, będące solami (np. chlorki amin czwartorzędowych; sole kwasu solnego i amin niższego rzędu nazywa się chlorowodorkami)
- związki zawierające atom chloru przyłączony bezpośrednio do atomu węgla. Spośród takich związków z ugrupowaniem C-Cl wyróżnić można reaktywne chlorki acylowe, np. chlorek acetylu oraz stosunkowo inertne chlorowe pochodne węglowodorów, np. chlorek winylu.

Większość soli chlorkowych jest dobrze rozpuszczalna w wodzie. Kationy, których chlorki są słabo rozpuszczalne, zostały wyodrębnione w I grupę kationów. Są to: AgCl, PbCl<sub>2</sub> oraz Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Sole chlorkowe zawierają anion chlorkowy: Cl<sup>-</sup>. Jony te pełnią ważną funkcję w komórkach organizmów żywych. Najbardziej znaną nieorganiczną solą chlorkową jest chlorek sodu, główny składnik soli kuchennej. Jest on również najbardziej powszechną solą rozpuszczoną w oceanach.

**Cyjanki:** Cyjanki to związki chemiczne, sole kwasu cyjanowodorowego, które zawierają anion cyjankowy (CN<sup>-</sup>). W potocznym rozumieniu, cyjankiem określa się sól potasową kwasu cyjanowodorowego – cyjanek potasu: KCN CAS# 151-50-8, truciznę często opisywaną w powieściach kryminalnych. Związki organiczne zawierające grupę CN nazywane są nityrami.

Cyjanowodór i cyjanki działają silnie drażniąco na błony śluzowe i skórę. Łatwo się wchłaniają do organizmu przez błony śluzowe, drogi oddechowe, skórę i z przewodu pokarmowego. Przy ostrym narażeniu na cyjanowodór lub cyjanki proces zatrucia u ludzi przebiega w trzech fazach, charakteryzujących się następującymi objawami: duszności i podniecenie, drgawki oraz porażenie. Toksyczność cyjanków wynika z ich silnych właściwości kompleksotwórczych. Wiążą się one z atomami żelaza i miedzi obecnymi w cząsteczkach kluczowych enzymów na łańcuchu oddechowym, powodując ich inaktywację.

Cyjanki są silnymi ligandami tworzącymi trwałe związki kompleksowe z metalami przejściowymi.

Cyjanki stosowane są do syntezy wielu związków chemicznych, m.in. akrylonitrylu, oraz jako surowiec wyjściowy do produkcji niektórych tworzyw sztucznych, nawozów sztucznych, barwników i leków. Stosuje się je także do czyszczenia, hartowania i rafinacji metali oraz otrzymywania złota i srebra z rud. Są też stosowane do fumigacji (odymiania), w galwanotechnice, przemyśle fotograficznym, a także do produkcji barwników i środków owadobójczych.

Klasyfikacja cyjanku potasu, zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Substancje powodujące korozję metali (Kategoria 1), H290

Toksyczność ostra, Doustnie (Kategoria 1), H300

Toksyczność ostra, Wdychanie (Kategoria 2), H330

Toksyczność ostra, Skórnice (Kategoria 2), H310

Działanie toksyczne na narządy docelowe - powtarzane narażenie (Kategoria 1), Tarczyca, H372

Zagrożenie krótkotrwałe (ostre) dla środowiska wodnego (Kategoria 1), H400

Zagrożenie długotrwałe (przewlekłe) dla środowiska wodnego (Kategoria 1), H410.

Zwroty określające rodzaj zagrożenia:

H290 Może powodować korozję metali.

H300 + H310 + H330 Grozi śmiercią po połknięciu, w kontakcie ze skórą lub w następstwie wdychania.



H372 Powoduje uszkodzenie narządów (Tarczyca) poprzez długotrwałe lub wielokrotne narażenie.

H410 Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra:

Oszacowana toksyczność ostra Doustnie - 0,51 mg/kg

Oszacowana toksyczność ostra Wdychanie - 0,051 mg/l - pył/mgła

Oszacowana toksyczność ostra Skórnice - 50,1 mg/kg

Informacje ekologiczne - Toksyczność

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych

próba przepływowa LC50 - Crustacea - 0,0709 mg/l - 96 h

Toksyczność dla ryb (Toksyczność chroniczna)

NOEC - Oncorhynchus mykiss (pstrąg tęczowy) - 0,01 mg/l - 20 d

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki Cyjanek Potasu.

**Siarczany:** grupa soli i estrów kwasu siarkowego ( $H_2SO_4$ ). Charakteryzują się na ogół dobrą rozpuszczalnością w wodzie (wyjątki to np. siarczan wapnia, strontu, baru, ołowiu(II), srebra i rtęci(I)). Siarczany w zależności od ich budowy mają odmienne właściwości oraz szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu.

W wodach naturalnych mogą występować stężenia siarczanów nawet do kilku  $g/dm^3$ , pochodzące z pokładów geologicznych i gleby. Dodatkowo źródłem siarczanów są ścieki z fabryk kwasu siarkowego, sztucznego włókna wiskozowego, z farbiarni, wody kopalniane (rozkład pirytu) itp. Duże stężenia siarczanów powodują korozję betonu, a w instalacjach przemysłowych oraz w kotłach grzewczych wytwarzają twarde kamień.

Nadmiar siarczanów(VI) w wodzie do picia powoduje gorzki smak, a siarczan magnezu może wywoływać biegunkę, zwłaszcza w początkowym okresie używania [33].

W przypadku ścieków maksymalne stężenie siarczanów dla wszystkich rodzajów ścieków wynosi  $500\text{ mg }SO_4/dm^3$  wg RMGMIŻŚ [25].

## H. Ogólne węglowodory ropopochodne (lotne)

**Węglowodory C6-C12 – frakcja benzyn:** Benzyna CAS# 86290-81-5 – mieszanina ciekłych węglowodorów, jeden z głównych rodzajów paliwa stosowanego do napędu samochodów, samolotów i niektórych innych urządzeń posiadających silnik spalinowy. Stosowana także jako rozpuszczalnik. To paliwo ciekłe produkuje się m.in. poprzez rektyfikację ropy naftowej. Składa się głównie z węglowodorów o liczbie atomów węgla od 5 do 12, a łączna liczba związków chemicznych w niej zawartych przekracza 150. Składy

benzyn mogą różnić się znacząco, w zależności od pochodzenia wyjściowej ropy naftowej, procesu rektyfikacji i wymaganych właściwości produktu.

Klasyfikacja węglowodorów C6-C12, zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008:

H224 Skrajnie łatwopalna ciecz i pary

H302 Działa szkodliwie po połknięciu.

H315 Działa drażniąco na skórę.

H319 Działa drażniąco na oczy.

H304 Połknięcie i dostanie się przez drogi oddechowe może grozić śmiercią.

H361d Podejrzewa się, że działa szkodliwie na dziecko w łonie matki.

H340 Może powodować wady genetyczne.

H350 Może powodować raka.

H336 Może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy.

H411 Działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki

Informacje na temat klas zagrożenia zdefiniowanych w Rozporządzeniu (WE) nr 1272/2008

Toksyczność ostra

Benzyna LD50 doustne, szczur > 5000 mg/kg

LC50 inhalacyjne, szczur > 5610 mg/l (4 h)

LD50 przez skórę, królik > 2000 mg/kg

Toksyczność – organizmy wodne:

Ryby LL50 (96 h) 10 mg/l (*Oncorhynchus mykiss*)

LL50 (96 h) 8,2 mg/l (*Pimephales promelas*)

Skorupiaki EL50 (48h) 4,5 mg/l (*Daphnia magna*)

NOELR (21 dni) 3,1 mg/l (*Daphnia magna*)

Głony EL50 (72h) 3,1 mg/l (*Selenastrum capricornutum*)

NOELR (72 h) 0,5 mg/l (*Selenastrum capricornutum*)

W **Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki Benzyna silnikowa.

### **I. Parametry złożone**

**Adsorbowane halogenki organiczne (AOX):** AOX (adsorbowalne organicznie związane chlorowce, ang. adsorbable organohalogenes) – umowna miara zawartości chloro-, bromo- i jodopochodnych związków organicznych w wodzie lub ściekach w przeliczeniu na chlor. Termin ten został wprowadzony w 1976 roku w Niemczech jako miara zanieczyszczenia wody toksycznymi organicznymi związkami chloru (DDT i jego pochodne,

polichlorowane bifenyle itp). W 1985 roku został tam wprowadzony na listę podstawowych parametrów mierzonych w wodach i ściekach.

W polskim prawodawstwie parametr AOX wymieniony był w dwóch ustawach: rozporządzeniu Ministra Budownictwa w sprawie warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych określa maksymalne dopuszczalne stężenie AOX w ściekach odprowadzanych m.in. do oczyszczalni (wynosi ono 1 mg Cl/dm<sup>3</sup>) [7]. 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 [25] określa AOX na poziomie wynosi ono 1,0 mg Cl/dm<sup>3</sup>.

**Indeks fenolowy:** Fenole są często spotykanymi zanieczyszczeniami organicznymi wód powierzchniowych, wprowadzanymi głównie ze ściekami przemysłowymi (ścieki koksownicze, gazownicze, petrochemiczne, pochodzące z fabryk tworzyw sztucznych, barwników, farb i lakierów, klejów oraz z zakładów farmaceutycznych) oraz w mniejszym stopniu ze ściekami komunalnymi (dezynfekcja np. lizolem urządzeń sanitarnych w obiektach użyteczności publicznej).

Fenole należą do związków aromatycznych, spośród których wyróżniają się obecnością co najmniej jednej grupy hydroksylowej – OH związanej bezpośrednio z węglem pierścienia aromatycznego. W ściekach najczęściej występują fenole mono- i diwodorotlenowe. Szczególnie szkodliwe są fenole monowodorotlenowe, określane jako „lotne z parą wodną”. [12].

Indeks fenolowy definiuje się jako liczbę określającą stężenie różnych związków fenolowych wyrażone w mg fenolu/dm<sup>3</sup>. Fenol jest związkiem toksycznym. Działa bardzo niszcząco na błony śluzowe i drogi oddechowe. Duże ilości fenoli występują w ściekach przemysłowych pochodzących głównie z hut i przemysłu chemicznego.

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 [25] określa określając dopuszczalną zawartość fenoli (indeks fenolowy) w ściekach na poziomie 0,1 mg/l.

## J. Dioksyny i furany.

**Dioksyna** – toksyczny związek chemiczny, obcy i szkodliwy dla żywych organizmów, który dostaje się do środowiska naturalnego wskutek działalności produkcyjnej człowieka lub z odpadami np: z przemysłu metalowego, papierniczego, czy z odpadami szpitalnymi. Polichlorowane dibenzo-p-dioksyny i polichlorowane dibenzofurany są trójpierścieniowymi związkami aromatycznymi. Zbudowane są z dwóch pierścieni benzenowych – skondensowanych z pierścieniem dioksynowym w przypadku dibenzodioksyn lub z pierścieniem furanowym w przypadku dibenzofuranów. Szczególnym zagrożeniem dla środowiska są chlorowane związki organiczne zwane dioksynami i furanami – powstające w procesie spalania związków chemicznych zawierających w składzie cząsteczkę chloru.

Drogi przedostawania się dioksyn do środowiska wykazują ścisłe powiązanie ze źródłami ich powstawania. – Są obecne zarówno w powietrzu jak i w wodzie oraz glebie na terenach skażonych. Potencjalnym źródłem zanieczyszczenia ekosystemu wodnego dioksynami są używane w rolnictwie herbicydy – pochodne chlorofenolu. Wytwarzane w procesie spalania pozostałości poprodukcyjnych herbicydy – są źródłem dioksan w środowisku umiejscowienia tych zakładów. Innym źródłem dioksyn w środowisku jest: spalanie odpadów w piecach obrotowych cementowni w temperaturze 1200 °C, spalanie benzyn ołowiowych z dodatkiem chlorowcopochodnych węglowodorów oraz spalanie benzyn bezołowiowych w samochodach bez sprawnych katalizatorów. Dioksyny są najbardziej trującymi związkami jakie otrzymał w wyniku syntezy człowiek. [13].

### **1234678-HpCDF - Heptachlor endo-epoxide: CAS# 28044-83-9**

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Toksyczność ostra, Doustnie (Kategoria 2), H300

Rakotwórczość (Kategoria 2), H351

Zagrożenie długotrwałe (przewlekłe) dla środowiska wodnego (Kategoria 1), H410

Działanie toksyczne na narządy docelowe - powtarzane narażenie (Kategoria 2), H373

Zagrożenie krótkotrwałe (ostre) dla środowiska wodnego (Kategoria 1), H400

Zagrożenie długotrwałe (przewlekłe) dla środowiska wodnego (Kategoria 1), H410

Zwroty określające rodzaj zagrożenia:

H300 Połknięcie grozi śmiercią.

H351 Podejrzewa się, że powoduje raka.

H373 Może powodować uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub narażenie powtarzane.

H410 Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra

LD50 Doustnie - Szczur - 15 mg/kg

Oszacowana toksyczność ostra Doustnie - 15 mg/kg

Informacje ekologiczne – Toksyczność:

Brak dostępnych danych.

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki: 1234678-HpCDF - Heptachlor endo-epoxide.

### **K. Pestycydy, w tym chloroorganiczne**

Pestycydy (łac. pestis – zaraza, pomór; caedo – zabijam) – syntetyczne lub naturalne substancje używane do zwalczania organizmów szkodliwych, lub niepożądanych, stosowane głównie do ochrony roślin uprawnych, lasów, zbiorników wodnych, ale także zwierząt, ludzi, produktów żywnościowych, oraz do niszczenia żywych organizmów, uznanych za szkodliwe, w budynkach inwentarskich, mieszkalnych, szpitalnych i magazynach. Pestycydy stanowią także bezpośrednie zagrożenie dla zdrowia, a niekiedy i życia człowieka.

Zatrucia są wynikiem narażenia pracowników opryskujących pola uprawne, przypadkowego spożycia lub innego zetknięcia z pestycydami osób niewystarczająco chronionych. Ostre zatrucia najczęściej wywołują pestycydy z grupy insektycydów fosforanoorganicznych i fungicydów rtęcioorganicznych.

Zatrucia przewlekłe mogą dotyczyć osób zatrudnionych w pracy z pestycydami. Jednak narażona na przewlekłe zatrucie jest cała populacja ludzka, z powodu ogólnoświatowego, powszechnego użycia pestycydów, ich gromadzenia się w żywności, glebie, wodzie i powietrzu. Zgromadzone w organizmie pestycydy wywierają wpływ na procesy rakotwórcze (mogą je zapoczątkowywać lub nasilać), są neurotoksyczne, zaburzają regulację hormonalną i enzymatyczną. [2].

Zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1107/2009 oraz (EU) 2015/408, począwszy od 2018 r., Unia Europejska wycofuje z katalogu dostępnych substancji czynnych te, które mają negatywny wpływ na układ endokryny człowieka i zwierząt stałocieplnych. W 2020 roku Komisja Europejska wycofała substancje czynne zarówno z grupy fungicydów, jak i herbicydów oraz zoocydów.[63].

**2-hydroksy-atrazyna:** CAS# 1912-24-9; Atrazyna – organiczny związek chemiczny z grupy triazyn. Stosowana jako herbicyd (tzw. herbicyd triazynowy) do zwalczania chwastów w uprawie kukurydzy. Użycie atrazyny zostało zakazane na terenie państw Unii

Europejskiej z początkiem roku 2005 ze względu na przekroczenie norm stężeń tego pestycydu w wodach gruntowych.

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Działanie uczulające na skórę (Kategoria 1), H317

Działanie toksyczne na narządy docelowe - powtarzane narażenie (Kategoria 2), H373

Zagrożenie krótkotrwałe (ostre) dla środowiska wodnego (Kategoria 1), H400

Zagrożenie długotrwałe (przewlekłe) dla środowiska wodnego (Kategoria 1), H410

Zwroty określające rodzaj zagrożenia:

H317 Może powodować reakcję alergiczną skóry.

H373 Może powodować uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub narażenie powtarzane.

H410 Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra:

Doustnie: Brak dostępnych danych

LC50 Wdychanie - Szczur - 4 h - 5.200 mg/m<sup>3</sup> - pył/mgła

LD50 Skórnice - Królik - 7.500 mg/kg

Informacje ekologiczne – Toksyczność:

Toksyczność dla alg EC50 - glony - 0,172 mg/l - 96 h

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki: 2-hydroksy-atrazyna.

**Dimethoate:** CAS# 60-51-5; Dimetoat (DM) jest bezbarwną, krystaliczną substancją o zapachu merkaptanu. Stosowany jest jako insektycyd do zwalczania wielu insektów i roztoczy na uprawach roślinnych. W Polsce nie jest produkowany, narażenie na ten związek dotyczy zatem tylko jego użytkowników.

Związek ten wchłania się do organizmu człowieka w drogach oddechowych, drogą pokarmową oraz przez skórę. Kontakt przez skórę należy do najistotniejszych dróg narażenia pracowników stykających się z pestycydami.

Najczęściej występującymi objawami zatrucia DM u ludzi i zwierząt są: zahamowanie aktywności cholinesterazy osocza, erytrocytów i mózgu oraz zespół objawów charakterystycznych dla zatrucia związkami fosforoorganicznymi. [14]

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Toksyczność ostra, Doustnie (Kategoria 3), H301

Toksyczność ostra, Skórnice (Kategoria 3), H311

Zwroty określające rodzaj zagrożenia:

H301 + H311 Działa toksycznie po połknięciu lub w kontakcie ze skórą.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra

LD50 Doustnie - Szczur - 60 mg/kg

Oszacowana toksyczność ostra Doustnie - 60 mg/kg

LC50 Wdychanie - Szczur - 4 h - > 1.553 mg/l - pył/mgła

LD50 Skórnice - Szczur - 353 mg/kg

Informacje ekologiczne – Toksyczność:

Toksyczność dla ryb próba statyczna LC50 - Salmo gairdneri - 7,5 mg/l - 96 h

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych

EC50 - Daphnia magna (rozwiłitka) - 5,4 mg/l - 48 h

Toksyczność dla alg Zwolnienie wzrostu ErC50 - Scenedesmus capricornutum (algi słodkowodne) - 282,3 mg/l - 72 h

Toksyczność dla ryb (Toksyczność chroniczna) śmiertelność NOEC - Salmo gairdneri - 8,88 mg/l - 21 d

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych (Toksyczność chroniczna) śmiertelność NOEC - Daphnia magna (rozwiłitka) - 0,04 mg/l - 21 d

W **Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki: Dimetoat.

**Fenpropidyna:** CAS# 67306-00-7; Fenpropidyna jest substancją aktywną wchodzącą w skład środków grzybobójczych, związkami należącym do grupy morfolin. Stosowana jest przede wszystkim w celu ochrony zbóż jarych i ozimych przed chorobami grzybowymi. Wykazuje działanie systemiczne. Fenpropidyna pobierana jest w szybkim tempie przez zielone części roślin. Fenpropidyna działa skutecznie w temperaturze powyżej 12°C. [2].

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008:

Toksyczność ostra, Doustnie (Kategoria 4), H302

Toksyczność ostra, Wdychanie (Kategoria 4), H332

Poważne uszkodzenie oczu (Kategoria 1), H318

Działanie uczulające na skórę (Podkategoria 1B), H317

Działanie toksyczne na narządy docelowe - narażenie jednorazowe (Kategoria 3), Układ oddechowy, H335

Działanie toksyczne na narządy docelowe - powtarzane narażenie (Kategoria 2), Centralny układ nerwowy, H373

Zagrożenie krótkotrwałe (ostre) dla środowiska wodnego (Kategoria 1), H400

Zagrożenie długotrwałe (przewlekłe) dla środowiska wodnego (Kategoria 1), H410

Zwroty określające rodzaj zagrożenia:

H302 + H332 Działa szkodliwie po połknięciu lub w następstwie wdychania.

H317 Może powodować reakcję alergiczną skóry.

H318 Powoduje poważne uszkodzenie oczu.

H335 Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.

H373 Może powodować uszkodzenie narządów (Centralny układ nerwowy) poprzez długotrwałe lub narażenie powtarzane.

H410 Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra:

LD50 Doustnie - Szczur - 1.447 mg/kg

LC50 Wdychanie - Szczur - 4 h - 1,22 mg/l - pył/mgła

LD50 Skórnice - Szczur - samce i samice - > 4.000 mg/kg

Informacje ekologiczne – Toksyczność:

Toksyczność dla ryb próba statyczna LC50 - *Lepomis macrochirus* (Łosoś błękitnoskrzeli) - 1,93 mg/l - 96 h

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych próba statyczna EC50 - *Daphnia magna* (rozwiłtka) - 0,54 mg/l - 48 h

Toksyczność dla alg próba statyczna ErC50 - *Desmodesmus subspicatus* (algi zielone) - 0,000688 mg/l - 72 h

W **Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki: Fenpropidyna.

**Isoproturon:** CAS# 34123-59-6; Isoproturon przedostaje się do środowiska głównie podczas stosowania jako herbicyd w rolnictwie, ale uwolnienia mogą również wystąpić podczas produkcji, transportu i przechowywania. Isoproturon ma niską tendencję do adsorbowania w glebie i dlatego może przedostawać się do zbiorników wodnych pomimo swojej raczej niskiej rozpuszczalności w wodzie (70,2 mg/l). Jego okres półtrwania w wodzie wynosi 30 dni, w glebie 40 dni.

Ze względu na niskie powinowactwo do materii organicznej nie oczekuje się, że będzie miał dużą tendencję do bioakumulacji lub biomagnifikacji. U niektórych gatunków może jednak wystąpić znaczna bioakumulacja.

Wykazano, że Isoproturon jest bardzo toksyczny dla alg i ostryg, które wykazują ostrą toksyczność w stężeniach odpowiednio powyżej 13 µg/l i 370 µg/l. Długotrwałe narażenie na stężenia powyżej 1 mg/l może mieć wpływ na wzrost ryb, ostra toksyczność występuje przy stężeniach powyżej 18 mg/l [2].



Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Rakotwórczość (Kategoria 2), H351

Szkodliwe działanie na rozrodczość (Kategoria 2), H361f

Działanie toksyczne na narządy docelowe - powtarzane narażenie (Kategoria 2), Krew, H373

Zagrożenie krótkotrwałe (ostre) dla środowiska wodnego (Kategoria 1), H400

Zagrożenie długotrwałe (przewlekłe) dla środowiska wodnego (Kategoria 1), H410

Zwroty określające rodzaj zagrożenia:

H351 Podejrzewa się, że powoduje raka.

H361f Podejrzewa się, że działa szkodliwie na płodność.

H373 Może powodować uszkodzenie narządów (Krew) poprzez długotrwałe lub narażenie powtarzane.

H410 Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra

LD50 Doustnie - Szczur - > 2.000 mg/kg

Wdychanie: Brak dostępnych danych

LD50 Skórnice - Szczur - > 2.000 mg/kg

Informacje ekologiczne – Toksyczność:

Toksyczność dla ryb próba statyczna LC50 - *Oncorhynchus mykiss* (pstrąg tęczowy) - 23,83 mg/l - 96 h

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych próba statyczna EC50 - *Daphnia magna* (rozwiłitka) - 0,58 mg/l - 48 h

Toksyczność dla alg próba statyczna ErC50 - *Navicula pelliculosa* (Okrzemka) - 0,046 mg/l - 72 h

próba statyczna NOEC - *Navicula pelliculosa* (Okrzemka) - 0,0064 mg/l - 72 h

Toksyczność dla ryb (Toksyczność chroniczna) próba półstatyczna NOEC - *Oncorhynchus mykiss* (pstrąg tęczowy) - 1 mg/l - 21 d

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych (Toksyczność chroniczna) próba półstatyczna NOEC - *Daphnia magna* (rozwiłitka) - 0,12 mg/l - 21 d

**W Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki: Isoproturion.

**Pirymetanił:** CAS# 53112-28-0; Pirymetanił (PYRUS 400 S.C.) to środek grzybobójczy, koncentrat w postaci stężonej zawiesiny do rozcieńczania wodą o działaniu kontaktowym i translaminarnym do stosowania zapobiegawczego i interwencyjnego

w ochronie jabłoni i gruszy przed parchem oraz winorośli, truskawek, jeżyny i maliny przed szarą pleśnią.

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Zagrożenie długotrwałe (przewlekłe) dla środowiska wodnego (Kategoria 2), H411

Zwrot określający rodzaj zagrożenia:

H411 Działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra

LD50 Doustnie - Szczur - 4.150 - 5.970 mg/kg

Wdychanie: Brak dostępnych danych

LD50 Skórnice - Szczur - > 5.000 mg/kg

Informacje ekologiczne - Toksyczność

Toksyczność dla ryb LC50 - Carassius auratus (złota rybka) - 10,5 mg/l - 96,0 h

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych

EC50 - Daphnia magna (rozwiłitka) - 2,9 mg/l - 48 h

*W Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki: Pirymetanił.

**Prometryna:** CAS# 7287-19-6; Permetryna – syntetyczny organiczny związek chemiczny zaliczany do insektycydów trzeciej generacji. Używana w rolnictwie do ochrony roślin uprawnych przed szkodnikami. Należy do grupy syntetycznych pyretroidów. Silnie trująca dla owadów, działa w sposób kontaktowy i żołądkowy. Jest wysoce toksyczna dla organizmów wodnych i kotów. Dla ludzi i innych organizmów wyższych (z wyjątkiem wcześniej wspomnianych kotów), m.in. psów, jest stosunkowo nieszkodliwa.

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Toksyczność ostra, Doustnie (Kategoria 4), H302

Toksyczność ostra, Wdychanie (Kategoria 4), H332

Zagrożenie krótkotrwałe (ostre) dla środowiska wodnego (Kategoria 1), H400

Zagrożenie długotrwałe (przewlekłe) dla środowiska wodnego (Kategoria 1), H410

Zwroty określające rodzaj zagrożenia:

H302 + H332 Działa szkodliwie po połknięciu lub w następstwie wdychania.

H410 Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra:

LD50 Doustnie - Szczur - 1.802 mg/kg

LC50 Wdychanie - Szczur - 4 h - > 2,43 mg/l - pył/mgła

LD50 Skórnice - Królik - > 3.100 mg/kg

Informacje ekologiczne - Toksyczność

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych

EC50 - Daphnia magna (rozwielitka) - 9,7 mg/l - 48 h

Toksyczność dla alg EC50 - glony - 0,32 mg/l - 96 h

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki: Prometryna.

**Hexachlorocyclohexane Gamma:** CAS# 58-89-9; Lindan,  $\gamma$ -heksachlorocykloheksan – organiczny związek chemiczny, jeden z izomerów heksachlorocykloheksanu. Stosowany jako pestycyd, jest aktywnym składnikiem preparatów do zwalczania szkodników, głównie w leśnictwie i w uprawach roślin przemysłowych. Substancja krystaliczna o słabym zapachu stęchlizny. Wykazuje własności owadobójcze (działa jako trucizna kontaktowa i żołądkowa). Stosowano go też do ochrony zielników przed owadami. W medycynie wykorzystywany jako lek drugiego rzutu do stosowania zewnętrznego przeciw wszawicy i świerzbowi [2].

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Toksyczność ostra, Doustnie (Kategoria 3), H301

Toksyczność ostra, Wdychanie (Kategoria 4), H332

Toksyczność ostra, Skórnice (Kategoria 4), H312

Działanie na laktację, H362

Działanie toksyczne na narządy docelowe - powtarzane narażenie (Kategoria 2), H373

Zagrożenie krótkotrwałe (ostre) dla środowiska wodnego (Kategoria 1), H400

Zwroty określające rodzaj zagrożenia:

H301 Działa toksycznie po połyknięciu.

H312 + H332 Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą lub w następstwie wdychania.

H362 Może działać szkodliwie na dzieci karmione piersią.

H373 Może powodować uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub narażenie powtarzane.

H410 Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra:

LD50 Doustnie - Szczur - 88,0 mg/kg

LC50 Wdychanie - Szczur - 4 h - 1.560 mg/m<sup>3</sup> - pył/mgła

Informacje ekologiczne – Toksyczność:

Toksyczność dla ryb LC50 - Cyprinus carpio (karaś) - 0,2 mg/l - 96,0 h

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych

EC50 - Daphnia magna (rozwielitka) - 0,80 - 6,50 mg/l - 48 h

LOEC - Daphnia (Rozwielitka) - 0,021 mg/l - 7 d

Toksyczność dla alg EC50 - Algae - 4,00 mg/l - 72 h

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych (Toksyczność chroniczna)

Zwolnienie wzrostu NOEC - Daphnia magna (rozwielitka) - 0,15 mg/l - 16 d

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki: Hexachlorocyclohexane Gamma.

## **L. Rozpuszczone metale/główne kationy**

**Metale**, to substancje, które w stanie skondensowanym odznaczają się obecnością swobodnych, nie związanych z określonymi atomami, elektronów zdolnych do poruszania się w całej objętości metalu. Do metali należy większość pierwiastków chemicznych i ich stopy. Metale mają obok całkowicie wypełnionych wewnętrznych powłok elektronowych powłokę zawierającą niewielką liczbę elektronów i w związku z tym mają charakter elektrododatni. Występując zarówno w stałym jak i ciekłym stanie skupienia charakteryzują się dobrą przewodnością cieplną i elektryczną.

Biorąc pod uwagę wyłącznie właściwości fizyko-chemiczne metale można klasyfikować na podstawie ich gęstości. Zatem do tzw. metali ciężkich będą przynależać te pierwiastki o  $\rho \geq 4,5 \text{ g/cm}^3$ , najważniejsze to: arsen (As), antymon (Sb), bar (Ba), chrom (Cr), cyna (Sn), cynk (Zn), kadm (Cd), kobalt (Co), miedź (Cu), mangan (Mn), molibden (Mo), nikiel (Ni), ołów (Pb), rtęć (Hg), tal (Tl), wanad (V) oraz żelazo (Fe).

Metale o gęstości mniejszej od  $4,5 \text{ g/cm}^3$  zalicza się do tzw. metali lekkich najważniejsze z nich to : bor (B), glin (Al), magnez (Mg), beryl (Be), sód (Na), potas (K) oraz wapń (Ca).

Metale w środowisku mogą ulegać przemianom fizycznym i chemicznym, które znacząco wpływają na formy ich występowania oraz decydują o ich toksyczności. Metale wprowadzone do środowiska podlegają różnorodnym procesom. Migrują z gleby, skąd są pobierane przez rośliny, z wody oraz powietrza do organizmu człowieka. Charakterystyczną cechą metali ciężkich jest, w przeciwieństwie do substancji organicznych, brak możliwości rozkładu.

Do pierwiastków metalicznych występujących w glebach można zaliczyć przede wszystkim: żelazo, nikiel, chrom, cynk, kobalt, miedź, kadm, ołów i rtęć. Ich akumulacja następuje głównie w powierzchniowych profilach gleb, gdzie mogą zalegać przez setki i tysiące lat. Metale ciężkie z powierzchniowych warstw gleb z łatwością przedostają się do roślin i kolejno do poszczególnych ogniw łańcucha pokarmowego, wywołując efekty kancerogenne i mutagenne w organizmach żywych.

Wyżej wymienione pierwiastki można zakwalifikować do dwóch grup. Do pierwszej z nich należą inż.: kadm, ołów oraz rtęć, które charakteryzują się wysokim poziomem toksyczności dla organizmów żywych oraz roślin. Drugą grupę cechuje mniejsza szkodliwość dla zwierząt w stosunku do roślin i są to: bar, cynk, nikiel, miedź.

Rośliny stanowią najważniejsze ogniwo w łańcuchach żywnościowych na drodze przenikania metali z gleby do organizmów zwierzęcych. Zwiększone zawartości metali ciężkich w glebach stwarzają realne niebezpieczeństwo przedostania się ich do roślin, co w konsekwencji oznacza włączenie metali do łańcucha troficznego ekosystemu. Pierwiastki te mogą zagrażać zdrowiu ludzi i zwierząt. Toksyczność metali nie wynika jedynie z poziomu ich zawartości w środowisku, ale przede wszystkim z ich biochemicznej roli w procesach metabolicznych oraz mechanizmów przyswajania, kumulowania i wydalania przez organizmy żywe. Zdolność przenikania metali ciężkich do roślin wyższych zależy od właściwości gleby i warunków panujących w środowisku, jak również od formy fizykochemicznej, w której dany pierwiastek występuje.

Jednymi z ważniejszych czynników warunkujących rozpuszczalność i dostępność metali ciężkich w glebie i ziemi są: odczyn (pH gleby) oraz zawartość materii organicznej. Generalnie mobilność metali wzrasta wraz z obniżeniem odczynu gleby (niskie wartości pH). Środowisko kwaśne sprzyja rozpuszczaniu trudno rozpuszczalnych związków metali. Ponadto przy niskim pH metale występują najczęściej w postaci prostych, łatwo rozpuszczalnych form wykazujących znaczną biodostępność. Dużą rolę w procesach migracji metali odgrywa obecność materii organicznej, inż. Torfów, które skutecznie adsorbują jony metali. Na tempo migracji ma także wpływ postać chemiczna związku oraz formy specyjalne metalu. Ścisły związek z sorpcją metali w gruncie ma także typ gruntu (piasek, glina, torf, inż.).

**Arsen (As):** CAS# 7440-38-2, jest bardzo kruchym metaloidem (istnieje również w odmianie metalicznej), szeroko rozpowszechnionym w przyrodzie (występuje w wielu minerałach). Ma postać szarych, kruchych kryształów. Łączy się prawie ze wszystkimi metalami i niemetalami. Sublimuje w temperaturze 615 °C. W wodzie się nie rozpuszcza, rozpuszcza się natomiast w kwasie azotowym, w wodzie królewskiej i gorącym kwasie siarkowym.

Związki arsenu wchodzi w skład wielu środków do zwalczania szkodników roślin (insektycydów, fungicydów, herbicydów), środków do konserwacji drewna i skóry. Arsen jest też stosowany do produkcji emalii i szkła opalizującego. Tlenek arsenu(III) jest składnikiem niektórych leków, a ponadto jest półproduktem do otrzymywania większości związków

arsenu. Tlenek arsenu(V) jest półproduktem w syntezie chemicznej stosowanym do produkcji arsenianów(V).

Arsen (jak również jego związki nieorganiczne, z wyjątkiem tritlenku arsenu) został sklasyfikowany jako substancja toksyczna. Działa toksycznie przez drogi oddechowe i po połknięciu. Tlenek arsenu(III) jest sklasyfikowany jako substancja bardzo toksyczna i jako substancja żrąca – powoduje oparzenia. W warunkach narażenia zawodowego wchłania się głównie przez układ oddechowy. W przewodzie pokarmowym wchłania się w wyniku spożywania zanieczyszczonej wody i żywności. Duże dawki arsenu (rzędu kilkuset  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) powodują zaburzenia w układzie nerwowym, choroby naczyń obwodowych, uszkodzenia górnych dróg oddechowych – perforacje przegrody nosowej, zapalenia gardła, krtani i oskrzeli. Długotrwałe narażenie na arsen prowadzi do uszkodzenia nerwów obwodowych, polineuropatii, przewlekłych zanikowych zmian w błonach śluzowych, skórze (rogowacenia naskórka, kontaktowe przebarwienia i zapalenie skóry), zmian w mięśniu sercowym, uszkodzenia wątroby.

Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) arsenu i jego związków nieorganicznych wynosi w przeliczeniu na As – 0,01  $\text{mg}/\text{m}^3$ , natomiast wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) nie ustanowiono.

Arsen i związki arsenu zostały przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (IARC) uznane za kancerogenne dla ludzi i umieszczono je w grupie 1. (grupa czynników o udowodnionym epidemiologicznie działaniu rakotwórczym). Natomiast Unia Europejska zaliczyła do substancji rakotwórczych tlenek arsenu(III), tlenek arsenu(V), kwas arsenowy(V) i sole tego kwasu. Związki te sklasyfikowano w grupie substancji rakotwórczych kategorii 1., czyli substancji o udowodnionym działaniu rakotwórczym na człowieka i przypisano zwrot wskazujący zagrożenie R45 – „może powodować raka”. Również w przepisach krajowych te związki arsenu zostały uznane za rakotwórcze. Są one wymienione w załączniku do rozporządzenia ministra zdrowia z dnia 1 grudnia 2004 r., którym jest wykaz substancji, preparatów, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym. Wszystkie trzy wymienione związki należą do rakotwórczych kategorii 1 [40].

Ta substancja nie zawiera składników uważanych albo za trwałe, podlegające bioakumulacji i toksyczne (PBT), albo bardzo trwałe i podlegające bardzo silnej bioakumulacji na poziomie 0,1% lub powyżej.

Podczas badań stwierdzono dawkę letalną  $\text{LC}_{50}$  (szczur) na poziomie 763  $\text{mg}/\text{kg}$ , za dla myszy  $\text{LC}_{50}$  na poziomie 145  $\text{mg}/\text{kg}$ . Toksyczność dla ryb  $\text{LC}_{50}$  - *Pimephales promelas* (złota

rybka) – 9,9 mg/dm<sup>3</sup> - 96,0 h. Oznaczona toksyczność dla dafnii, EC<sub>50</sub> - Daphnia magna (rozwiłitka) – 3,8 mg/dm<sup>3</sup> - 48 h.

Zgodnie z RMG MiŻŚ [25] dopuszczalna wartość arsenu w ściekach wynosi 0,1 mg As/dm<sup>3</sup>. Jest to element fizykochemiczny, dla którego nie dopuszcza się przekroczenia wartości granicznej przy określaniu klasy jakości wód podziemnych w punkcie pomiarowym wg RMG MiŻŚ [20].

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki arsenu.

**Bar (Ba):** CAS# 7440-39-3, jest srebrzystobiałym metalem alkalicznym reaktywnym chemicznie, który w stanie naturalnym występuje w skorupie ziemskiej. Do rozpuszczalnych związków baru należą głównie jego sole – chlorek, azotan, octan i węglan. Sole baru są klasyfikowane jako związki szkodliwe. Bar i jego związki mają powszechne zastosowanie przemysłowe (m.in. w przemyśle chemicznym, szklarskim, ceramicznym i elektrotechnicznym), są także stosowane jako topniki w elektrodach spawalniczych. Narażenie zawodowe na bar i jego związki rozpuszczalne (w postaci pyłów i dymów) występuje głównie w przemyśle stalowym, szklarskim, metalurgicznym i wydobywczym.

Minimalna doustna dawka śmiertelna baru dla człowieka wynosi około 10 mg/kg dla chlorku baru i około 60 mg/kg dla węglanu baru. Węglan baru w dawce 20 mg/kg powoduje już osłabienie mięśni, parestezje i porażenia wiotkie. Związkami najczęściej powodującymi ostre zatrucia są: węglan, chlorek, azotan i octan baru. W klinicznym obrazie zatrucia związkami baru zwykle występują ostre zaburzenia żołądkowo-jelitowe, osłabienie odruchów głębokich i zmniejszenie napięcia mięśniowego oraz osłabienie siły mięśniowej i postępujące porażenie mięśni. Śmierć zwykle następuje w wyniku zatrzymania oddechu (porażenia mięśni oddechowych) i krążenia. Objawom tym towarzyszy zmniejszenie stężenia potasu w surowicy i częstoskurcz komorowy, który przechodzi w migotanie komór. W wyniku ostrego zatrucia związkami baru wystąpić może także ostra niewydolność nerek, rabdomioliza, dysfagia i nadciśnienie tętnicze. Związki baru wykazują natomiast słabe działanie drażniące i brak działania uczulającego [41].

Ta substancja nie zawiera składników uważanych albo za trwałe, podlegające bioakumulacji i toksyczne (PBT), albo bardzo trwałe i podlegające bardzo silnej bioakumulacji na poziomie 0,1% lub powyżej.

Podczas badań stwierdzono toksyczność dla ryb LC<sub>50</sub> - Cyprinodon variegatus (złota rybka) - 500 mg/dm<sup>3</sup> - 96,0 h.

Zgodnie z RMG MiŻŚ [25] dopuszczalna wartość baru w ściekach wynosi 2 mg Ba/dm<sup>3</sup>.

W **Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki baru.

**Beryl (Be):** CAS# 7440-41-7; Beryl (Be, łac. beryllium) – pierwiastek chemiczny o liczbie atomowej 4, metal należący do drugiej grupy głównej układu okresowego. Stosunkowo rzadko występuje we Wszechświecie, z reguły jako produkt spalacji większych jąder atomowych pod wpływem promieniowania kosmicznego.

W związkach jest dwuwartościowy. Naturalnie występuje jedynie w połączeniu z innymi pierwiastkami w minerałach. Ważniejszymi kamieniami szlachetnymi zawierającymi ten pierwiastek są akwamaryn, szmaragd i chryzoberyl.

W postaci wolnej beryl jest twardym, lekkim i kruchym metalem o stalowoszarej barwie. Jedynym jego stabilnym izotopem jest  $^9\text{Be}$ .

W związkach chemicznych występuje na +II stopniu utlenienia. Nie roztwarza się na zimno w kwasie azotowym (ulega pasywacji). Aby reakcja berylu z wodą zaszła efektywnie należy podgrzać ją niemal do wrzenia. Rozcieńczone kwasy siarkowy i solny reagują z berylem już w temperaturze pokojowej. Z powodu amfoterycznych właściwości rozpuszcza się w roztworach wodorotlenków metali alkalicznych.

Fizyczne i chemiczne właściwości berylu sprawiają, że jest on wykorzystywany w szerokiej gamie metalowych konstrukcji. Produkuje się z niego m.in. giroskopy, akcelerometry, a także części komputerowe.

Zarówno rozdrobniony czysty beryl, jak i jego rozpuszczalne związki oraz opary są toksyczne. W bezpośrednim kontakcie ze skórą powodują podrażnienia, owrzodzenia i stany zapalne, zaś wdychane wywołują immunologiczną reakcję w postaci nadwrażliwości. Wśród pracowników zakładów, gdzie obrabia się beryl, znana jest również choroba zwana beryliozą. Jest ona wynikiem długoterminowej ekspozycji na toksyczny metal i objawia się zmniejszeniem wydolności oddechowej i bliźnieniem tkanki płuc, a stopniowo może prowadzić nawet do konieczności transplantacji lub śmierci.

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Toksyczność ostra, Doustnie (Kategoria 3), H301

Drażniące na skórę (Kategoria 2), H315

Działanie drażniące na oczy (Kategoria 2), H319

Działanie uczulające na skórę (Kategoria 1), H317

Rakotwórczość (Kategoria 1B), H350

Działanie toksyczne na narządy docelowe - powtarzane narażenie (Kategoria 1), H372

Zwroty określające rodzaj zagrożenia:



H301 Działa toksycznie po połyknięciu.

H315 Działa drażniąco na skórę.

H317 Może powodować reakcję alergiczną skóry.

H319 Działa drażniąco na oczy.

H350 Może powodować raka.

H372 Powoduje uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub powtarzane narażenie.

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki Beryl.

**Bor:** CAS# 7440-42-8; Bor (B, łac. borium) – pierwiastek chemiczny o liczbie atomowej 5, półmetal z bloku p układu okresowego. Bor pod względem chemicznym przypomina krzem i węgiel, gdyż tworzy borowodory – analogi węglowodorów i krzemowodorów. Reakcja boru z gorącym, stężonym kwasem azotowym prowadzi do utworzenia kwasu borowego  $H_3BO_3$ . Bor tworzy kompleksy z alkoholami polihydroksylowymi. Bor w postaci wolnego pierwiastka stosuje się jako domieszkę do półprzewodników, natomiast związki boru znajdują zastosowanie w postaci lekkich materiałów, nietoksycznych środków owadobójczych i konserwantów oraz odczynników dla syntezy chemicznej. W technice jądrowej stosowany w produkcji szkła ochronnego, liczników borowych i prętów regulacyjnych reaktorów jądrowych.

Bor, będąc pierwiastkiem śladowym, jest niezbędny dla roślin i zwierząt. Bor ma również wpływ na organizm człowieka, przede wszystkim na jego kościec. Przypuszcza się, iż jest niezbędny do prawidłowej gospodarki wapniowej organizmu. Razem z wapniem, magnezem i witaminą D reguluje metabolizm, wzrost, rozwój tkanki kostnej. Jego niedobór powoduje utratę wapnia i demineralizację kości. W większych ilościach związki boru, szczególnie lotne, są trujące.

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Toksyczność ostra, Doustnie (Kategoria 4), H302

Zagrożenie długotrwałe (przewlekłe) dla środowiska wodnego (Kategoria 3), H412

Zwroty określające rodzaj zagrożenia:

H302 Działa szkodliwie po połyknięciu

H412 Działa szkodliwie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra

LD50 Doustnie - Szczur - 650 mg/kg

LC50 Wdychanie - Szczur - 4 h - > 5,08 mg/l – aerozol

Informacje ekologiczne – Toksyczność:

Toksyczność dla ryb próba statyczna LC50 - *Pimephales promelas* (złota rybka) - 79,7 mg/l - 96 h

Toksyczność dla alg próba statyczna ErC50 - *Pseudokirchneriella subcapitata* (algi zielone) - 52,4 mg/l - 72 h

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki Bor.

**Chrom (Cr):** CAS# 7440-47-3, jest srebrzystoszarym metalem (z błękitnym połyskiem w świetle), na powietrzu reaguje z tlenem, ulega pasywacji i powstaje tlenek chromu(III), który tworzy powłokę ochronną i zabezpiecza postępowaniu korozji na metalu. Stosowany również do produkcji barwników i pigmentów.

Chrom jest obecny w centrach aktywnych wielu enzymów i jest niezbędnym do życia mikroelementem. Wspomaga on funkcję insuliny, najpewniej wspomaga łączenie z jej receptorem lub zwiększa wpływ tego hormonu na katabolizm tłuszczów i cukrów. Zachowanie jego prawidłowego stężenia we krwi zmniejsza apetyt oraz pozwala na lepszą kontrolę poziomu cholesterolu. Niedobór tego pierwiastka (na III stopniu utlenienia) może mieć wpływ na rozwój cukrzycy u dorosłych oraz chorób układu krążenia.

Nawet niewielkie ilości chromu na VI stopniu utlenienia mają działanie szkodliwe dla zdrowia człowieka. W codziennym życiu kontakt z materiałami zawierającymi chrom, takimi jak skóry garbowane chromowo, środki wybielające, farby i lakiery zawierające chrom, może prowadzić do wystąpienia reakcji uczuleniowych. Chrom jest najczęstszą przyczyną zawodowego wyprysku kontaktowego.

Wszystkie związki chromu(VI) są zaklasyfikowane jako rakotwórcze – większość została zaliczona do kategorii 1B według ww. klasyfikacji CLP na podstawie wyników badań na zwierzętach. Tlenek chromu(VI), chromiany(VI) cynku oraz chromian(VI) i dichromian(VI) niklu(II) są zaklasyfikowane do kategorii 1A, czyli do substancji, w odniesieniu do których dowody rakotwórczości pochodzą przede wszystkim z badań epidemiologicznych. Ze względu na działanie mutagenne na komórki rozrodcze rozpuszczalne związki chromu(VI) (sole metali alkalicznych i amonu, tri tlenek chromu) oraz chlorek chromylu zostały również zaklasyfikowane do kategorii 1B mutagenności, a chromian(VI) niklu(II) do kategorii 2. Większość związków chromu(VI) to substancje działające szkodliwie na rozrodczość (zarówno na płodność, jak i na płód), należące najczęściej do kategorii 1B. Związki chromu(VI) (z wyjątkiem chromianu(VI) ołowiu(II) i pigmentów o złożonej budowie) są zaklasyfikowane jako substancje działające uczulająco, głównie na skórę, ale w niektórych przypadkach również na drogi oddechowe.

Rozpuszczalność w wodzie poszczególnych związków chromu(VI) wpływa na ich klasyfikację ze względu na toksyczność ostrą i żrące/drażniące działanie. Rozpuszczalne związki chromu(VI) zaklasyfikowano do różnych kategorii w zależności od drogi podania – działające bardzo toksycznie przez drogi oddechowe (kategoria 2), toksycznie po połknięciu (kategoria 3) oraz toksycznie lub szkodliwie w kontakcie ze skórą (kategoria 3 lub 4) [42].

Ta substancja nie zawiera składników uważanych albo za trwałe, podlegające bioakumulacji i toksyczne (PBT), albo bardzo trwałe i podlegające bardzo silnej bioakumulacji na poziomie 0,1% lub powyżej.

Podczas badań stwierdzono toksyczność ostrą dla ryb  $LC_{50}$  - *Cyprinus carpio* (karaś) – 14,3 mg/dm<sup>3</sup> - 96,0 h. Oznaczona toksyczność dla dafnii,  $EC_{50}$  - *Daphnia magna* (rozwiłitka) – 0,07 mg/dm<sup>3</sup> - 48 h.

Zgodnie z RMG MiŻŚ [25] dopuszczalna wartość chromu<sup>+6</sup> w ściekach przemysłowych wynosi 0,1 mg Cr/dm<sup>3</sup>, zaś chromu ogólnego wynosi 0,5 mg Cr/dm<sup>3</sup>. Jest to element fizykochemiczny, dla którego nie dopuszcza się przekroczenia wartości granicznej przy określaniu klasy jakości wód podziemnych w punkcie pomiarowym wg RMG MiŻŚ [20].

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki chromu.

**Cyna (Sn):** CAS# 7440-31-5; Cyna (Sn, łac. stannum) – pierwiastek chemiczny, metal z bloku p w układzie okresowym.

Cyna tworzy odmiany alotropowe. W warunkach standardowych występuje w odmianie β (beta), zwanej cyną białą, trwałą powyżej 13,2 °C. Odmiana ta ma sieć krystaliczną w układzie tetragonalnym, o gęstości 7,3 g/cm<sup>3</sup>. W niższej temperaturze przechodzi w odmianę regularną α (alfa) o gęstości 5,85 g/cm<sup>3</sup>. Zmiana gęstości jest równoznaczna ze zmianą objętości, co powoduje, że cyna rozpada się, tworząc szary proszek zwany cyną szarą. Zjawisko to nazywane jest zarazą cynową. [2].

Cyna pierwiastek jest wykorzystywana głównie w różnych substancjach organicznych. Temperatura topnienia cyny jest niska, co powoduje, że może mieć szerokie zastosowanie. Organiczne wiązania cyny są bardzo niebezpieczne dla ludzi. Pomimo zagrożeń związki te są stosowane w wielu gałęziach przemysłu, takich jak przemysł farb i tworzyw sztucznych, a także w rolnictwie w formie pestycydów.

Działanie organicznych substancji cyny mogą się różnić. Związki tributylcyny mające w sobie cynę właściwości chemiczne są niezwykle groźne dla ludzi i zwierząt. Związki tributylcyny mają zastosowanie jako środki dezynfekujące, konserwanty drewna oraz elementy wyrobów tekstylnych, farb oraz papieru. Ostre zatrucia objawiają się zaburzeniami

czynności wątroby, cukromoczem i zaburzeniami oddechowymi. U zwierząt związki te wywierały powodują zmiany neurotoksyczne oraz drażniące.

Ostre efekty zatrucia to:

- podrażnienia oczu i skóry,
- bóle i zawroty głowy,
- bóle brzucha,
- nadmierne pocenie się,
- problemy z oddychaniem.

Skutki długoterminowe to:

- depresje,
- urazy wątroby,
- zaburzone działanie układów odpornościowych
- zmiany chromosomalne,
- zmniejszenie ilości czerwonych krwinek,
- uszkodzenie mózgu.

Cyna to pierwiastek występujący pojedynczo nie jest szczególnie toksyczny dla jakiegokolwiek organizmu, toksyczna forma to połączenie cyny z innymi związkami. Organiczne składniki cyny mogą utrzymywać się w środowisku przez długi czas. Są bardzo trwałe i trudno ulegają biodegradacji. Mikroorganizmy mają duże problemy z rozkładaniem organicznych związków cyny, które gromadzą się w glebach wodnych przez wiele lat.

Z tego powodu ciągle wzrasta stężenie cyny organicznej. Cyny organiczne mogą rozprzestrzeniać się w systemach wodnych. Fitoplankton jest ważną częścią łańcucha pokarmowego w wodzie. Istnieje wiele różnych rodzajów cyny i jej właściwości, które mogą różnić się znacznie pod względem poziomu toksyczności. Cyna właściwości fizyczne i chemiczne zaburzają wzrost, mnożenie, układy enzymatyczne i wzorce żywienia organizmów będących w wodzie. [64]

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra:

LD50 Doustnie - Szczur - samica - > 2.000 mg/kg

LC50 Wdychanie - Szczur - samce i samice - 4 h - > 4,75 mg/l - pył/mgła

Informacje ekologiczne – Toksyczność:

Toksyczność dla ryb próba statyczna LC50 - *Pimephales promelas* (złota rybka) –  
> 0,012 mg/l - 96 h

Toksyczność dla alg próba statyczna ErC50 - *Pseudokirchneriella subcapitata* - > 0,019  
mg/l - 72 h

Toksyczność dla ryb (Toksyczność chroniczna)

LC50 - *Oncorhynchus mykiss* (pstrąg tęczowy) - 0,17 - 15,61 mg/l -28 d

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych (Toksyczność chroniczna)

próba półstatyczna LC50 - *Ceriodaphnia dubia* (rozwiłitka) - > 3,2 mg/l - 7 d

*W Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki cyny.

**Cynk (Zn):** CAS# 7440-66-6, jest błękitnobiałym, kruchym metalem. Na powietrzu ulega podobnej do aluminium pasywacji. Najważniejsze zastosowanie technologiczne cynku to pokrywanie nim blach stalowych (stal ocynkowana), w celu uodpornienia na korozję. Cynk jest też składnikiem wielu stopów, zwłaszcza z miedzią (mosiądz, tombak). Cynk stosowany jest też w ogniwach elektrycznych. Stosowany również do produkcji barwników i pigmentów, mas izolacyjnych, środków do impregnacji drewna, gumy i wyrobów kauczukowych, Stosowany w kosmetyce, i medycynie np.: cement dentystyczny.[2]

Cynk jest jednym z niezbędnych mikroelementów. Jest obecny w centrach aktywnych wielu (około 200) enzymów uczestniczących w różnych procesach, w tym w przemianach metabolicznych. Ponadto wiele czynników transkrypcyjnych, białek regulatorowych i innych typów białek wiążących DNA zawiera tzw. palce cynkowe. W związku z tym cynk ma wpływ na wszystkie podstawowe procesy życiowe. Bierze udział między innymi w mineralizacji kości, gojeniu się ran, wpływa na pracę układu odpornościowego, prawidłowe wydzielanie insuliny przez trzustkę oraz na stężenie witaminy A i cholesterolu. Ma swój udział w regulacji ciśnienia krwi i rytmu serca. Jest też niezbędny przy syntezie związków regulujących wzrost i rozwój roślin. Cynk zwiększa produkcję plemników.

Jego minimalne dzienne spożycie dla człowieka wynosi 5 mg, zalecane 15–20 mg. Wchłanianie z przewodu pokarmowego kształtuje się na poziomie 10–40% i zachodzi głównie w jelicie cienkim. Wchłanianie z pokarmu jest regulowane hormonalnie i zależy od zapotrzebowania (zwiększa się w stanach niedoboru). Białka zwierzęce i kwas cytrynowy ułatwiają absorpcję cynku, natomiast żelazo i miedź utrudniają ją.

Niedobór cynku powoduje niedokrwistość, spowolnienie tempa wzrostu, wady wrodzone, złe gojenie się ran, łuszczycopodobne zmiany skórne, zapalenia skóry i utratę owłosienia, złą tolerancję glukozy, biegunki, utratę apetytu. U dorosłych mogą również wystąpić: kurza ślepotą, zmniejszenie odporności, zaburzenia w grasicy i węzłach chłonnych, zaburzenia smaku i węchu (ocenia się, że przyczyną ok. 25% objawów zaburzeń smaku i węchu jest niedobór cynku). Może sprzyjać miażdżycy tętnic, ponieważ zmniejsza odporność komórek na uszkodzenia. U dzieci niedobór cynku sprawia, że są niższe niż

rówieśnicy i gorzej się rozwijają umysłowo. Cynk działa leczniczo na wrzody żołądka, uporczywe żylaki, reumatyzm, owrzodzenia, trądzik, choroby skórne.[2]

W warunkach przemysłowych występuje głównie narażenie inhalacyjne w postaci pyłów i dymów zawierających metaliczny cynk lub tlenek cynku. Część cząstek osadzających się na nabłonku migawkowym górnych dróg oddechowych, dzięki klirensowi śluzowo-rzęskowemu przedostaje się wraz ze śluzem do gardła, a następnie może być połknięta i wchłonięta z przewodu pokarmowego. Cząstki cynku po przedostaniu się do dróg oddechowych i połączeniu z białkami tworzą związki pirogenne. Patomechanizm tej reakcji nie został dokładnie poznany. Przypuszcza się, że w wyniku narażenia dochodzi do uwolnienia cytokin prozapalnych (w tym interleukiny 6 – IL-6) w płucach lub krwi obwodowej, które stymulują reakcje powstawania gorączki. Stosunkowo mało danych dotyczy przewlekłego zawodowego narażenia na cynk. Dostępne dane wskazują, że wieloletnie narażenie zawodowe na tlenek cynku może wywołać objawy astmatyczne, zapalenie oskrzeli i objawy gorączki metalicznej, która w narażeniu przewlekłym może wystąpić jako skutek związany z nawrotami objawów zatrucia ostrego. Wysłano hipotezę, ale jej nie udowodniono, że gorączki metalicznej może doprowadzić do późniejszych objawów astmy zawodowej. Nie jest jasne, w jakim stopniu objawy związane z gorączką metaliczną ustępują bez uszkodzenia płuc i czy powtarzane epizody gorączką metaliczną nie prowadzą do zaburzeń czynnościowych płuc. Istnieją również doniesienia dotyczące zaburzeń czynności przewodu pokarmowego, nieswoistych objawów neuropsychicznych i zaburzeń poznawczych u pracowników zawodowo narażonych na cynk. Przegląd piśmiennictwa wykazał brak w pełni wiarygodnych długoterminowych badań wskazujących na działanie rakotwórcze cynku i jego związków nieorganicznych. Badania genotoksyczności w warunkach *in vitro* przy narażeniu na wysokie stężenia cynku wykazały jego działanie klastogenne i częściowo cytotoksyczne. Wyniki badań *in vivo* są niejednoznaczne. [43]

Ta substancja nie zawiera składników uważanych albo za trwałe, podlegające bioakumulacji i toksyczne (PBT), albo bardzo trwałe i podlegające bardzo silnej bioakumulacji na poziomie 0,1% lub powyżej.

Zgodnie z RMGMiŻŚ [25] dopuszczalna wartość cynku w ściekach przemysłowych wynosi 2,0 mg Zn/dm<sup>3</sup>.

W **Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki cynku.

**Cyrkon (Zr):** CAS# 7440-67-7; Cyrkon – pospolity minerał z gromady krzemianów wespowych. Skład chemiczny minerału stanowi głównie krzemian cyrkonu. Jest kruchy,

przezroczysty. Tworzy kryształy izometryczne, słupkowe, igielkowe. Występuje w skupieniach ziarnistych, zbitych, ziemistych lub promienistych, w formie okrągłych ziaren i otoczków w osadach aluwialnych. Jest izostrukuralny z thorytem, coffinitem, hafnonem, ksenotymem. W zależności od domieszek posiada różne barwy i odcienie.

Jest stosowany do produkcji materiałów żaroodpornych i ognioodpornych, do produkcji ceramiki i szkliv, w stomatologii, jako alternatywa dla stopów metali, do produkcji materiałów ściernych i włókien, wykorzystywany w przemyśle chemicznym, stosuje się go również do produkcji farb i pigmentów, w reaktorach nuklearnych, służy do oznaczania wieku bezwzględne skał metodami radiometrycznymi.

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Substancje stałe piroforyczne (Kategoria 1), H250

Substancje i mieszaniny, które w zetknięciu z wodą uwalniają gazy łatwopalne (Kategoria 1), H260

Zwroty określające rodzaj zagrożenia

H250 Zapala się samorzutnie w przypadku wystawienia na działanie powietrza.

H260 W kontakcie z wodą uwalniają łatwopalne gazy, które mogą ulegać samozapaleniu.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra:

LD50 Doustnie - Szczur - samica - > 5.000 mg/kg

Oszacowana toksyczność ostra Wdychanie - 4 h - > 5 mg/l - pył/mgła

LC50 Wdychanie - Szczur - samce i samice - 4 h - > 4,3 mg/l – aerozol

Informacje ekologiczne – Toksyczność:

Toksyczność dla alg NOEC - Chlorella vulgaris (algi słodkowodne) - > 200 mg/l - 14 Dni

*W Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki cyrkonu.

**Fosfor ogólny:** CAS# 7723-14-0; Fosfor (P, łac. phosphorus) – pierwiastek chemiczny, niemetal. Jedynym stabilnym izotopem fosforu jest 31P. Fosfor po raz pierwszy został wyizolowany (jako biały fosfor) w 1669. Nazwa pochodzi od zjawiska emisji słabego światła po wystawieniu na działanie tlenu. Pokrewny termin fosforescencja, oznaczający świecenie różnych substancji po wcześniejszym wystawieniu na działanie światła, pochodzi od nazwy fosforu. Jednak zjawisko świecenia fosforu jest nazywane chemiluminescencją, gdyż jest wynikiem reakcji utleniania. Fosfor występuje w czterech odmianach alotropowych jako: fosfor biały, czerwony, fioletowy oraz czarny.

Tlenki fosforu używane są jako reduktory (P4O6) lub środki suszące (P4O10). Kwas fosforowy (H3PO4) jest dodatkiem do napojów gazowanych typu cola. Związki tego

pierwiastka wykorzystywane są również w przemyśle chemicznym jako katalizatory. Fosforan sodu stosuje się do proszków do prania. Coraz powszechniejsze używanie detergentów powoduje zwiększanie stężenia związków fosforu w wodach rzek i jezior, prowadząc do eutrofizacji. Fosfor jest również składnikiem lutu twardego (np. L-CuP6) stosowanego do lutowania rur miedzianych w instalacjach wodnych, gazowych lub freonowych. Z izotopów nietrwałych najczęściej stosowany jest fosfor-32 – w rolnictwie, biologii i medycynie. Odkłada się w kościach (skażenie dopuszczalne 220 kBq) [2].

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Substancje stałe łatwopalne (Kategoria 2), H228

Zagrożenie długotrwałe (przewlekłe) dla środowiska wodnego (Kategoria 3), H412

Zwroty określające rodzaj zagrożenia:

H228 Substancja stała łatwopalna.

H412 Działa szkodliwie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra:

LD50 Doustnie - Szczur - samica - > 15.000 mg/kg

Objawy: Objawy podrażnienia dróg oddechowych.

Informacje ekologiczne – Toksyczność:

Toksyczność dla ryb próba statyczna LC50 - Danio rerio (danio pręgowane)

- 33,2 mg/l - 96 h

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych

próba statyczna EC50 - Daphnia magna (rozwiłitka) - 10,5 mg/l -48 h

Toksyczność dla alg próba statyczna ErC50 - Desmodesmus subspicatus (algi zielone) -

18,3 mg/l - 72 h

Toksyczność dla bakterii próba statyczna EC50 - czynny osad - > 1.000 mg/l - 3 h

W **Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki Fosfor.

**Glin (Al):** CAS# 7429-90-5, srebrzystobiały metal o niskiej gęstości, bardzo dobrej kowalności i dużej plastyczności. Jest łatwy w odlewaniu i obróbce, podczas której nie tworzy iskier. Wykazuje dobre przewodnictwo elektryczne, jest paramagnetyczny. W postaci czystej jego właściwości mechaniczne są słabe, które jednak można znacząco poprawić poprzez niewielkie ilości dodatków stopowych. Aluminium powszechnie wykorzystywane jest

m.in. w przemyśle samochodowym, lotniczym, spożywczym, hutnictwie i farbiarstwie.[2]



Glin jest całkowicie asymilowany przez wątrobę i nie wydalany na zewnątrz, nie wykazując przy tym typowych cech toksycznych. Dlatego też większość źródeł zalicza go do metali obojętnych i z tego względu w pewnych określonych warunkach dopuszczony jest do użytkowania w gastronomii. Jednak w przypadku termicznej obróbki żywności, przy bezpośrednim kontakcie z wodą, glin wykazuje wysoką rozpuszczalność i w nadmiernych ilościach przenika do pożywienia. Z tego powodu w Polsce już w latach 80. systematycznie wycofywano z użytku naczynia aluminiowe i obecnie jego znaczenie jest marginalne. Nadmiar glinu nadmiernie obciąża wątrobę, a przyjmowanie dużych dawek tego pierwiastka, zwłaszcza w okresie dzieciństwa, skutkuje upośledzeniem funkcji i mniejszą wydajnością tego organu w późniejszych latach. Ponadto należy wspomnieć, że glin łatwo asymiluje się ze związkami wapnia łatwo przyswajalnego do związków trudno przyswajalnych. Dlatego też należy ograniczać jego spożycie w okresie wzrostu i rozwoju układu kostnego. Nie jest również wskazane, aby w nadmiarze spożywały go osoby w trakcie leczenia złamań i cierpiące na odwapnienie kości.[2]

Główną drogą wchłaniania Al do organizmu jest jelito cienkie. Ocenia się, że średnio tylko 0,3% Al dostającego się do przewodu pokarmowego jest w nim absorbowane. Pominięcie bariery przewodu pokarmowego, np. w przypadku podania dożylnego, lub zaburzone funkcjonowanie nerek może prowadzić do kumulacji nawet 40% podanego Al u dorosłych i aż 75% u noworodków. Do zwiększenia wchłaniania Al może przyczyniać się parathormon, a także obecność mleczanu, cytrynianu, askorbinianu i kwasów tłuszczowych. Zwiększone wchłanianie Al w jelitach może być również spowodowane obniżeniem pH krwi (np. w mocznicy). Z innej strony związki zawierające krzemiany, a także zwiększone stężenie żelaza w komórce, mogą się przyczynić do zmniejszenia jelitowej absorpcji Al. Wchłanianie Al przebiega dwuetapowo. Jony metalu są początkowo absorbowane przez komórki błony śluzowej jelita, a następnie uwalniane (znacznie wolniej) do krwi. W transporcie Al uczestniczą mechanizmy pasywne (dyfuzja) i aktywne (przenośniki, pęcherzyki transportowe), a także proces dyfuzji między sąsiadującymi komórkami nabłonka jelit. Na wydajność tego procesu wpływają zmiany w fizjologicznych stężeniach wapnia i żelaza w organizmie oraz zwiększone ilości transferryny. Toksyczność Al i jego związków najczęściej dotyczy ośrodkowego układu nerwowego (OUN) oraz układów kostnego i krwiotwórczego. Działanie to widoczne jest także w stosunku do układów moczowego i oddechowego.[44]

Ta substancja nie zawiera składników uważanych albo za trwałe, podlegające bioakumulacji i toksyczne (PBT), albo bardzo trwałe i podlegające bardzo silnej bioakumulacji na poziomie 0,1% lub powyżej.

Podczas badań stwierdzono toksyczność dla myszy i szczurów LC<sub>50</sub> (dożoładkowo) na poziomie 261-980 mg/kg/dzień.

Zgodnie z RMGMiŻŚ [25] dopuszczalna wartość glinu w ściekach przemysłowych wynosi 3,0 mg Al/dm<sup>3</sup>. Jest to element fizykochemiczny, dla którego nie dopuszcza się przekroczenia wartości granicznej przy określaniu klasy jakości wód podziemnych w punkcie pomiarowym wg RMGMiŻŚ [20].

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki glinu.

**Kadm (Cd):** CAS# 7440-43-9, srebrzystobiały metal (niekiedy z odcieniem niebieskawym) o dużej gęstości, w środowisku naturalnym występuje w znacznych ilościach w rudach cynku i paliwach kopalnych (np. węgiel kamienny). W wyniku ich wydobywania i przetwarzania jego znaczne ilości uwalniają się do atmosfery, hydrosfery i gleb. Kadm wykorzystuje się głównie w metalurgii, medycynie, energetyce i fizyce jądrowej.

Kadm jest pierwiastkiem niezwykle toksycznym (wielokrotnie bardziej niż arsen). Uszkadza nerki – niszczy kłębuszki i kanaliki nerkowe, powoduje anemię, choroby kostne (osteoporozę), zaburzenia powonienia, białkomocz. Zmniejsza wydzielanie insuliny, zwiększa utlenianie lipidów (co prowadzi do zwiększonego wytwarzania wolnych rodników). Oddziałuje też niekorzystnie na układ krążenia. Kadm odkłada się również w łożysku matek palących w czasie ciąży lub w inny sposób narażonych na wyższe stężenia tego metalu. Może on zmieniać funkcję i strukturę łożyska, zaburzając rozwój płodu. Podawanie związków kadmu ciężarnym samicom szczurów powodowało ciężkie wady u potomstwa, takie jak brak oczu, wodogłowie, przepuklinę mózgową, brak kości śródstopia. Stwierdzono również u szczurów rakotwórcze działanie kadmu. Kadm indukuje śmierć komórkową na drodze apoptozy w komórkach kory mózgu. Działanie toksyczne wykazują wolne jony kadmu. Wiążą się one z atomami siarki, tlenu i wodoru obecnymi w tkankach, zmieniając strukturę niektórych elementów komórek. Kadm może również zaburzać obieg niezbędnych mikroelementów, takich jak żelazo, miedź, magnez, wapń, selen oraz cynk. W ten sposób kadm może upośledzać różne procesy zachodzące w organizmie, np.: fosforylację oksydacyjną, aktywny transport jonów sodowych i potasowych, metabolizm węglowodanów. W organizmach ssaków i skorupiaków kadm jest wiązany przez metalotioneinę – białko wiążące wiele metali. Ostre, śmiertelne zatrucia kadmem występują, gdy jego stężenie

w powietrzu jest większe niż  $40 \text{ mg/m}^3$  przez godzinę lub po spożyciu od 350 do 3500 mg kadmu. kumuluje się zazwyczaj w nerkach i wątrobie, u mężczyzn może też znajdować się w jądrach. Czas połowicznej eliminacji kadmu z nerek wynosi 15 lat. Oznacza to, że po 15 latach od zaprzestania podawania kadmu jego stężenie w nerkach zmniejszy się o połowę.[2]

Kadm raz wprowadzony do środowiska nie podlega degradacji i pozostaje w ciągłym obiegu. Jego długi okres półtrwania przekłada się bezpośrednio na gromadzenie tego pierwiastka w organizmach roślin, zwierząt i ludzi. Narażenie środowiskowe może doprowadzić do wchłaniania dużych ilości kadmu i toksyczny wpływ tego pierwiastka na organizm.

Łatwość pobierania kadmu przez rośliny z gleby jest związana z ryzykiem bezpośredniego wprowadzenia go do diety człowieka. Mechanizm pobierania kadmu przez rośliny przebiega z udziałem przede wszystkim systemu korzeniowego i liści, i jest proporcjonalny do jego stężenia w środowisku. Zdolność do akumulacji kadmu w roślinach zależy nie tylko od jego ilości w glebie, ale również od gatunku, odmiany, części rośliny czy stadium rozwoju. Największe ilości kadmu stwierdza się przede wszystkim w warzywach korzeniowych i roślinach motylkowych oraz w zbożach uprawianych w rejonach silnie uprzemysłowionych. Niektóre rośliny kumulują go również w częściach naziemnych, głównie w liściach (np.: szpinak, sałata, tytoń). W warzywach liściastych z obszarów nieskażonych kadm występuje w ilości około  $0,07 \text{ mg/kg}$ , natomiast z obszarów skażonych kadm może się kumulować w większych ilościach – do  $50 \text{ mg/kg}$  (np. trawach). Najmniej kadmu jest w owocach. Zawartość kadmu w warzywach i owocach w Polsce waha się od  $0,002$  do  $0,08 \text{ ppm}$  suchej masy. Zdolność do kumulacji kadmu wykazują również grzyby. W produktach zwierzęcych kadm występuje w różnych ilościach. Podobnie jak rośliny, niektóre gatunki zwierząt wykazują szczególną zdolność do akumulacji kadmu. Mięso ryb, mięczaków, ostryg i skorupiaków zawiera kadm w ilości od  $0,01$  do  $0,02 \text{ mg/kg}$ , w podrobach (wątroba, nerki) jest go znacznie więcej – od  $0,2$  do  $1,6 \text{ mg/kg}$ . U ludzi i zwierząt kadm gromadzi się przede wszystkim w wątrobie i nerkach, które są docelowym narządem toksycznego działania tego pierwiastka w organizmie. Dzielne pobranie kadmu z pokarmem przez osoby dorosłe w różnych krajach kształtuje się na poziomie  $25\text{--}200 \text{ }\mu\text{g}$ . W Polsce wynosi ono  $11\text{--}30 \text{ }\mu\text{g}$ . Tolerowane tygodniowe pobranie kadmu, które uwzględnia warunki bezpieczeństwa i stopień zanieczyszczenia środowiska kadmem jest ustalone na poziomie  $7 \text{ }\mu\text{g/kg}$  masy ciała/tydzień (Codex Alimentarius Commission, 1998). Według zaleceń FAO/WHO tolerowane spożycie kadmu przez dorosłego człowieka wynosi około  $0,4\text{--}0,5 \text{ mg/tydzień}$ , a dopuszczalna dawka  $60\text{--}70 \text{ }\mu\text{g}$  na dobę.[45]

Kadm wykazuje słabą bezpośrednią aktywność mutageną i genotoksyczną. Uszkodzenia DNA (mutacje, aberracje chromosomowe, fragmentacja nici) indukowane przez kadm, zwłaszcza w wysokich dawkach, są wynikiem pośredniego działania tego metalu. W badaniach doświadczalnych wykazano, że kadm może hamować naprawę DNA. Wiąże się to z jego zdolnością do hamowania aktywności enzymów biorących udział w usuwaniu uszkodzeń bądź modyfikację tego procesu. [45]

Ta substancja nie zawiera składników uważanych albo za trwałe, podlegające bioakumulacji i toksyczne (PBT), albo bardzo trwałe i podlegające bardzo silnej bioakumulacji na poziomie 0,1% lub powyżej.

Podczas badań stwierdzono dawkę letalną  $LC_{50}$  (szczur) na poziomie 2330 mg/kg, Toksyczność dla ryb  $LC_{50}$  - *Pimephales promelas* (złota rybka) – 0,001 mg/dm<sup>3</sup> - 96,0 h. Oznaczona toksyczność dla dafnii,  $EC_{50}$  - *Daphnia magna* (rozwiłitka) – 0,024 mg/dm<sup>3</sup> - 48 h. Toksyczność dla alg, próba statyczna  $EC_{50}$  - *Selenastrum capricornutum* (algi zielone) - 0,023 mg/l - 72 h.

Zgodnie z RMG MiŻŚ [25] najwyższa dopuszczalna dobową wartość kadmu w ściekach przemysłowych wynosi 0,40 mg Cd/dm<sup>3</sup>. Jest to element fizykochemiczny, dla którego nie dopuszcza się przekroczenia wartości granicznej przy określaniu klasy jakości wód podziemnych w punkcie pomiarowym wg RMG MiŻŚ [20].

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki kadmu.

**Kobalt (Co):** CAS# 7440-48-4, jest błyszczącym, srebrzystobiałym, twardym metalem, stosunkowo mało rozpowszechnionym w przyrodzie. Znajduje się przede wszystkim w minerałach-smaltynie i kobaltynie w połączeniu z arsenem, żelazem, likiem i siarką. Na skalę przemysłową otrzymuje się go głównie z rud miedziowo-kobaltowych. Kobalt używany jest głównie do wyrobu różnych stopów, zwłaszcza tzw. stelitów, zawierających 60-65% Co. Służą one do produkcji zaworów i pierścieni silników lotniczych, samochodowych, parowych, itp. Stopy zawierające 45-50% kobaltu i 25-30% chromu używane są do wyrobu szybkotnących stali narzędziowych, a ponadto do pokrywania powierzchni innych metali (są bardzo twarde i odporne na korozję). Stop 75% Co i 25% Cr jest łatwy do obróbki i nie traci połysku pod działaniem roztworów słabych kwasów lub soli. Oprócz tego, kobaltu używa się do wyrobu elektrycznych grzejnych drutów oraz taśm do pieców elektrycznych.

Narażenie w warunkach przemysłowych występuje na kobalt w postaci dymów i pyłów. Wchłaniane są one drogą oddechową wywołując głównie zatrucia przewlekłe. W zatruciu przewlekłym najczęściej spotykanymi objawami są: kaszel, stany zapalne jamy nosowo-

gardłowej, oskrzeli i płuc oraz zwłóknienie tkanki płucnej. Ponadto obserwuje się niewydolność układu oddechowego i uszkodzenie mięśnia sercowego, obniżenie ciśnienia krwi, anemię, upośledzenie funkcji tarczycy i wiele innych. Ostre zatrucia metalicznym kobaltem zdarzają się rzadko i sprowadzają się do silnych ataków astmy oskrzelowej. Brak jest danych o wchłanianiu metalicznego kobaltu drogą pokarmową i przez skórę. Wiadomo natomiast, że wchłania się on z miejsca podskórnej implantacji. Spotykane są również skórne odczyny alergiczne, szczególnie u osób uczulonych na kobalt, objawiające się głównie wypryskiem kontaktowym na dłoniach. Doniesienia o odległych skutkach wchłaniania metalicznego kobaltu nie są jednoznaczne, choć w świetle dotychczasowych badań nie są wykluczone. Kobalt wchłonięty do organizmu drogą inhalacyjną wydalany jest głównie z moczem. Około 10% wchłoniętej dawki ulega długotrwałej kumulacji, prawdopodobnie w kościach. Przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (IARC) kobalt został zaliczony do czynników prawdopodobnie rakotwórczych dla ludzi [46].

Zgodnie z RMG MiŻŚ [25] najwyższa dopuszczalna dobową wartość kadmu w ściekach przemysłowych wynosi 1,0 mg Co/dm<sup>3</sup>.

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki kobaltu.

**Krzem (Si):** CAS# 7440-21-3; Krzem (Si, łac. silicium) – pierwiastek chemiczny, z grupy półmetali w układzie okresowym. Izotopy stabilne krzemu to <sup>28</sup>Si, <sup>29</sup>Si i <sup>30</sup>Si. Wartościowość w większości związków wynosi 4, rzadziej spotykane są związki z krzemem dwuwartościowym. Krzem (w postaci monokryształów) jest wykorzystywany powszechnie w przemyśle elektronicznym. Krzem, podobnie jak węgiel, tworzy łańcuchy krzem–krzem, krzem–tlen–krzem oraz krzem–azot–krzem. Istnieje dość liczna (około 300 tys.) grupa takich związków, jest ich jednak o wiele mniej niż związków węgla.

Najważniejsze związki krzemu to krzemionka, będąca podstawowym składnikiem piasku i szkła, kwasy krzemowe H<sub>2n</sub>Si<sub>m</sub>O<sub>2m+n</sub>, ich sole – krzemiany – które są składnikami szkła wodnego, oraz chlorosilany i alkoksylany, podstawowe substraty do produkcji polisiloksanów i żeli krzemionkowych.

Przemysłowo krzem najczęściej otrzymuje się poprzez redukcję tlenku krzemu węglem w piecach elektrycznych. [2].

Krzem w postaci stałej gwałtownie wchodzi w reakcję z utleniaczami, halogenami, węglanami metali oraz acetylenkami metali. To generuje zagrożenie pożarem. Gwałtownie wchodzi w reakcję z heksafluorkami metali. To generuje zagrożenie pożarem i wybuchem. [65].

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Substancje stałe łatwopalne (Kategoria 2), H228

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra

LD50 Doustnie - Szczur - 3.160 mg/kg

Wdychanie: Brak dostępnych danych

LD50 Skórnice - Królik - > 5.000 mg/kg

Wartość jest podawana w analogii do następujących substancji: Krzemionka, bezpostaciowa strącana

W **Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki krzemu.

**Lit (Li):** CAS# 7439-93-2; należy do grupy metali alkalicznych, w czystej postaci jest wysoce reaktywny i palny. Kation litowy jest dobrze rozpuszczalny w wodzie (wody morskie), ponadto jest naturalnym składnikiem wody pitnej. Najczęściej otrzymuje się go z solanek i glin. Przemysłowo lit uzyskuje się poprzez wydzielanie za pomocą elektrolizy z mieszaniny chlorku litu i chlorku potasu. U ludzi może wywoływać mdłości, kaszel, drobne kurcze mięśni, zaburzenia wzroku, zatrzymanie akcji serca, skrócenie oddechu oraz śpiączkę. Ma działanie drażniące i żrące. Niesie ryzyko oślepienia. W przypadku spożycia skutkiem są poważne oparzenia ust i gardła, jak również ryzyko perforacji przełyku i żołądka.

Zgodnie z regionalnym poziomem kontroli (Regional Screening Levels – RSLs) amerykańskiej agencji EPA określono graniczną zawartość litu na poziomie 40 µg/dm<sup>3</sup>.

W **Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki litu

**Magnez (Mg):** CAS# 7439-95-4, srebrzystobiały metal o niskiej gęstości, który staje się kowalny w wysokiej temperaturze, dość łatwo utlenia się na powietrzu, ale podobnie jak w przypadku glinu, proces korozji jest hamowany przez pasywację. Jest jednym z najpospolitszych pierwiastków, występuje w skorupie ziemskiej w ilości 2,74% pod postacią minerałów: dolomitu, magnezytu, kizerytu, biszofitu, karnalitu, kainitu i szenitu. W wodzie morskiej występuje w ilości około 0,12%, w postaci roztworu soli Mg<sup>2+</sup>. Nie występuje naturalnie w postaci pierwiastkowej. Magnez stosowany jest w chemii organicznej, stopy magnezu są wykorzystywane w przemyśle lotniczym, elektronicznym i kosmicznym.[2]

Magnez wchodzi w skład chlorofilu. Jony magnezu odgrywają też dużą rolę w utrzymywaniu ciśnienia osmotycznego krwi i innych tkanek, oraz utrzymywaniu właściwej

struktury rybosomów. Jest składnikiem kości, obniża stopień uwodnienia koloidów komórkowych, uczestniczy w przekazywaniu sygnałów w układzie nerwowym. [2]

Zapotrzebowanie na magnez u osób dorosłych wynosi 300–400 mg na dobę i, chociaż w naturalnym środowisku bogato występuje w spożywanych przez człowieka pokarmach, jest go coraz mniej w wyniku nawożenia chemicznego gleby związkami zawierającymi potas oraz stosowania nadmiernej ilości konserwantów żywności. Inne przyczyny niedoboru magnezu to: nadużywanie alkoholu, stosowanie hormonalnych środków antykoncepcyjnych, stres, spożywanie nadmiernych ilości tłuszczów, niewydolność nerek. [2]

Magnez bierze udział w bardzo licznych procesach zachodzących w organizmie ludzkim, zakres objawów jego niedoboru jest więc bardzo szeroki.

- zwiększenie pobudliwości nerwowo-mięśniowej oraz osłabienia i nieprawidłowości pracy serca, czego efektem są: drgania jednej z powiek, czy też częściowo górnych warg, bolesne skurcze łydek, uczucia odrętwienia i mrowienia w kończynach, objaw Raynauda, wzmożone wypadanie włosów, łamanie się paznokci, próchnica zębów, rozdrażnienia, lęki, stan zagubienia, zespół niespokojnych nóg, zaburzenie depresyjne, trudności w koncentracji, zaburzenia snu, nocne poty, bóle głowy, mdłości, nagłe zawroty głowy, kołatanie serca, arytmia, nadciśnienie, miażdżyca, biegunka, nietolerancja glukozy, cukrzyca typu II, kamica nerkowa, bolesne miesiączkowanie, rzucawka okołoporodowa, zatrucie ciążowe, astma oskrzelowa, migrena, zespół metaboliczny.

Nadmiar magnezu z organizmu jest usuwany przez nerki. Istnieje pewna możliwość przedawkowania preparatów magnezu. Nadmiar magnezu w organizmie człowieka prowadzi do rozwoju hipermagnezemia. Najczęściej występującymi pierwszymi objawami wywołanymi spożyciem dużych ilości związków magnezu są biegunka i odwodnienie organizmu. Natomiast typowe objawy kliniczne hipermagnezemia wymagające szybkiej interwencji to znaczne osłabienie (lub zniesienie) odruchu ścięgnistego, zmniejszenie napięcia mięśniowego, osłabienie mięśni oddechowych, zaburzenia widzenia i mowy, zwolnienie akcji serca (bradykardia), spadek ciśnienia tętniczego, zmiany w zapisie elektrokardiograficznym serca (wydłużenie odstępu PR, QT i czasu trwania zespołu ORS). Wzrost poziomu magnezu we krwi powyżej 5 mmol/l i pogłębianie się tego stanu może prowadzić do śmierci wskutek całkowitego porażenia mięśni i zablokowania przewodzenia w sercu. Często tym zaburzeniom towarzyszą pogarszające stan kliniczny hiperkaliemia i hipokalcemia, które również wymagają szybkiego wyrównania tych zaburzeń gospodarki mineralnej.[47]

Objawy niedoboru magnezu u roślin polegają na więdnieniu, chlorozy liści, zahamowaniu fotosyntezy.[2]

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki magnezu.

**Mangan (Mn):** CAS# 7439-96-5, metaliczny mangan jest twardym, srebrzystym i kruchym materiałem o różowym połysku. Jest masowo stosowanym dodatkiem do stali, obniżając jej temperaturę topnienia i poprawiając właściwości mechaniczne. Wykazuje właściwości paramagnetyczne. Naturalnie występuje w skorupie ziemskiej w postaci rud składających się z jego tlenków, węglanów i krzemianów. Powszechnie stosowany jest w przemyśle metalurgicznym. [2]

Mangan obecny jest w centrach reaktywności wielu enzymów i jest niezbędnym do życia mikroelementem. Zalecane spożycie manganu dla osób dorosłych wynosi 1,6 mg, nadmiar może sprzyjać rozwojowi demencji, schizofrenii oraz pogłębiać chorobę Parkinsona, niedobór zaś, choć bardzo rzadki, powoduje opóźnienie w rozwoju fizycznym. [2]

U człowieka mangan wchłania się głównie poprzez drogi oddechowe oraz przewód pokarmowy. Zatrucia drogą pokarmową są najczęściej skutkiem spożywania zanieczyszczonej wody. Zatrucia drogą oddechową są częstsze i spotkać je można u ludzi zatrudnionych w przemyśle górniczym, hutniczym, a także przy produkcji baterii i akumulatorów. Mangan wchłonięty w większych ilościach kumuluje się szybko w różnych tkankach i narządach, najbardziej jednak w wątrobie, nerkach oraz mózgu. Wchłonięcie przez organizm większych dawek manganu powoduje dość szybko wystąpienie objawów klinicznych, takich jak ogólna dezorientacja, emocjonalna labilność, halucynacje oraz senność. Pojawiające się po tygodniach, miesiącach, a nawet latach, objawy neurologiczne są dość charakterystyczne i w dużym stopniu przypominają te obserwowane w chorobie Parkinsona (spowolnienie ruchowe, sztywność i drżenie mięśniowe).[48]

Kompleksy manganu są wykorzystywane w mechanizmie fosforylacji niecyklicznej fotosytemu II fotosyntezy u roślin – bierze udział w fotolizie wody (rozkładzie wody przez działanie światła). [2]

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki manganu.

**Miedź (Cu):** CAS# 7440-50-8, jest czerwono-brunatnym metalem o dużej gęstości, w naturze występuje w postaci rud oraz w postaci czystej jako minerał – miedź rodzima. Ze względu na swoje walory metal ten jest powszechnie wykorzystywany w przemyśle elektronicznym, metalurgicznym, budownictwie etc.



Miedź występuje powszechnie w wielu organizmach roślinnych i zwierzęcych. Jako mikroelement jest niezbędna dla życia wielu organizmów, biorąc udział m.in. w fotosyntezie i oddychaniu, jednak niektóre giną już przy bardzo niskich jej stężeniach. Dotyczy to np. skrzętnicy, choć inne glony też są stosunkowo wrażliwe na obecność jonów miedziowych w wodzie, przez co sole miedzi mogą być stosowane jako algicydy. [2]

Miedź jest mikroelementem występującym w centrach aktywnych wielu enzymów. Znajduje się tam, ze względu na łatwość pobierania i oddawania elektronu w czasie zmiany stopnia utlenienia. Bierze udział w procesach oksydacyjno-redukcyjnych, gdzie występuje jako składnik koenzymu, reguluje metabolizm, transport żelaza i metabolizm kolagenu. We krwi miedź występuje w kompleksach z histydyną, treoniną, kwasem glutaminowym. Prawie połowa dawki wchłoniętej do krwiobiegu jest metabolizowana przez ceruloplazminę. Miedź w postaci kompleksów z aminokwasami i albuminami transportowana jest do wątroby, nerek, jelit i innych tkanek.[49]

Potrzebna jest do tworzenia się krwinek czerwonych, wchodzi w skład hemocyjaniny, wpływa pozytywnie na błonę otaczającą komórki nerwowe, bierze udział w przesyłaniu impulsów nerwowych. Wchodzi w skład dysmutazy ponadtlenkowej, enzymu o działaniu przeciwutleniającym, chroniącego błony komórkowe przed wolnymi rodnikami. Ponadto bierze udział w tworzeniu tkanki łącznej (wiązania poprzeczne w cząsteczkach kolagenu i elastyny katalizowane przez oksydazę lizylową) i syntezie prostaglandyn, związków zwanych hormonami miejscowymi, wpływających między innymi na czynność serca i ciśnienie tętnicze krwi.[2]

Jej minimalne dzienne spożycie wynosi 0,5 ppm. Genetycznie uwarunkowany defekt metabolizmu miedzi prowadzi do wystąpienia schorzenia zwyrodnienia wątrobowo-soczewkowego – choroby Wilsona. Niedobór miedzi może stać się przyczyną niedokrwistości, ponieważ zbyt mała ilość tego pierwiastka powoduje gorsze wchłanianie żelaza i zmniejszenie liczby czerwonych krwinek.

Wchłanianie miedzi (podobnie jak jonów innych metali) w przewodzie pokarmowym jest blokowane przez białka mleka i jaj oraz warzywa kapustne (kapustowate) i amarylkowate zawierające duże ilości związków siarki (np. kapusta, cebula, por, czosnek, gorczyca). Spożywanie tych produktów łącznie z pokarmem o dużej zawartości miedzi znacząco zmniejsza wchłanianie tego pierwiastka przez organizm. Owoce morza obok miedzi zawierają bardzo dużo cynku, który całkowicie blokuje wchłanianie miedzi, ponieważ oba metale są wobec siebie antagonistami. Z kolei obecność zbyt dużych ilości miedzi minimalizuje stężenia cynku, a co za tym idzie, prowadzi do niedoborów immunologicznych.

Spożywanie nadmiaru miedzi powodować może zaburzenia pokarmowe i uszkodzenia wątroby, nerek czy naczyń włosowatych. Może to mieć miejsce w przypadku spożywania wody pitnej o niskiej twardości lub niskim pH dostarczanej miedzianą instalacją wodociągową (woda taka wypłukuje miedź z instalacji). Szacuje się, że bezpieczne dzienne spożycie miedzi waha się w przedziale 2-3 mg, okazjnie do 10 mg na dzień (dla dorosłych). Dawka śmiertelna miedzi zawarta jest w około 30 g siarczanu miedzi. Objawy zatrucia są podobne do zatrucia arsenikiem. W przypadku podejrzenia zatrucia podaje się albuminę jako mleko lub białko jaj. [2]

Ta substancja nie zawiera składników uważanych albo za trwałe, podlegające bioakumulacji i toksyczne (PBT), albo bardzo trwałe i podlegające bardzo silnej bioakumulacji na poziomie 0,1% lub powyżej.

Podczas badań stwierdzono toksyczność dla myszy  $LC_{50}$  (śródotrzewnowo) na poziomie 2,5 mg/kg, Toksyczność dla ryb  $LC_{50}$  - *Oncorhynchus mykiss* (pstrąg tęczowy) - 0,022 mg/dm<sup>3</sup> - 96,0 h. Oznaczona toksyczność dla dafnii,  $EC_{50}$  - *Daphnia magna* (rozwiłitka) - 0,04-0,05 mg/dm<sup>3</sup> - 48 h.

Zgodnie z RMGMiŻŚ [25] najwyższa dopuszczalna wartość miedzi w ściekach przemysłowych wynosi 0,50 mg Cu/dm<sup>3</sup>.

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki miedzi.

**Molibden (Mo):** CAS# 7439-98-7, jest srebrzystobiałym, bardzo twardym, wysokotopliwym metalem kowalnym, bardziej miękkim od stali, o znacznej wytrzymałości. Ze względu na swoje właściwości ponad 2/3 jego produkcji wykorzystuje się jako dodatek przy produkcji stopów. W stopach metali wpływa na zwiększenie takich parametrów jak: twardość, wytrzymałość i odporność na pękanie oraz, podobnie jak wolfram, zwiększa twardość stali szybkochnących w podwyższonych temperaturach. Dodatek molibdenu do stali kwasoodpornych i nierdzewnych zwiększa ich odporność na korozję. Molibden jest też używany do wyrobu niektórych twardych stopów i stopów specjalnych dla przemysłu chemicznego. Molibden nie został dotychczas sklasyfikowany jako substancja niebezpieczna. W postaci sproszkowanej jest substancją wysoce łatwopalną, w postaci litej nie stanowi zagrożenia, a w postaci pyłu wykazuje słabo drażniące właściwości. Może wywołać: łzawienie, ból i zaczerwienienie oczu, kaszel oraz duszność. Długotrwałe narażenie na duże stężenia molibdenu może prowadzić do wystąpienia: pylicy płuc, niedokrwistości, podwyższenia poziomu kwasu moczowego we krwi, ataków dny moczanowej, niedoczynności tarczycy i uszkodzeń wątroby [36].

Zgodnie z RMG MiŻŚ [25] dopuszczalna wartość molibdenu w ściekach wynosi 1 mg Mo/dm<sup>3</sup>.

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki molibdenu.

**Nikiel (Ni):** CAS# 7440-02-0, jest biało-srebrzystym metalem o lekko złotym zabarwieniu. Należy do grupy metali przejściowych. Ze względu na powolne tempo utleniania niklu w temperaturze pokojowej uważa się, że metal ten jest odporny na korozję. Było to powodem używania go dawniej do platerowania żelaza i mosiądzu używanego do konstrukcji aparatury chemicznej, a także stosowania go w pewnych stopach utrzymujących połysk. Ponad połowa światowej produkcji niklu używana jest do produkcji stali nierdzewnej. Nikiel jest mikroelementem obecnym w centrach aktywnych wielu enzymów. Jego minimalne, dzienne dobowe spożycie wynosi 0,3 mg. U niektórych osób nikiel może powodować stany zapalne oraz wywoływać reakcje alergiczne. Według klasyfikacji Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem (IARC) nikiel i jego związki zaliczono do grupy 1. – czynników szkodliwych, wobec których istnieją wystarczające dowody działania rakotwórczego dla ludzi [37].

Oznaczona toksyczność dla dafnii, EC<sub>50</sub> - *Daphnia magna* (rozwiłitka) - 100 mg/dm<sup>3</sup> - 48 h. Toksyczność dla alg szybkość wzrostu EC<sub>10</sub> - *Scenedesmus capricornutum* (algi słodkowodne) - 100 mg/dm<sup>3</sup> - 72 h. Toksyczność dla bakterii EC<sub>50</sub> *Pseudomonas fluorescens* - 250 mg/dm<sup>3</sup> - 48 h.

Dopuszczalna wartość niklu w ściekach przemysłowych, zgodnie z RMG MiŻŚ [25] wynosi 0,1 mg Ni/dm<sup>3</sup> dla przemysłu ceramicznego i 0,5 mg Ni/dm<sup>3</sup> dla pozostałych. Jest to element fizykochemiczny, dla którego nie dopuszcza się przekroczenia wartości granicznej przy określaniu klasy jakości wód podziemnych w punkcie pomiarowym wg RMG MiŻŚ [20].

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki niklu.

**Ołów (Pb):** CAS# 7439-92-1, należy do grupy metali ciężkich, jest miękki i plastyczny oraz ma względnie niską temperaturę topnienia. Ołów i tlenki ołowiu reagują z kwasami i zasadami, ponadto ma on tendencję do tworzenia wiązań kowalencyjnych. W przemyśle jest stosowany jako składnik wielu stopów. Ołów jest używany do produkcji: płyt akumulatorowych, kabli oraz ekranów zabezpieczających przed promieniowaniem jonizującym.

Ołów i jego związki są silnie trujące i nie odgrywają żadnej potwierdzonej funkcji w biologii. Zatrucie ołowiem powoduje uszkodzenie: układu nerwowego i krwiotwórczego, krążenia i nerek. Kumuluje się głównie w kościach. Może działać szkodliwie na dziecko

w łonie matki i na rozrodczość [38]. Ze względu na zagrożenie dla zdrowia ludzi, ołów został sklasyfikowany jako substancja: działająca szkodliwie na rozrodczość (Kategoria 1A), wykazująca toksyczność ostrą przy wdychaniu i drogą pokarmową (Kategoria 4), działająca toksycznie na narządy docelowe przy narażeniu powtarzanym – centralny układ nerwowy, krew, układ odpornościowy, nerki (Kategoria 2), stwarzająca ostre i przewlekłe zagrożenie dla środowiska wodnego (Kategoria 1) (Dyr. 32008R1272).

Toksyczność ostra pokarmowa dla ludzi 500,1 mg/kg. Toksyczność ostra przez drogi oddechowe dla ludzi 1,6 mg/dm<sup>3</sup>; pył/mgła.

Zgodnie z RMG MiZŚ [25] dopuszczalna wartość ołowiu w ściekach wynosi 0,1 mg Pb/dm<sup>3</sup> dla przemysłu ciepłowniczego oraz 0,5 mg Pb/dm<sup>3</sup> dla pozostałych ścieków przemysłowych. Nie dopuszcza się przekroczenia wartości granicznej przy określaniu klasy jakości wód podziemnych w punkcie pomiarowym, wg RMG MiZŚ [20].

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki ołowiu.

**Potas (K):** CAS# 7440-09-7, pierwiastek z grupy metali alkalicznych. Charakteryzuje się lekkością i miękkością oraz jest bardzo aktywny. W kontakcie z wodą i kwasami zapala się oraz często wybuch. Reaguje z alkoholami, wypierając z nich wodór. Nie występuje w stanie wolnym, a głównie w postaci glinokrzemianów.

W postaci metalicznej otrzymywany jest poprzez elektrolizę stopionych wodorotlenków lub stopionych bezwodnych soli (najczęściej chlorków); w wyniku wyprężenia węgliku wapnia z fluorkiem potasowym oraz działania sodem na ciekły KCl lub KOH. Ponadto ciekły potas znalazł zastosowanie w syntezach organicznych jako reduktor.

Potas jest makroelementem niezbędnym do życia dla wszystkich organizmów żywych. Zawarty w glebie jest pobierany przez rośliny, dla których jest niezbędny do prawidłowego rozwoju. W organizmie człowieka w formie związków chemicznych występuje ok. 150 g potasu. Znacząco wpływa na układ nerwowy oraz działanie mięśnia sercowego.

Zgodnie z Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 (Dyr. 32008R1272) klasyfikowany jest jako substancje i mieszaniny, które w zetknięciu z wodą uwalniają gazy łatwopalne (Kategoria 1), oraz o działaniu żrącym na skórę (Kategoria 1B).

Materiał działa skrajnie niszcząco na tkankę błon śluzowych i górnych dróg oddechowych, oczy i skórę. Powoduje: skurcz, zapalenie i obrzęk krtani; skurcz, zapalenie i obrzęk oskrzeli; zapalenie płuc, obrzęk płuc, odczucie pieczenia, kaszel, sapanie, zapalenie krtani, skrócenie oddechu, ból głowy, mdłości.

Ta substancja nie zawiera składników uważanych albo za trwałe, podlegające bioakumulacji i toksyczne (PBT), albo bardzo trwałe i podlegające bardzo silnej bioakumulacji na poziomie 0,1% lub powyżej.

Zgodnie z RMGMiŻŚ [25] dopuszczalna wartość potasu w ściekach wynosi 80 mg K/dm<sup>3</sup>.

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki potasu.

**Rtęć (Hg):** CAS# 7439-97-6, jest metalem z grupy metali przejściowych. W temperaturze pokojowej występuje w stanie ciekłym. W przyrodzie głównie w postaci siarczku rtęci (cynober - HgS) oraz jako rtęć rodzima lub krystaliczny amalgamat srebra.

Rtęć stosowana jest baterii alkalicznych, lamp fluorescencyjnych, lamp rtęciowych w przemyśle chloroalkalicznym (elektrolityczne otrzymywanie chloru i wodorotlenku sodowego) oraz chemicznym (produkcja farb, katalizator w procesach chemicznych). Rtęć jest stosowana także w urządzeniach kontrolno-pomiarowych (termometry, zawory ciśnieniowe, przepływomierze), w preparatach dentystycznych (amalgamaty) oraz w niewielkich ilościach w laboratoriach.

Rtęć głównie w formie par, a także w fazie ciekłej i w rozpuszczonych związkach jest trująca. Wchłania się poprzez drogi oddechowe. W załączniku do Rozporządzenia Wspólnoty Europejskiej (Dyr. 32008R1272) została sklasyfikowana jako toksyczna i niebezpieczna dla środowiska: toksyczność ostra (po narażeniu inhalacyjnym- wdychanie grozi śmiercią), wykazuje szkodliwe działanie na rozrodczość, działanie toksyczne na narządy docelowe – przy powtarzanym narażeniu, charakterystyczna jest toksyczność przewlekła i ostra dla środowiska wodnego.

Związki rtęci mają działanie cytotoksyczne i protoplazmotoksyczne. Objawy zatrucia: zatrucie ostre: zanieczyszczenie oczu wywołuje ciężkie zmiany chorobowe. Spożycie i wdychanie pyłów uszkadza błony śluzowe przewodu pokarmowego i dróg oddechowych (smak metaliczny, mdłości, wymioty, ból brzucha, biegunka krwawa, oparzenia jelit, obrzęk głośni, zachłystowe zapalenie płuc); spadek ciśnienia krwi, arytmia serca, zapaść naczyniowa lub sercowa, i niedomoga nerek; zatrucie chroniczne: zapalenie jamy ustnej z utratą zębów i obwódka rtęciową. Główne objawy przejawiają się w układzie nerwowym ośrodkowym (m.in. upośledzenie mowy, wzroku, słuchu i wrażliwości, utrata pamięci, pobudliwość, omamy, majaczenie).

Podczas badań stwierdzono dawkę letalną LC<sub>50</sub> (szczur) 4h na poziomie 0,0133 - 0,0135 mg/dm<sup>3</sup> oparów. Toksyczność dla ryb próba półstatyczna LC50 Cyprinus carpio (karaś): 0,16 - 0,77 mg/dm<sup>3</sup> - 96 h.

Rtęć wg RMGMiŻŚ [25] wykazana została jako substancja szczególnie szkodliwa dla środowiska wodnego, a jej najwyższa dopuszczalna zawartość średnio dobową w ściekach wynosi od 0,06 do 0,2 mg Hg/dm<sup>3</sup>; średnia miesięczna od 0,03 do 0,05 mg Hg/dm<sup>3</sup> w zależności od rodzaju prowadzonej działalności.

Zgodnie z RMGMiŻŚ [25] najwyższa dopuszczalna dobową wartość rtęci w ściekach przemysłowych wynosi 0,06 mg Hg/dm<sup>3</sup>. Jest to element fizykochemiczny, dla którego nie dopuszcza się przekroczenia wartości granicznej przy określaniu klasy jakości wód podziemnych w punkcie pomiarowym wg RMGMiŻŚ [20].

*W Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki rtęci.

**Siarka (S):** CAS# 7704-34-9; Siarka (S, łac. sulphur) – pierwiastek chemiczny o liczbie atomowej 16, niemetal z bloku p w układzie okresowym. Jest rozpuszczalna w dwusiarczku węgla, słabo rozpuszcza się w etanolu, benzenie i eterze dietylowym. Jej rozpuszczalność w wodzie jest minimalna – 5 µg/kg (25 °C). W zwykłej temperaturze jest mało aktywna. Bardzo łatwo łączy się tylko z fluorem, trudniej z chlorem. Z innymi pierwiastkami, jak np. z wodorem, łączy się dopiero w podwyższonej temperaturze. Z metalami tworzy po ogrzaniu siarczki, przy czym reakcje te są silnie egzotermiczne, w konsekwencji zapoczątkowana reakcja syntezy przebiega dalej samorzutnie nieraz z rozżarzeniem mieszaniny. Na powietrzu, po inicjacji zapłonu, spala się samorzutnie niebieskim płomieniem do dwutlenku siarki (SO<sub>2</sub>). Dalsze utlenienie, do trójtlenku siarki, zachodzi wydajnie dopiero wobec katalizatora, np. pięcioletni wanadu.

Ważniejsze związki siarki to kwas siarkowy, kwas siarkawy, siarkowodór oraz ich sole (odpowiednio siarczany i siarczyny, siarczki), dwutlenek siarki i tritlenek siarki. Znane są również: tlenek siarki(I) S<sub>2</sub>O, tlenek siarki(II) SO i nadtlenuk siarki SO<sub>4</sub>.

Siarka jest coraz częściej używana jako składnik nawozów mineralnych. Najważniejszą postacią siarki na nawozy sztuczne jest siarczan wapnia. Pierwiastkowa siarka jest hydrofobowa, stąd też nie może być bezpośrednio wykorzystywana przez rośliny. Bakterie glebowe przekształcają siarkę w rozpuszczalne pochodne. Siarka również poprawia efektywność wykorzystania innych podstawowych składników odżywczych, zwłaszcza azotu i fosforu.

Siarka jest niezbędna do życia. Wchodzi w skład dwóch aminokwasów kodowanych – metioniny i cysteiny oraz wielu innych biologicznie ważnych związków np. witamin. Siarka pierwiastkowa w postaci pyłu działa drażniąco na błony śluzowe oczu i górnych dróg oddechowych. Nie powoduje ona silnych zatruc. Wiele związków siarki jest toksycznych. [2].  
Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Drażniące na skórę (Kategoria 2), H315

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra:

LD50 Doustnie - Szczur - samce i samice - > 2.000 mg/kg

LC50 Wdychanie - Szczur - samce i samice - 4 h - > 5,43 mg/l - pył/mgła

Działanie żrące/drażniące na skórę

Skóra - Królik

Wynik: Działanie drażniące na skórę

Informacje ekologiczne - Toksyczność

Brak dostępnych danych

*W Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki siarki.

**Stront** (Sr): CAS# 7440-24-06, metal z grupy berylowców. Czysty stront reaguje wybuchowo z wodą i może zapalić się na powietrzu. Stront tworzy tlenki, wodorotlenki, fluorki oraz inne sole kwasów nieorganicznych i organicznych. Jest podobny do wapnia i w podobny sposób może być wbudowywany w strukturę kości. Łatwo się wchłania i trwale wbudowuje w organizm, z tego powodu niebezpieczne są jego izotopy radioaktywne, mogące być przyczyną wzrostu ryzyka zachorowania na nowotwory kości i białaczkę. Poziom kontroli RSL przewiduje 12 mg/dm<sup>3</sup> stabilnego strontu.

Stront w czystej postaci jest stosowany jako dodatek do niektórych gatunków szkła. Ponieważ barwi płomień intensywnym karminowo-czerwonym kolorem, jego sole są dodawane do ogni sztucznych i rakiet sygnałowych. [2].

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Substancje i mieszaniny, które w zetknięciu z wodą uwalniają gazy łatwopalne (Kategoria 1),  
H260

Drażniące na skórę (Kategoria 2), H315

Informacje ekologiczne – Toksyczność:

Toksyczność dla ryb (Toksyczność chroniczna):

LC50 - Oncorhynchus mykiss (pstrąg tęczowy) - 0,17 - 15,61 mg/l -28 d

*W Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki siarki.

**Sód (Na):** CAS# 7440-23-5, jest srebrzystym, miękkim, bardzo lekkim, kowalnym metalem. Można kroić go nożem i wyciskać w prostych prasach uzyskując drut. Występuje w wielu minerałach, takich jak: skaleń, sodalit czy sól kamienna. Wykorzystywany powszechnie w wielu gałęziach przemysłowych.

Jony sodu są głównym kationem zewnątrzkomórkowym i są konieczne do utrzymania potencjału czynnościowego błon komórkowych. Sód odgrywa pewną rolę w patogenezie nadciśnienia i niewydolności krążenia. Sód bierze udział w przewodzeniu przez neurony impulsów nerwowych, wpływa na ciśnienie osmotyczne płynów ustrojowych, a także podwyższa stopień uwodnienia koloidów komórkowych. [2]

Pobieranie wraz z dietą zbyt dużej ilości soli (NaCl) prowadzi do licznych zaburzeń metabolicznych, między innymi osłabienia aktywności syntetazy NO i zmniejszenia wrażliwości tkanek na insulinę [51].

Niedobór u roślin i człowieka powoduje zanik różnicy potencjałów (napięcia elektrycznego) i utratę pobudliwości komórek.

W reakcji z wodą sód działa skrajnie niszcząco na tkankę błon śluzowych i górnych dróg oddechowych, oczy i skórę. Po przedostaniu się do dróg oddechowych daje odczucie pieczenia, powoduje kaszel, sapanie, zapalenie krtani, skrócenie oddechu, skurcz, zapalenie i obrzęk krtani, skurcz, zapalenie i obrzęk oskrzeli, zapalenie płuc, obrzęk płuc. Wciągnięcie do płuc może powodować lipidowe zapalenie płuc. W efekcie spożycia mogą wystąpić objawy obejmujące: działanie przeczyszczające, zaburzenie przewodu pokarmowego. Zgodnie z obecną wiedzą, właściwości chemiczne, fizyczne i toksykologiczne nie zostały dokładnie zbadane

Ta substancja nie zawiera składników uważanych albo za trwałe, podlegające bioakumulacji i toksyczne (PBT), albo bardzo trwałe i podlegające bardzo silnej bioakumulacji na poziomie 0,1% lub powyżej.

Zgodnie z RMG MiŻŚ [25] najwyższa dopuszczalna wartość sodu w ściekach przemysłowych wynosi 800 mg Na/dm<sup>3</sup>.

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki sodu.

**Tytan (Ti):** CAS# 7440-32-6; Tytan (Ti, łac. titanium) – pierwiastek chemiczny z grupy metali przejściowych w układzie okresowym o liczbie atomowej 22.

Lekki metal o szarawym kolorze. Ma wysoką wytrzymałość mechaniczną, jest odporny na korozję (w tym również wody morskiej i chloru). Tytan jest dodawany do żelaza, aluminium, wanadu, molibdenu i innych. Stopy tytanu są wykorzystywane w przemyśle



lotniczym (silniki odrzutowe), militarnym, procesach metalurgicznych, motoryzacyjnym, medycznym (protezy dentystyczne, ortopedyczne klamry), sportów ekstremalnych i innych. Występuje w skorupie ziemskiej w postaci minerałów: ilmenitu, rutylu i tytanitu. Jego najbardziej rozpowszechniony związek – dwutlenek tytanu znajduje zastosowanie w produkcji białych pigmentów. Inne związki zawierające tytan to czterochlorek tytanu używany do zasłon dymnych oraz jako katalizator i trójchlorek tytanu, który znajduje zastosowanie jako katalizator w produkcji polipropylenu.

Dwie najbardziej użyteczne własności tytanu to jego odporność na korozję oraz najwyższy stosunek wytrzymałości mechanicznej do masy. Znane są dwie odmiany alotropowe pierwiastka. Ma pięć trwałych izotopów o masach atomowych od 46 do 50[10]. Właściwości fizykochemiczne tytanu są podobne do cyrkonu.

Tytan jest nietoksyczny nawet w dużych dawkach i nie ma żadnego wpływu na organizm ludzki. Dwutlenek tytanu, który jest często stosowany w przemyśle żywnościowym, kosmetycznym i farmaceutycznym, jest toksyczny, szczególnie gdy występuje w postaci nanocząstek. Tytan pod postacią proszku lub wiórów może ulec zapaleniu, a rozpylony w powietrzu grozi wybuchem. Większość soli tytanu jest nieszkodliwa, ale jego związki z chlorem, takie jak:  $TiCl_2$ ,  $TiCl_3$  i  $TiCl_4$  są niebezpieczne. Dwuchlorek pod postacią czarnych kryształów ulega samozapaleniu, natomiast czterochlorek jest lotnym, dymiącym płynem. Wszystkie chlorki tytanu są żrące.

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Substancje stałe łatwopalne (Kategoria 1), H228

Informacje toksykologiczne i ekologiczne – brak dostępnych danych.

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki tytanu.

**Wanad (V):** CAS# 7440-62-2, jest lśniącem, srebrzystym metalem, dużej gęstości i słabych własnościach mechanicznych. W stanie czystym jest kowalny i ciągliwy. Staje się kruchy w temp. powyżej 300 °C. Stosowany jest jako katalizator w przemysłowej chemii organicznej. Powszechnie wykorzystywany jest przemyśle metalurgicznym szklarski, ceramiczny, farbiarskim i fotograficznym oraz energetyce jądrowej.

Wanad w atmosferze pochodzi w 2/3 ze źródeł antropogenicznych w pozostałej części naturalnych jako składnik pyłu kontynentalnego, aerozoli morskich i emisji wulkanicznych. Głównym źródłem wanadu w wodach powierzchniowych są odpady komunalne. Przypuszczalnie jest on niezbędnym mikroelementem. Ocenia się, że dobowe spożycie

wanadu wynosi 10–60 mikrogramów, a zalecane dzienne spożycie 10 mikrogramów. Nie stwierdza się niedoborów wanadu u prawidłowo odżywiających się osób.[2]

Wanad wchodzi w skład organizmów żywych, biorąc udział w wielu procesach biochemicznych, ważnych dla prawidłowego funkcjonowania organizmów, w stężeniach większych jednak może wywoływać zatrucia ostre i przewlekłe, uszkadzając struktury biologiczne i rozregulowując układy biochemiczne. [53]

Mechanizm toksycznego działania wanadu nie został ostatecznie wyjaśniony, wiadomo jednak, że wynika on między innymi z faktu posiadania przez niego właściwości hamowania wielu układów enzymatycznych. Głównymi układami „krytycznymi” wanadu są: układ oddechowy, moczowy i krwiotwórczy. Sole wanadu mogą być również genotoksyczne oraz oddziaływać szkodliwie na różnych etapach rozrodu i rozwoju. Prowadzone są liczne badania nad wykorzystaniem wanadu w leczeniu niektórych chorób m.in. cukrzycy. Ostatnio spotyka się doniesienia o potencjalnym działaniu antynowotworowym czy antykoncepcyjnym związków wanadu.[53]

Ta substancja nie zawiera składników uważanych albo za trwałe, podlegające bioakumulacji i toksyczne (PBT), albo bardzo trwałe i podlegające bardzo silnej bioakumulacji na poziomie 0,1% lub powyżej.

Zgodnie z RMG MiŻŚ [25] najwyższa dopuszczalna wartość wanadu w ściekach przemysłowych wynosi 2 mg V/dm<sup>3</sup>.

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki wanadu.

**Wapń (Ca):** CAS# 7440-70-2, to srebrzystobiały metal o małej gęstości. Na powietrzu szybko pokrywa się warstwą tlenku CaO, musi więc być przechowywany bez jego dostępu. Wapń szeroko wykorzystywany jest m.in. w przemyśle metalurgicznym, chemicznym czy budownictwie.

Całkowita ilość wapnia w organizmie dorosłego człowieka wynosi ok. 1200 g, co odpowiada 1,5% masy ciała. Z puli tej prawie 99 % występuje w kościach w postaci związanej jako apatyty, pozostała część zaś jest obecna w postaci zjonizowanej w płynie śródkomórkowym oraz pozakomórkowym.

Wapń pełni w organizmie człowieka szereg funkcji. Najważniejsze z nich to:

- funkcja budulcowa-głównie w odniesieniu do kości i zębów, ponadto naczyń krwionośnych, paznokci oraz włosów;
- udział w regulacji hormonalnej - aktywacja i sekrecja hormonów oraz neurotransmiterów;

- funkcja motoryczna - regulacja skurczu mięśni gładkich oraz szkieletowych, a także poprzecznie prążkowanych;
- udział w przewodzeniu neuronalnym za pośrednictwem kanałów jonowych oraz enzymów zależnych od stężenia jonów wapnia;
- udział w zachowaniu homeostazy - regulacja procesów zapalnych, utrzymanie odpowiedniej przepuszczalności błon komórkowych, prawidłowego procesu krzepnięcia krwi. [54]

Całkowite wchłanianie wapnia jest zależne od dwóch procesów: aktywnego transportu w który zaangażowane jest białko CaBP oraz dyfuzji biernej poprzez ścianę jelita. Wydajność absorpcji wapnia (wyrażana jako procentowa część wapnia dostarczonego wraz z dietą, która uległa wchłonięciu) zależy od obecności w przewodzie pokarmowym innych składników pokarmowych, poziomów wapnia i witaminy D w organizmie oraz formy w jakiej wapń został podany. Na absorpcję wapnia mają też wpływ różne stany fizjologiczne, takie jak wiek, ciąża i laktacja. Większość wapnia zawartego w pożywieniu występuje w postaci soli lub kompleksów z innymi składnikami pokarmowymi. Związki te muszą ulec dysocjacji, gdyż wapń ulega wchłanianiu tylko w postaci kationu.[54]

Objawy nadmiaru wapnia (hiperkalcemia) m. in. zaparcia, nudności, brak apetytu. Może to prowadzić do powstawania kamieni nerkowych oraz obniżyć wchłanianie cynku i żelaza. Mechanizmy homeostatyczne starają się przywrócić prawidłowy poziom wapnia w surowicy krwi przesuując go z puli rezerwowej, a jeśli to nie wystarcza lub magazyny ulegają wyczerpaniu – z kośćca.[2]

Czysty wapń działa skrajnie niszcząco na tkankę błon śluzowych i górnych dróg oddechowych, oczy i skórę. Po przedostaniu się do dróg oddechowych powoduje kaszel, skrócenie oddechu, ból głowy, mdłości. Zgodnie z obecną wiedzą, właściwości chemiczne, fizyczne i toksykologiczne nie zostały dokładnie zbadane.

Ta substancja nie zawiera składników uważanych albo za trwałe, podlegające bioakumulacji i toksyczne (PBT), albo bardzo trwałe i podlegające bardzo silnej bioakumulacji na poziomie 0,1% lub powyżej.

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki wapnia.

**Żelazo (Fe):** CAS# 7439-89-6, jest lśnącym, srebrzystym, dość twardym i stosunkowo trudnotopliwym metalem, o dużej gęstości. Ulega pasywacji. Z uwagi na szereg korzystnych właściwości, a także dostatek złóż rudy żelaza na świecie, różne stale oraz stopy żelaza

utworzone z innymi metalami (stalami stopowymi) są najbardziej powszechnymi metalami przemysłowymi.

Występuje powszechnie w utworach geologicznych w postaci tlenków, węglanów i siarczków, z których z łatwością przenika do wód podziemnych, osiągając w nich niekiedy znaczne wartości stężeń, w skrajnych przypadkach do kilkudziesięciu mg/l. Proces ten uwarunkowany jest składem chemicznym i strukturą utworów geologicznych, z których żelazo jest uwalniane w wyniku hydrolizy i działania rozpuszczonego w wodzie dwutlenku węgla. Występowaniu wysokich stężeń żelaza sprzyja niska wartość pH wody oraz wysoka zawartość substancji organicznych. Obserwuje się je w strefach kwaśnych wód w utworach czwartorzędowych, jak również w wodach torfowiskowych i bagiennych, w których żelazo występuje w formie soli kwasów humusowych.[55]

Odmienne od wielu zanieczyszczeń wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, żelazo jest mikroelementem niezbędnym dla organizmu człowieka, warunkującym prawidłowy przebieg licznych reakcji metabolicznych. Decydują o tym specyficzne właściwości chemiczne żelaza i wspomniana zdolność występowania na dwóch stopniach utlenienia –  $Fe^{2+}$  i  $Fe^{3+}$ , która sprawia, że może ono pełnić funkcję zarówno akceptora, jak i donora elektronów. Jony żelaza w organizmie działają jako kofaktory w reakcjach enzymatycznych, w których dokonuje się przenoszenie elektronów. Wchodzą w skład hemoprotein – białek zawierających cząsteczkę hemu, uczestniczących w procesach przenoszenia tlenu (hemoglobina, mioglobina), oddychania komórkowego – transportu elektronów w łańcuchu oddechowym w mitochondriach (cytochromy, oksydaza cytochromowa) oraz w redukcji nadtlenków w celu ochrony struktur komórkowych przed uszkodzeniem (peroksydazy, katalazy). Biorą ponadto udział w licznych procesach metabolicznych, do których należą między innymi: synteza i katabolizm hormonów, synteza DNA, wytwarzanie limfokin i aktywacja limfocytów T, reakcje fagocytozy, synteza włókien kolagenowych, fosforylacja oksydacyjna i synteza związków bogatoenergetycznych, regulacja różnicowania i proliferacji komórek, generowanie aktywnych form tlenu (wolnych rodników tlenowych) i indukcja toksycznego dla komórek stresu oksydacyjnego, metabolizm ksenobiotyków, metabolizm lipidów, synteza neuroprzekaźników – dopaminy, serotoniny, noradrenaliny, budowa osłonki mielinowej włókien nerwowych.[55]

Przedawkowanie związków żelaza może mieć działanie żrące na błony śluzowe żołądka i jelit i pociągać za sobą martwicę, przedziurawienie i tworzenie zwężeń. Przed wystąpieniem objawów, które mogą obejmować ból nadbrzuszny, biegunkę, wymioty, mdłości i wymioty krwawe, może upłynąć kilka godzin. Po pozornym wyzdrowieniu osoba może doświadczać

kwasy metabolicznej, drgawek i śpiączki po upływie godzin lub dni. Mogą rozwinąć się dalsze powikłania prowadząc do ostrej martwicy wątroby, która może spowodować śmierć wskutek śpiączki wątrobowej., Długotrwałe narażenie drogą oddechową na działanie żelaza (dym lub pył tlenku) może spowodować żelazicę. Żelazicę uważa się za łagodną pylicę płuc, normalnie nie powodującą znacznego upośledzenia fizjologicznego. Żelazicę można obserwować na zdjęciach rentgenowskich, przy czym płuca mają cętkowany wygląd., Zgodnie z obecną wiedzą, właściwości chemiczne, fizyczne i toksykologiczne nie zostały dokładnie zbadane.

Ta substancja nie zawiera składników uważanych albo za trwałe, podlegające bioakumulacji i toksyczne (PBT), albo bardzo trwałe i podlegające bardzo silnej bioakumulacji na poziomie 0,1% lub powyżej.

Ryzyko ostrych działań toksycznych dla ludzi jest umiarkowane, gdy przyjęta dawka żelaza mieści się w przedziale 20-60 mg/kg masy ciała. Uważa się je za niewielkie i zwykle niewymagające interwencji, gdy dawka ta nie przekracza 20 mg/kg masy ciała.

Stwierdzona toksyczność ostra LC<sub>50</sub> (szczur) na poziomie 30 g/kg objawia się spadkiem wagi lub zmniejszonym przyrostem wagi.

Zgodnie z RMGMiŻŚ [25] najwyższa dopuszczalna wartość żelaza w ściekach przemysłowych wynosi 10 mg Fe/dm<sup>3</sup>.

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki żelaza.

### **M. Węglowodory ropopochodne**

Mianem węglowodorów ropopochodnych określa się węglowodory C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub> i w tym zakresie są one oznaczane w próbkach środowiskowych. W wodzie mogą występować w postaci rozpuszczonej, emulsji lub zawiesiny. Rozpuszczalność tych związków w wodzie jest bardzo mała, ale wzrasta wraz ze stężeniem i obecnością rozpuszczalników czy substancji powierzchniowo czynnych. Większe znaczenie w zanieczyszczeniu wód mają emulsje, których trwałość zależy od składu wód. Głównie jednak węglowodory ropopochodne występują w wodzie w formie cienkiej warstwy unoszącej się na powierzchni. Negatywną cechą tej warstwy jest między innymi uniemożliwienie przenikania tlenu z atmosfery do wody. Związki te podlegają różnym procesom fizycznym i biochemicznym. Ich biodegradacja jest jednak bardzo powolna [66]. Sumę węglowodorów ropopochodnych jako sumę benzyn i olejów mineralnych określa dla przykładowych rodzajów olejów występujących na rynku, opisuje *Tabela nr 6*. [67].

Tabela nr 6. Zawartość węglowodorów w różnych rodzajach olejów [67]

Lp.	Rodzaj oleju	Suma węglowodorów ropopochodnych jako suma benzyn i olejów mineralnych mg/cm <sup>3</sup>		Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne WWA mg/cm <sup>3</sup>									
		benzyna C6-C12	oleje mineralne C13-C40	Naftalen	Fenantren	Antracen	Fluorantren	Chryzen	Benzo(a)antraceni	Benzo(a)piren	Benzo(a)fluorantren	Benzo(g,h,i)perylen	Suma
1	smarowy świeży mineralny do silników samochodów osobowych	–	725	<0,2	0,3	<0,2	<0,2	<0,2	0,7	0,9	2,6	1,5	6,8
2	smarowy zużyty do silników samochodów osobowych	–	705	0,2	1,1	0,5	0,5	12,2	0,8	39,9	18,4	4,0	77,6
3	smarowy świeży mineralny do silników samochodów powyżej 3 ton	–	850	<0,2	0,7	0,2	0,2	<0,2	0,8	6,5	<0,2	4,7	13,5
4	smarowy zużyty do silników samochodów powyżej 3 ton	–	705	0,2	1,2	0,8	0,6	10,1	1,3	49,1	19,1	1,4	83,8
5	smarowy świeży syntetyczny	–	815	<0,2	0,8	0,3	0,5	<0,2	<0,2	19,3	9,3	3,6	34,4
6	napędowy nr 1	170	725	12,7	2,3	1,7	9,0	6,0	0,2	1,4	1,4	0,3	35,0
7	napędowy nr 2	160	640	12,1	2,0	2,2	7,1	10,2	0,8	2,7	1,9	0,9	39,9
8	transformatorowy świeży	–	870	<0,2	2,0	0,8	<0,2	<0,2	0,9	3,4	2,4	0,8	10,9
9	transformatorowy przepracowany	–	835	0,5	3,6	2,5	0,3	1,1	2,2	2,6	2,0	1,2	16,0

**Węglowodory C6-C35 – frakcja i C12-C35 – frakcja (suma):** Przykładem tej grupy może być Olej napędowy CAS# 68334-30-5; Olej napędowy jest mieszaniną węglowodorów parafinowych, naftenowych i aromatycznych, wydzielonych z ropy naftowej w procesach destylacyjnych. Destylaty oleju napędowego mają temperatury wrzenia znacznie wyższe (180-350 °C) niż destylaty, z których produkuje się benzynę. Z uwagi na dużą zawartość siarki w tych destylatach, konieczne jest jej usuwanie poprzez obróbkę wodorową w procesach katalitycznych (hydrorafinacja).

Oleje napędowe to również produkty otrzymywane z frakcji pozostałych po destylacji, ale w tym wypadku konieczne są katalityczne procesy rozkładowe (kraking katalityczny, hydrokraking). Skład i wzajemne proporcje węglowodorów zawartych w olejach napędowych są różne w zależności od charakteru przerabianej ropy oraz od procesów technologicznych zastosowanych przy ich produkcji.

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Flam Liq. 3, H226 Łatwopalna ciecz i pary.

Toksyczność ostra – wdychanie: Acute Tox. 4 (H332 Działa szkodliwie w następstwie wdychania).

Działanie żrące/drażniące na skórę: Skin Irrit. 2 (H315 Działa drażniąco na skórę).

Zagrożenie spowodowane aspiracją: Asp. Tox. 1 (H304 Połknięcie i dostanie się przez drogi oddechowe może grozić śmiercią).

Rakotwórczość: Carc. 2 (H351 Podejrzewa się, że powoduje raka).

Działanie toksyczne na narządy docelowe – powtarzane narażenie STOT wielokr. naraż.: STOT RE 2 (H373 Może spowodować uszkodzenie narządów (krew, grasica, wątroba) w następstwie długotrwałego lub powtarzanego narażenia).

Informacje toksykologiczne – Toksyczność ostra:

LD50: >2000 mg/kg (doustnie, szczur)

LC50: 4100 mg/m<sup>3</sup> (inhalacyjnie, szczur, 4h)

LD50: >5000 mg/kg (skóra, królik)

Działa szkodliwie w następstwie wdychania.

Informacje ekologiczne – toksyczność:

EL50: 68 mg/l - badanie toksyczności ostrej na bezkręgowcach słodkowodnych; *Daphnia magna*, 48h.

NOEL: 0.2 mg/l - badanie toksyczności przewlekłej na bezkręgowcach; *Daphnia magna*, 21 dni.

EL50: 22 mg/l - badanie toksyczności ostrej dla glonów słodkowodnych; *Pseudokirchinella subcapitata*, 72h.

LL50: 21 mg/l - badanie toksyczności ostrej na rybach słodkowodnych; *Oncorhynchus mykiss*, 96h.

NOEL: 0.083 mg/l - badanie toksyczności przewlekłej na rybach; *Oncorhynchus mykiss*, 14 dni.

*W Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki olej napędowy.

**C10-C40 frakcja:** przykładem może być olej parafinowy: CAS# 8012-95-1; mieszanina stałych alkanów, zawierających od 16 do 48[1] atomów węgla w cząsteczce, wydzielana między innymi z ciężkich frakcji ropy naftowej o temperaturze wrzenia ponad 350 °C lub z frakcji smół wytlewnych z węgla brunatnego. Zależnie od stopnia rafinacji, parafina jest barwy od jasnożółtej do białej. Ma postać krystalicznego wosku (tłusta w dotyku), nierozpuszczalnego w wodzie i etanolu, lecz rozpuszczalnego w wielu innych rozpuszczalnikach organicznych (na przykład w terpentynie, eterze). Jest odporna na działanie kwasów i zasad [2]. Parafinę uzyskuje się z gaczu parafinowego lub syntetycznie. W zależności od składu wyróżnia się następujące rodzaje parafiny (klasyfikacja przykładowa):

- parafina ciekła (inaczej olej parafinowy) – bezbarwna i bezwonna
- parafina miękka (temperatura topnienia 45–50 °C)
- parafina twarda (temperatura topnienia ok. 60 °C)

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Zagrożenie spowodowane aspiracją (Kategoria 1), H304 Połknięcie i dostanie się przez drogi oddechowe może grozić śmiercią.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych: Toksyczność ostra

LD50 Doustnie - Szczur - > 5.000 mg/kg

LC0 Wdychanie - Szczur - 4 h - 200 mg/m<sup>3</sup>

LD50 Skórnice - Królik - > 2.000 mg/kg

Informacje ekologiczne - Toksyczność

Toksyczność dla ryb LC50 - *Oncorhynchus mykiss* (pstrąg tęczowy) - > 100 mg/l - 96 h

W **Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki olej parafinowy.

#### **N. Związki perfluorowane.**

Związki perfluorowane są pochodnymi węglowodorów, w których wszystkie bądź część atomów wodoru zostały zastąpione atomami fluoru. Ze względu na ich właściwości, są one powszechnie wykorzystywane w różnych gałęziach przemysłu. Związki perfluorowane znalazły się w centrum zainteresowania z powodu licznych doniesień na temat ich toksyczności i niekorzystnego wpływu na zdrowie człowieka, jak również wielu sprzecznych doniesień na temat ich kancerogenności. Znajdują się one w wielu powszechnie stosowanych produktach codziennego użytku, między innymi w takich handlowych produktach jak Gore-Tex®, Teflon®, Stainmaster®. Najbardziej prawdopodobnymi sposobami przedostawania się związków perfluorowanych do organizmu człowieka jest droga pokarmowa, inhalacyjna i w mniejszym stopniu kontakt ze skórą. Perfluorooktanosulfonian (PFOS) został wpisany na listę Trwałych Zanieczyszczeń Organicznych (TZO).[68]

**Kwas perfluoropentanowy (PFPeA):** CAS# 2706-90-3; Kwas perfluoropentanowy, to kwas pentanowy (walerianowy) w którym części wodoru zostały zastąpione atomami fluoru. Kwas walerianowy charakteryzuje się specyficznym zapachem, przez jednych odbieranym jako przykry, przez innych jako słodki i miodowy.

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Poważne uszkodzenie oczu (Kategoria 1), H318

Szkodliwe działanie na rozrodczość (Kategoria 2), H361d

Zwroty określające rodzaj zagrożenia:



H318 Powoduje poważne uszkodzenie oczu.

H361d Podejrzewa się, że działa szkodliwie na dziecko w łonie matki

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra:

Oszacowana toksyczność ostra Doustnie - 2.501 mg/kg

Informacje ekologiczne – Toksyczność:

Brak dostępnych danych

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki kwas perfluoropentanowy.

**Kwas perfluorohexanowy (PFHxA)** CAS# 307-24-4 ; kwas perfluorohexanowy lub inaczej kwas undekafluoroheksanowy, to kwas hexanowy, należący do nienasyconych średniołańcuchowych kwasów tłuszczowych pochodzących z heksanu o nieprzyjemnym zapachu, w którym części wodoru zostały zastąpione atomami fluoru.

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008:

Działanie żrące na skórę (Podkategoria 1B), H314

Poważne uszkodzenie oczu (Kategoria 1), H318

Zwrot określający rodzaj zagrożenia:

H314 Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra:

Brak dostępnych danych

Informacje ekologiczne – Toksyczność:

Brak dostępnych danych

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki kwas undekafluoroheksanowy.

**Kwas perfluorooktanowy (PFOA):** CAS# 335-67-1; Kwas perfluorooktanowy (PFOA); perfluorooktanian sprzężonej zasady; znany również potocznie jako C8 ze względu na swoją 8-węglową strukturę łańcucha) to perfluorowany kwas karboksylowy produkowany i stosowany na całym świecie jako przemysłowy środek powierzchniowo czynny w procesach chemicznych oraz jako surowiec materiałowy. PFOA jest uważany za środek powierzchniowo czynny, czyli fluorosurfaktant [2]. PFOA i PFOS są niezwykle trwałe w środowisku i odporne na typowe procesy degradacji środowiska. Są one szeroko rozpowszechnione na wyższych poziomach troficznych i można je znaleźć w glebie, powietrzu i wodach gruntowych Toksyczność, mobilność i potencjał bioakumulacji PFOS i PFOA stwarzają potencjalne niekorzystne skutki dla środowiska i zdrowia ludzkiego. [2]

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008:

Toksyczność ostra, Doustnie (Kategoria 4), H302

Toksyczność ostra, Wdychanie (Kategoria 4), H332

Działanie żrące na skórę (Podkategoria 1C), H314

Poważne uszkodzenie oczu (Kategoria 1), H318

Rakotwórczość (Kategoria 2), H351

Szkodliwe działanie na rozrodczość (Kategoria 1B), H360D

Działanie na laktację, H362

Działanie toksyczne na narządy docelowe - powtarzane narażenie (Kategoria 1), Wątroba, H372

Zwroty określające rodzaj zagrożenia:

H302 + H332 Działa szkodliwie po połknięciu lub w następstwie wdychania.

H314 Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.

H351 Podejrzewa się, że powoduje raka.

H360D Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki.

H362 Może działać szkodliwie na dzieci karmione piersią.

H372 Powoduje uszkodzenie narządów (Wątroba) poprzez długotrwałe lub wielokrotne narażenie.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra

Oszacowana toksyczność ostra Doustnie - 500,1 mg/kg

Oszacowana toksyczność ostra Doustnie - 500,1 mg/kg

Oszacowana toksyczność ostra Wdychanie - 4 h - 11,1 mg/l - para

Oszacowana toksyczność ostra Wdychanie - 4 h - 11,1 mg/l – para

Informacje ekologiczne - Toksyczność

Brak dostępnych danych

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki kwas undekafluoroheksanowy.

**Kwas perfluorobutanosulfonowy (PFBS):** CAS# 375-73-5; Substancje per- i polifluoroalkilowe (PFAS i PFBS) to nowa klasa substancji zanieczyszczających wytwarzanych przez człowieka chemikaliów, które po raz pierwszy opracowano pod koniec lat trzydziestych XX wieku. Termin PFBS przypisuje się dużej klasie substancje chemiczne składające się z wielu rodzin, które mają bardzo różne właściwości fizyczne i chemiczne. Zidentyfikowano ponad 4700 PFAS i PFBS (OECD, 2018). Wskutek ich unikalnych właściwości chemicznych, produkcja PFAS i PFBS wzrosła po włączeniu tych chemikaliów w składniki farb, lakierów, wosków, pian gaśniczych, składników do galwanizacji, roztworów czyszczących, powłok, smarów, środków hydrofobowych i olejoodpornych, papieru

i tekstyliów. Przykłady branż wykorzystujących PFAS i PFBS obejmuje przemysł motoryzacyjny, lotniczy, lotniczy i kosmiczny, obronny, produkty biobójcze, kable i okablowanie, budownictwo, elektronikę, energetykę, straż pożarną, przetwórstwo spożywcze, artykuły gospodarstwa domowego, przetwórstwo ropy naftowej, górnictwo, produkcję, galwanizację, artykuły medyczne, papier i opakowania, półprzewodniki, tekstylia, galanteria skórzana i odzież. Wiele PFAS ma charakter wysoce trwały, ulega bioakumulacji i jest toksyczne, dlatego są one powszechnie wykrywane w całym środowisku. Niektóre PFAS i PFBS ulegają częściowej degradacji biotycznej lub abiotycznej do stabilnego PFAS i PFBS w związki końcowe, które są wysoce trwałe w środowisku. Oczekuje się, że wytwarzane chemikalia będą wykrywane w środowisku przez dziesięciolecia. [2]

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Toksyczność ostra, Doustnie (Kategoria 4), H302

Działanie żrące na skórę (Podkategoria 1B), H314

Poważne uszkodzenie oczu (Kategoria 1), H318;

Zwroty określające rodzaj zagrożenia:

H302 Działa szkodliwie po połknięciu.

H314 Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra:

LD50 Doustnie - Szczur - 430 mg/kg

Uwagi: Zachowanie: senność (ogólnie obniżona aktywność).

Skóra i przydatki: Inne: Włosy.

Żywienie i metabolizm ogólny: Spadek wagi lub zmniejszony przyrost wagi.

Oszacowana toksyczność ostra Doustnie - 430 mg/kg

Informacje ekologiczne - Toksyczność

Toksyczność dla dafnii i innych bezkręgowców wodnych

próba statyczna EC50 - Daphnia magna (rozwielitka) - 2.183 mg/l -48 h

Toksyczność dla alg próba statyczna ErC50 - Pseudokirchneriella subcapitata (algi zielone) - 5.661 mg/l - 72 h

W **Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki kwas perfluorobutanosulfonowy (PFBS).

**Kwas perfluorooktanosulfonowy (PFOS):** CAS# 1763-23-1; Substancje perfluoroalkilowe (PFAS) to szkodliwe dla zdrowia zanieczyszczenia chemiczne, do których zalicza się kwas perfluorooktanosulfonowy (PFOS), kwas perfluorooktanowy (PFOA), kwas

perfluorononanowy (PFNA) i kwas perfluoroheksanosulfonowy (PFHxS). Kwas perfluorooktanosulfonowy sprzyja niealkoholowej stłuszczeniowej chorobie wątroby. Badacze wykryli kilka różnych PFOS we krwi uczestników. Okazało się przy tym, że osoby o najwyższym stężeniu PFOS były aż 4,5 raza bardziej zagrożone rakiem wątroby, niż te o stężeniu najniższym. Związki perfluoroalkilowe oraz związki polifluoroalkilowe, do których zalicza się kwas perfluorooktanosulfonowy, obniżają napięcie powierzchniowe wody skuteczniej niż porównywalne węglowodorowe substancje powierzchniowo czynne. [2].

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008:

Toksyczność ostra, Doustnie (Kategoria 4), H302

Rakotwórczość (Kategoria 2), H351

Szkodliwe działanie na rozrodczość (Kategoria 1B), H360D

Działanie na laktację, H362

Działanie toksyczne na narządy docelowe - powtarzane narażenie (Kategoria 1), H372

Zagrożenie długotrwałe (przewlekłe) dla środowiska wodnego (Kategoria 2), H411

Zwroty określające rodzaj zagrożenia:

H302 Działa szkodliwie po połknięciu.

H351 Podejrzewa się, że powoduje raka.

H360D Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki.

H362 Może działać szkodliwie na dzieci karmione piersią.

H372 Powoduje uszkodzenie narządów poprzez długotrwałe lub powtarzane narażenie.

H411 Działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych -Toksyczność ostra:

Oszacowana toksyczność ostra Doustnie - 500,1 mg/kg

Oszacowana toksyczność ostra Wdychanie - 4 h - 11,1 mg/l – para

Informacje ekologiczne – Toksyczność:

Brak dostępnych danych.

W **Załączniku nr 7** umieszczono kartę charakterystyki kwas perfluorooktanosulfonowy (PFOS).

**Kwas antrachinono-2-sulfonowy (6:2 FTSA):** CAS# 153277-35-1; Kwas fluorotelomerosulfonowy 6:2 (6:2 FTSA) jest obecnie stosowany jako alternatywa dla perfluorooktanosulfonianu (PFOS) i jest powszechnie wykrywany w środowisku. W związku z tym oczekuje się, że niektóre przyjazne dla środowiska związki o podobnych strukturach i właściwościach fizykochemicznych zastąpią PFOS w różnych zastosowaniach na całym świecie. Kwas fluorotelomerosulfonowy 6:2 (6:2 FTSA, C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H) jest

najpowszechniejszą alternatywą PFOS, która w ostatnich latach znalazła szerokie zastosowanie w galwanotechnice i produkcji pianek gaśniczych w wielu krajach. 6:2 FTSA wykryto w stężeniu 85 ng/g w glebach powierzchniowych. Rośliny mogą w dużym stopniu pobierać prekursory FTSA z gleby/roztworu, a następnie przekształcać je w różne produkty. [69].

Klasyfikacja zgodnie z Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008

Drażniące na skórę (Kategoria 2), H315

Działanie drażniące na oczy (Kategoria 2), H319

Działanie toksyczne na narządy docelowe - narażenie jednorazowe (Kategoria 3), Układ oddechowy, H335

Zwroty określające rodzaj zagrożenia:

H315 Działa drażniąco na skórę.

H319 Działa drażniąco na oczy.

H335 Może powodować podrażnienie dróg oddechowych

Informacje dotyczące skutków toksykologicznych - Toksyczność ostra:

LD50 Doustnie - Świnka morska - 21.000 mg/kg

Uwagi: Wątroba: Osłabienie czynności wątroby.

Nerki, moczowód, pęcherz: Obniżone wyniki testów czynności nerek.

Wdychanie: Brak dostępnych danych

Skórnice: Brak dostępnych danych

Informacje ekologiczne – Toksyczność:

Brak dostępnych danych

W *Załączniku nr 7* umieszczono kartę charakterystyki kwas antrachinono-2-sulfonowy (6:2 FTSA).

### **3.2. Możliwość rozprzestrzeniania się zanieczyszczenia.**

Ze względu na charakterystykę przedmiotowego obszaru badań, sposób wykorzystywania, specyficzny sposób zagospodarowania, nieszablonowy charakter substancji zanieczyszczających oraz układ geologiczny i hydrogeologiczny i hydrograficzny, istnieje kilka możliwości migracji zanieczyszczeń stwierdzonych w pozyskanych i zbadanych próbkach wód i ścieków:

- Do powietrza, w wyniku parowania lotnych substancji organicznych bezpośrednio z wód powierzchniowych i ścieków, ew. procesów sublimacji zanieczyszczeń mających zdolność np. krystalizacji w przypadku odwodnienia/osuszenia oraz ewentualnie

w procesach pylenia, które mogą zachodzić np. w sytuacji odsłonięcia osadów dennych lub brzegów cieką wodnego do których przedostały się zanieczyszczenia. Ten rodzaj emisji zanieczyszczeń obserwowano zarówno w trakcie wizji lokalnej w dniu 26 lipca br. jak i w trakcie prowadzonych badań terenowych w dniu 2 sierpnia 2023 r.

- Do wód powierzchniowych innych cieków wodnych niż Gęśnik, dla których jest on dopływem, w wyniku przemieszczania się zanieczyszczeń głównie tych rozpuszczonych lub tworzących trwałe emulsje.
- W gruncie w strefie aeracji, w wyniku działania sił grawitacji i kapilarnych, wypłukiwania zanieczyszczeń przez wody opadowe lub płynące szczególnie w przypadku gdy stanowią bazę do nawadniania terenu, nie zaś jego drenowania, przy czym rozprzestrzenianie się zanieczyszczenia w dużej mierze zależy od rodzaju samego zanieczyszczenia, rodzaju gruntów i ich wodoprzepuszczalności.
- W warstwie saturacji, w wyniku grawitacji (substancje cięższe od wody np. WWA, metale), w wyniku wahań zwierciadła wody gruntowej i na kierunku spływu wód gruntowych, przy czym rozprzestrzenianie się zanieczyszczenia w dużej mierze zależy od rodzaju gruntów i ich wodoprzepuszczalności.
- Rozprzestrzenianie się poprzez obieg biogeochemiczny, którego częścią jest obieg biologiczny, czyli przepływ pierwiastków w łańcuchu troficznym, którego pierwszym ogniwem jest roślina, kolejnym zwierzę, ostatnim zaś człowiek, dotyczy to szczególnie metali ciężkich, pestycydów, zw. WWA czy zw. prfluorowane, których przechodzenie do kolejnego ogniw wiąże się ze wzrostem koncentracji, w wyniku czego dochodzi do częściowego gromadzenia się tych pierwiastków w danym ogniwie.

### **3.3. Środowisko oraz ludzie, którzy mogliby ucierpieć w wyniku zanieczyszczenia.**

#### ***Wpływ zanieczyszczeń organicznych, węglowodorowych i metali na grunty.***

Węglowodory, w tym WWA czy BTEX, organiczne związki chlorowane wprowadzone do środowiska gruntowego wpływają na jego składniki abiotyczne (nieożywione) i biotyczne (ożywione). Toksyczność węglowodorów w środowisku, zależy od ich stężenia oraz właściwości fizykochemicznych. W przypadku dużych stężeń są one źródłem poważnego skażenia i stanowią bezpośrednie zagrożenie wszystkich żywych organizmów zasiedlających skażony teren. Całkowicie niszczą strukturę koloidalną gleby zaburzając jej pierwotne (zwięzłość, plastyczność, lepkość) i wtórne (właściwości wodne, powietrzne i cieplne) właściwości fizyczne. Powodują spadek gęstości objętościowej gleby i gęstości właściwej

szkieletu gleby, a w konsekwencji, zmiany te wpływają na porowatość i właściwości wytrzymałościowe podłoża glebowego. Poza tym, obecność substancji organicznych w porach wpływa na obniżenie plastyczności gleby i jej upłynnianie. Doprowadza to do niweczenia zdolności sorpcyjnej gleby, a przez to do niszczenia życia biologicznego gleby.

Metale stanowią zagrożenie dla produkcji roślinnej przede wszystkim na terenach uprzemysłowionych. Wraz ze spalinami, ściekami czy pyłami przemysłowymi dostają się do gleby, skąd pobierane są przez rośliny i włączane do łańcucha pokarmowego. Rośliny mogą ulegać skażeniu nie tylko przez glebę, ale także przez części nadziemne łatwo zatrzymujące na swojej powierzchni metale pochodzące z zanieczyszczonego powietrza.

### ***Wpływ zanieczyszczeń organicznych, węglowodorowych i metali na wody powierzchniowe i podziemne.***

Węglowodory w wodzie występują w postaci rozpuszczonej, warstwy cieczy (zawiesiny) lub emulsji. Zanieczyszczenia mogą się przemieszczać w warstwie wodonośnej, migrując zgodnie z kierunkiem przepływu wody podziemnej, na zwierciadle wody lub też w przypadku substancji cięższych od wody, będą „tonąć” dzięki sile grawitacji, aż do warstw nieprzepuszczalnych, po których następnie zaczną spływać w uprzywilejowanym kierunku.

Metale występują w wodzie w postaci roztworów, ich rozpuszczalność w głównej mierze zależy od kwasowości, przy czym do ich uruchomienia najczęściej dochodzi w środowisku kwaśnym.

### ***Wpływ zanieczyszczeń węglowodorowych na rośliny.***

Rośliny są organizmami narażonymi w sposób szczególny, a zarazem masowy na oddziaływanie zanieczyszczeń organicznych. Zanieczyszczenie gleby związkami organicznymi utrudnia lub wręcz uniemożliwia roślinom pobieranie wody i soli mineralnych z podłoża, a ponadto upośledza procesy oddychania tlenem przez korzenie, które w tych warunkach tracą zdolność wytwarzania włóśników. W zdegradowanej glebie powstają warunki beztlenowe, tworzy się na nowy profil glebowy z dobrze rozwiniętą warstwą glejową i orsztyńcem oraz tzw. martwicą glebową.

Drzewa i krzewy rosnące na glebach skażonych ulegają stałemu nasiąkaniu korowiny. Prowadzi to do degeneracji miąższu korowego i odpadania wtórnej tkanki okrywowej, a następnie do obumarcia. Z uwagi na obecność tkanek żywicznych proces ten zachodzi szybciej u drzew iglastych niż u liściastych.

Ponadto u niektórych roślin rosnących na glebach i wodach zanieczyszczonych węglowodorami zaobserwowano zwiększoną zawartość związków cyjanogennych, związków

siarkowych, glikoalkaloidów i zmniejszoną zawartość chlorofilu. Zahamowaniu wzrostu i rozwoju (karłowacenie) oraz deformacji korzeni, liści i kwiatów (ich marszczenie i zwijanie się) często towarzyszyło zaburzenie organogenezy (organów rozmnażania płciowego). Zaobserwowano również zmniejszenie przyrostu masy zielonej u traw pastwiskowych.

### ***Wpływ węglowodorów i metali na zwierzęta i ludzi.***

Bezkęrgowe zwierzęta lądowe (w tym żyjące w glebie) i wodne oddychają całą powierzchnią ciała, przetchlinkami, układem tchawkowym lub płucotchawkami, które z łatwością wypełniają, powlekają i w ostateczności zatykają występujące w środowisku węglowodory w tym WWA. W ten sposób giną dżdżownice, nicienie, owady etc.

Przenikanie trujących związków organicznych do przewodu pokarmowego i układu oddechowego ptaków i ssaków powoduje śmierć. Węglowodory krótkołańcuchowe wchłonięte do krwi, wywołują typowe objawy zatrucia benzyną. U ptaków dotyczy to obrzęku płuc, ataku duszności, kaszlu i wysięku. Cięższe węglowodory powlekają wewnętrzne ściany przewodu pokarmowego i izolują przewód pokarmowy, uniemożliwiając procesy absorpcji pokarmu z jelit do krwi. Następuje silna biegunka i towarzyszące jej odwodnienie i zaburzenie gospodarki elektrolitowej organizmu (ponieważ wszystko co zwierzę skonsumowało zostało zwrócone przez wymioty i biegunkę). Głównym zagrożeniem w tym przypadku będzie układ troficzny.

Do ustroju człowieka węglowodory mogą dostać się przez układ pokarmowy, oddechowy lub skórę. Źródłem węglowodorów jest najczęściej zanieczyszczona woda pitna, pokarm roślinny i zwierzęcy.

Zarówno bezpośredni jak i pośredni kontakt człowieka z zanieczyszczeniem związkami węglowodorowymi stanowi zagrożenie dla jego zdrowia. Lipofilne węglowodorowe składniki różnych pochodnych produktów naftowych swobodnie przenikają do komórek poprzez lipoproteinowe błony komórkowe. Biotransformacja węglowodorów zachodzi głównie w wątrobie i nerkach. Szlak metaboliczny zmierzający do degradacji tych toksyn polega na utlenieniu, a to prowadzi do powstania neuro-, hepato- i nefrotoksycznych alkoholi. Powstałe z węglowodorów epoksydy zaburzają mitozę komórek, destabilizują i deformują strukturę kwasów nukleinowych oraz białek.

Wywołują mutacje materiału genetycznego. Większość węglowodorów po epoksydacji lub hydroksylacji zostaje usunięta z organizmu wraz z moczem. Część węglowodorów wydalana jest przez płuca (z powietrzem wydychanym). Niektóre niestety kumulują się w tkance tłuszczowej. Zachodzi przy tym uszkodzenie organów wewnętrznych, co objawia



się stanami zapalnymi, wysiękami surowiczymi, krwawymi wybroczynami i zwyrodnieniami. Przewlekłe narażenie na oddziaływanie zanieczyszczeń ropopochodnych (konsumpcja zanieczyszczonej wody i żywności) prowadzi do zaburzeń hormonalnych (wiele składników produktów ropopochodnych tworzy kompleksy z lipidowymi hormonami lub oddziałuje pseudohormonalnie) i procesów krwiotwórczych (spadek stężenia hemoglobiny we krwi, obniżenie liczby erytrocytów, granulocytopenia, trombocytopenia). Następuje zwłóknienie i stłuszczenie szpiku kostnego i osłabienie ruchów mięśniowych. U lekko i przewlekłe zatrutych osób występują bóle głowy, rozwolnienie stolca, białkomocz, kaszel, szum w uszach, pobudliwość nerwowa, bezsenność, lekki obrzęk płuc. Są to objawy niespecyficzne, które niejednokrotnie trudno jest powiązać z rzeczywistą przyczyną.

W zależności od czasu ekspozycji i dawki substancji toksycznej wystąpić mogą różne efekty zdrowotne: toksyczność ostra, powodująca śmiertelność lub nieodwracalne skutki dla zdrowia po jednorazowym narażeniu; toksyczność przewlekła, jako skutek długotrwałego narażenia; działanie żrące i drażniące; działanie uczulające; specyficzne, odległe w czasie skutki dla zdrowia (działanie rakotwórcze, mutagenne oraz szkodliwe na rozrodczość).

Do organizmów ludzi i zwierząt metale ciężkie dostają się najczęściej drogą pokarmową. Skutki zdrowotne regularnego spożywania produktów zawierających nawet niewielkie ilości tych pierwiastków mogą ujawnić się po wielu latach. Absorpcja metali ciężkich poprzez wdychanie skutkuje najłatwiejszym pochłanianiem i szybkim rozprawdzeniem przez układ krążenia.

Metale ciężkie mogą również być wchłanianie przez skórę na drodze transportu transfolikularnego. Proces ten zachodzi przez przydatki skóry, głównie gruczoły łojowe i mieszki włosów, w mniejszym stopniu przez gruczoły potowe. Metale ciężkie w organizmach zwierzęcych czy ludzkich wywołują przede wszystkim zmiany w syntezie białka i zaburzenia wytwarzania ATP, w następstwie których może dochodzić do poważnych zmian chorobowych łącznie z nowotworowymi. Skala zaburzeń uzależniona jest w dużym stopniu od ilości wprowadzonego do organizmu pierwiastka

Metale łatwo ulegają kumulacji w określonych organach, a kancerogenne oddziaływanie występuje, gdy poziom metalu w danym organizmie osiągnie lub przekroczy dawkę progową. Często organami najbardziej atakowanymi są te organy, które są związane z detoksykacją lub eliminacją metalu. Dlatego też metale ciężkie głównie atakują wątrobę i nerki. Ponadto często stwierdza się kumulację metali w kościach, mózgu i mięśniach. Metale mogą wywołać natychmiastowe ostre zatrucia lub stany przewlekłe.

#### 4. Porównanie oznaczonych w pobranych próbach substancji i zw. chemicznych z aktualnymi przepisami prawnymi.

Jako podstawę porównania przyjęto, że pobrany do badań materiał (próbki wody pobrane ze wschodniego stawu rybnego, kolektora ks1000 oraz cieką wodną Gęśnik przed i za tamą). Porównano wartości wykazanych w sprawozdaniach z badań próbek nr PO2305004; PO2305005; PO2305006; PO2305007 do wartości granicznych wykazanych w następujących wymaganiach prawnych:

1. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 25 czerwca 2021 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz. U. 2021, poz. 1475); Załącznik nr 14 Rozporządzenia [70].
2. 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. 2019 poz. 1311) [25].

Porównanie wartości wykazanych substancji powodujących ryzyko do granicznych dopuszczalnych wartości przedstawiono poniżej w **Tabelach nr 7, 8, 9 oraz 10**.

Wartość przekroczeń k - obliczana w [%] według wzoru:

$$k = (X/N) \times 100 [\%]$$

gdzie:

X – wynik z analizy laboratoryjnej.

N – wartość normatywna podana w Rozporządzeniu [25] lub [70]; W przypadku gdy N = 0 : to do wzoru przyjmuje się najniższą możliwą wartość z dokładnością, w której przedstawiono wynik.

Tabela nr 7. Wartości przekroczeń dla próbki pobranej ze stawu wschodniego.

PARAMETRY	Jedn.	Wartości dopuszczalne z RMI [70]	Wartości dopuszczalne z RMGMiŻŚ [25]	staw	Wartość k przekroczeń wartości dopuszczalne z RMI [70] %	Wartość k przekroczeń wartości dopuszczalne z RMGMiŻŚ [25] %
Benzen	µg/L	50	100	0,38; 0,57		
Toluen	µg/L		100	2,19; 1,38		
Etylobenzen	µg/L		100	1,23; 2,09		
Meta- i para ksylene	µg/L		100	5,22; 12,1		
Orto-ksylen	µg/L		100	1,15; 2,22		
Suma BTEX	µg/L		100	19,2; 9,36		
Suma ksylenów	µg/L		100	6,37; 14,3		
Suma TEX	µg/L		100	8,98		
Trichloroeten	µg/L	0,4	200,0	0,36		
Tetrachloroeten	µg/L	10,0	1000,0	8,36		
Chloroform	µg/L	2,5	2000,0	0,68		
Suma 4 trihalogenometanów	µg/L		3000	0,68		
Suma 5 chlorowanych etenów	µg/L		200	8,72		
Suma trichloroetenu i tetrachloroetenu	µg/L		200	8,72		
Fosfor ogólny (P)	mg/L		3	0,224		
Azot Kjeldahla	mg/L		20	7,64		
Azot ogólny jako N	mg/L		30	7,64		
Chlorki (Cl)	mg/L		1000	45,4		
Siarczany (SO <sub>4</sub> )	mg/L		500	175		
C <sub>6</sub> - C <sub>12</sub> frakcja	mg/L		5	0,107		
Adsorbowalne halogenki organiczne (AOX)	mg/L		0,5	0,123		
Indeks fenolowy	mg/L		0,1	0,505		505
TEQ-Upperbound	pg/L	6,5	300	4,9		
Hexachlorocyclohexane Gamma	µg/L		0,0	0,085		8500
Suma 4 heksachlorocykloheksanów	µg/L		0,0	0,085		8500
Suma 5 heksachlorocykloheksanów	µg/L		0,0	0,085		8500
Bar (Ba)	mg/L		2,0	0,0909		
Bor (B)	mg/L		1,0	0,236		
Chrom (Cr)	mg/L		0,05	0,0036		
Cynk (Zn)	mg/L		2,0	0,0397		
Glin (Al)	mg/L		3	0,020		
Kadm (Cd)	mg/L	0,0015	0,05	0,00120		
Kobalt (Co)	mg/L		0,1	0,0059		
Miedź (Cu)	mg/L		0,1	0,0024		
Molibden (Mo)	mg/L		1,0	0,0498		
Nikiel (Ni)	mg/L	0,034	0,5	0,374	1100	

Potas (K)	mg/L		80	10		
Sód (Na)	mg/L		800	41,7		
Żelazo (Fe)	mg/L		10	4,04		
C10-C40 frakcja	mg/L		5,0	0,218		
C6 - C35 frakcja (suma)	mg/L		5,0	0,167		
C12 - C35 frakcja (suma)	mg/L		5,0	0,060		
Fluoranten	µg/L	0,12		0.018		
pH		5,5 – 8,5	6,5 – 12,5	7,27		
Redox	mV			-9,6		
przewodność	µS	≤ 2300		666		
temperatura	°C	≤ 24	≤ 35	21,4		

**Kolorem czerwonym** – zaznaczono przekroczenia wartości dopuszczalnych zawartych w. Rozporządzeniu 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. 2019 poz. 1311) [25].

**Kolorem zielonym** - zaznaczono przekroczenia zawarte w Załączniku nr 14 do Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 25 czerwca 2021 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz. U. 2021, poz. 1475) [70]

**Tabela nr 8.** Wartości przekroczeń dla próbki pobranej z kolektora ks1000.

PARAMETRY	Jedn.	Wartości dopuszczalne z RMI [70]	Wartości dopuszczalne z RMGMiŻŚ [25]	Kolektor ks1000	Wartość k przekroczeń wartości dopuszczalne z RMI [70] %	Wartość k przekroczeń wartości dopuszczalne z RMGMiŻŚ [25] %
Benzen	µg/L	50	100	26,1; <b>53,3</b>	<b>106,6</b>	
Toluen	µg/L		100	<b>608; 259</b>		<b>608; 259</b>
Etylobenzen	µg/L		100	46,4; <b>137</b>		<b>137</b>
Meta- i para ksylen	µg/L		100	<b>202; 578</b>		<b>202; 578</b>
Orto-ksylen	µg/L		100	47,6; <b>165</b>		<b>165</b>
Suma BTEX	µg/L		100	<b>1540; 581</b>		<b>1540; 581</b>
Suma ksylenów	µg/L		100	<b>250; 744</b>		<b>250; 744</b>
Suma TEX	µg/L		100	<b>555</b>		<b>555</b>
1.1.2.2-Tetrachloroetan	µg/L		2500,0	10,9		
1.2-Dichloroetan	µg/L	10,0	200,0	<b>14,0</b>	<b>140</b>	
Trichloroeten	µg/L	0,4	200,0	<b>1,90</b>	<b>475</b>	
Tetrachloroeten	µg/L	10,0	1000,0	<b>222</b>	<b>2220</b>	
Chloroform	µg/L	2,5	2000,0	<b>42,9</b>	<b>1716</b>	
Azot Kjeldahla	mg/L		20	<b>382</b>		<b>1910</b>
Azot ogólny jako N	mg/L		30	<b>387</b>		<b>1290</b>
Chlorki (Cl)	mg/L		1000	935		
Cyjanki ogólne	mg/L		0,1	<b>0,226</b>		<b>226</b>
Cyjanki wolne	mg/L		0,1	<b>0,173</b>		<b>173</b>
Cyjanki związane	mg/L		5,0	0,053		

Siarczany (SO <sub>4</sub> )	mg/L		500	4340		868
C <sub>6</sub> - C <sub>12</sub> frakcja	mg/L		5	4,21		
Adsorbowalne halogenki organiczne (AOX)	mg/L		0,5	6,80		1360
Indeks fenolowy	mg/L		0,1	300		3 × 10 <sup>5</sup>
1234678-HpCDF	pg/L	6,5	300	250		
OCDF	pg/L	6,5	300	110		
TEQ-Lowerbound	pg/L	6,5	300	2,7		
TEQ-Upperbound	pg/L	6,5	300	7,4		
2-hydroksy-atrazyna	μg/L	2,0	10,0	10,4	520	
Dimethoate	μg/L		10,0	14,2		142
Fenpropidyna	μg/L		10,0	6,09		
pirymetanił	μg/L		10,0	9,59		
prometryna	μg/L		10,0	6,74		
Hexachlorocyclohexane Gamma	μg/L		0,0	2,43		24,3x10 <sup>3</sup>
Suma 4 heksachlorocykloheksanów	μg/L		0,0	2,43		24,3x10 <sup>3</sup>
Suma 5 heksachlorocykloheksanów	μg/L		0,0	2,43		24,3x10 <sup>3</sup>
Arsen (As)	mg/L		0,1	0,0463		
Bar (Ba)	mg/L		2,0	0,181		
Beryl (Be)	mg/L		1,0	0,00110		
Bor (B)	mg/L		1,0	8,04		804
Chrom (Cr)	mg/L		0,05	4,63		9260
Cyna (Sn)	mg/L		1,0	0,102		
Cynk (Zn)	mg/L		2,0	48,3		2415
Glin (Al)	mg/L		3	45,5		1516
Kadm (Cd)	mg/L	0,0015	0,05	0,936	62,4 × 10 <sup>3</sup>	1872
Kobalt (Co)	mg/L		0,1	0,488		488
Miedź (Cu)	mg/L		0,1	1,97		1970
Molibden (Mo)	mg/L		1,0	4,05		405
Nikiel (Ni)	mg/L	0,034	0,5	19,5	57,3 × 10 <sup>3</sup>	3900
Ołów (Pb)	mg/L	0,014	0,1	0,363	2593	363
Potas (K)	mg/L		80	180		225
Rtęć (Hg)	μg/L	0,07	60,0	2,60	3714	
Sód (Na)	mg/L		800	1330		166
Tytan (Ti)	mg/L		1,0	0,124		
Wanad (V)	mg/L		2,0	0,121		
Żelazo (Fe)	mg/L		10	592		5920
C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub> frakcja	mg/L		5,0	2,94		
C <sub>6</sub> - C <sub>35</sub> frakcja (suma)	mg/L		5,0	6,64		132
C <sub>12</sub> - C <sub>35</sub> frakcja (suma)	mg/L		5,0	2,43		
Antracen	μg/L		0,1	0,181		181
Benzo(a)piren	μg/L	0,027		0,103	381	
Benzo(b)fluoranten	μg/L	0,017		0,211	1241	
Benzo(g,h,i)perylene	μg/L	0,0008		0,071	8875	

Benzo(k)fluoranten	µg/L	0,017		0,056	329	
Fluoranten	µg/L	0,12		0,721	601	
Kwas perfluorooktanosulfonowy (PFOS)	µg/L	7,2		0,0401		
pH		5,5 – 8,5	6,5 – 12,5	3,32		
Redox	mV			224,8		
przewodność	µS	≤ 2300		9627	418	
temperatura	°C	≤ 24	≤ 35	16,6		

**Kolorem czerwonym** – zaznaczono przekroczenia wartości dopuszczalnych zawartych w. Rozporządzeniu 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. 2019 poz. 1311) [25].

**Kolorem zielonym** - zaznaczono przekroczenia zawarte w Załączniku nr 14 do Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 25 czerwca 2021 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz. U. 2021, poz. 1475) [70]

**Tabela nr 9.** Wartości przekroczeń dla próbki pobranej przed tamą na ciekłu Gęśnik.

PARAMETRY	Jedn.	Wartości dopuszczalne z RMI [70]	Wartości dopuszczalne z RMGMiZŚ [25]	Kolektor ks1000	Wartość k przekroczeń wartości dopuszczalne z RMI [70] %	Wartość k przekroczeń wartości dopuszczalne z RMGMiZŚ [25] %
Benzen	µg/L	50	100	4,73; 5,44		
Toluen	µg/L		100	183; 83,6		183
Etylobenzen	µg/L		100	39,5; 43,3		
Meta- i para ksylen	µg/L		100	126; 312		126; 312
Orto-ksylen	µg/L		100	40,0; 47,5		
Suma BTEX	µg/L		100	591; 294		541; 294
Suma ksylenów	µg/L		100	166; 359		166; 359
Suma TEX	µg/L		100	289		289
Ftalan dietylu	µg/L	1,3		3,75	288	
1.1.2.2-Tetrachloroetan	µg/L		2500,0	4,13		
1.2-Dichloroetan	µg/L	10,0	200,0	0,96		
Chlorobenzen	µg/L	0,05		0,46	920	
Tetrachlorometan	µg/L		3000,0	0,13		
Trichloroeten	µg/L	0,4	200,0	0,76	190	
Tetrachloroeten	µg/L	10,0	1000,0	104	1040	
Chloroform	µg/L	2,5	2000,0	4,41	176	
Suma 4 trihalogenometanów	µg/L		3000	4,41		
Suma 5 chlorowanych etenów	µg/L		200	105		
Suma trichloroetenu i tetrachloroetenu	µg/L		200	105		
Fosfor ogólny (P)	mg/L		3	1,59		
Azot Kjeldahla	mg/L		20	15,5		

Azot ogólny jako N	mg/L		30	15,5		
Chlorki (Cl)	mg/L		1000	85,2		
Cyjanki ogólne	mg/L		0,1	0,011		
Siarczany (SO4)	mg/L		500	144		
C6 - C12 frakcja	mg/L		5	0,698		
Adsorbowalne halogenki organiczne (AOX)	mg/L		0,5	0,649		129,8
Indeks fenolowy	mg/L		0,1	12,9		12,9 × 10 <sup>3</sup>
1234678-HpCDF	pg/L	6,5	300	330		110
OCDF	pg/L	6,5	300	410		137
TEQ-Lowerbound	pg/L	6,5	300	3,7		
TEQ-Upperbound	pg/L	6,5	300	7,9		
Isoproturon	µg/L	1,0	10,0	1,22	122	
prometryna	µg/L		10,0	3,0		
Hexachlorocyclohexane Gamma	µg/L		0,0	2,24		22,4 × 10 <sup>3</sup>
Suma 4 heksachlorocykloheksanów	µg/L		0,0	2,24		22,4 × 10 <sup>3</sup>
Suma 5 heksachlorocykloheksanów	µg/L		0,0	2,24		22,4 × 10 <sup>3</sup>
Bar (Ba)	mg/L		2,0	0,0857		
Bor (B)	mg/L		1,0	0,402		
Chrom (Cr)	mg/L		0,05	0,0206		
Cynk (Zn)	mg/L		2,0	1,18		
Glin (Al)	mg/L		3	0,341		
Kadm (Cd)	mg/L	0,0015	0,05	0,00893	595	
Kobalt (Co)	mg/L		0,1	0,0082		
Miedź (Cu)	mg/L		0,1	0,0139		
Molibden (Mo)	mg/L		1,0	0,905		
Nikiel (Ni)	mg/L	0,034	0,5	0,377	1109	
Ołów (Pb)	mg/L	0,014	0,1			
Potas (K)	mg/L		80	17,8		
Rtęć (Hg)	µg/L	0,07	60,0	0,0544		
Sód (Na)	mg/L		800	57,8		
Tytan (Ti)	mg/L		1,0	0,0032		
Wanad (V)	mg/L		2,0	0,0017		
Żelazo (Fe)	mg/L		10	5,04		
C10-C40 frakcja	mg/L		5,0	1,68		
C6 - C35 frakcja (suma)	mg/L		5,0	2,22		
C12 - C35 frakcja (suma)	mg/L		5,0	1,52		
Naftalen	µg/L	130		4,7		
Antracen	µg/L		0,1	0,071		
Benzo(a)piren	µg/L	0,027		0,0437	162	
Benzo(b)fluoranten	µg/L	0,017		0,108	635	
Benzo(g,h,i)perylen	µg/L	0,0008		0,047	5875	
Benzo(k)fluoranten	µg/L	0,017		0,032	188	
Fluoranten	µg/L	0,12		0,139	115	

Kwas perfluorooktanosulfonowy (PFOS)	µg/L	7,2		0,0597		
pH		5,5 – 8,5	6,5 – 12,5	5,89		
Redox	mV			102,8		
przewodność	µS	≤ 2300		621		
temperatura	°C	≤ 24	≤ 35	17,4		

**Kolorem czerwonym** – zaznaczono przekroczenia wartości dopuszczalnych zawartych w. Rozporządzeniu 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. 2019 poz. 1311) [25].

**Kolorem zielonym** - zaznaczono przekroczenia zawarte w Załączniku nr 14 do Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 25 czerwca 2021 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz. U. 2021, poz. 1475) [70]

**Tabela nr 10.** Wartości przekroczeń dla próbki pobranej przed tamą na ciekłu Gęśnik.

PARAMETRY	Jedn.	Wartości dopuszczalne z RMI [70]	Wartości dopuszczalne z RMGMiŻŚ [25]	Kolektor ks1000	Wartość k przekroczeń wartości dopuszczalne z RMI [70] %	Wartość k przekroczeń wartości dopuszczalne z RMGMiŻŚ [25] %
Benzen	µg/L	50	100	7,22; 9,58		
Toluen	µg/L		100	263; 77		263
Etylobenzen	µg/L		100	36,7; 57,6		
Meta- i para ksylene	µg/L		100	138; 374		138; 374
Orto-ksylen	µg/L		100	38,3; 62		
Suma BTEX	µg/L		100	766; 297		766; 297
Suma ksilenów	µg/L		100	176; 436		176; 436
Suma TEX	µg/L		100	290		290
Ftalan dietylu	µg/L	1,3		4,51	347	
1.1.2.2-Tetrachloroetan	µg/L		2500,0	4,76		
1.2-Dichloroetan	µg/L	10,0	200,0	1,12		
Chlorobenzen	µg/L	0,05		0,50	1000	
Tetrachlorometan	µg/L		3000,0	0,13		
Trichloroeten	µg/L	0,4	200,0	0,78	195	
Tetrachloroeten	µg/L	10,0	1000,0	96,0	960	
Chloroform	µg/L	2,5	2000,0	5,10	204	
Suma 4 trihalogenometanów	µg/L		3000	5,10		
Suma 5 chlorowanych etenów	µg/L		200	96,8		
Suma trichloroetenu i tetrachloroetenu	µg/L		200	96,8		
Fosfor ogólny (P)	mg/L		3	1,63		
Azot Kjeldahla	mg/L		20	16,8		
Azot ogólny jako N	mg/L		30	16,8		
Chlorki (Cl)	mg/L		1000	93,6		



Siarczany (SO <sub>4</sub> )	mg/L		500	217		
C <sub>6</sub> - C <sub>12</sub> frakcja	mg/L		5	0,866		
Adsorbowalne halogenki organiczne (AOX)	mg/L		0,5	0,404		
Indeks fenolowy	mg/L		0,1	20,7		20,7 × 10 <sup>3</sup>
Isoproturon	µg/L	1,0	10,0	1,35	135	
prometryna	µg/L		10,0	2,80		
Hexachlorocyclohexane Gamma	µg/L		0,0	1,94		19,4 × 10 <sup>3</sup>
Suma 4 heksachlorocykloheksanów	µg/L		0,0	1,94		19,4 × 10 <sup>3</sup>
Suma 5 heksachlorocykloheksanów	µg/L		0,0	1,94		19,4 × 10 <sup>3</sup>
Bar (Ba)	mg/L		2,0	0,103		
Bor (B)	mg/L		1,0	0,527		
Chrom (Cr)	mg/L		0,05	0,0264		
Cynk (Zn)	mg/L		2,0	1,92		
Glin (Al)	mg/L		3	0,605		
Kadm (Cd)	mg/L	0,0015	0,05	0,0411	2740	
Kobalt (Co)	mg/L		0,1	0,0134		
Miedź (Cu)	mg/L		0,1	0,0190		
Molibden (Mo)	mg/L		1,0	0,544		
Nikiel (Ni)	mg/L	0,034	0,5	0,554	1629	
Potas (K)	mg/L		80	16,9		
Rtęć (Hg)	µg/L	0,07	60,0	0,0385		
Sód (Na)	mg/L		800	70,3		
Tytan (Ti)	mg/L		1,0	0,0020		
Wanad (V)	mg/L		2,0	0,0016		
Żelazo (Fe)	mg/L		10	6,97		
C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub> frakcja	mg/L		5,0	1,83		
C <sub>6</sub> - C <sub>35</sub> frakcja (suma)	mg/L		5,0	2,54		
C <sub>12</sub> - C <sub>35</sub> frakcja (suma)	mg/L		5,0	1,67		
Naftalen	µg/L	130		5,2		
Antracen	µg/L		0,1	0,045		
Benzo(a)piren	µg/L	0,027		0,0354	131	
Benzo(b)fluoranten	µg/L	0,017		0,095	559	
Benzo(g,h,i)perylene	µg/L	0,0008		0,037	4625	
Benzo(k)fluoranten	µg/L	0,017		0,027	159	
Fluoranten	µg/L	0,12		0,112		
Kwas perfluorooktanosulfonowy (PFOS)	µg/L	7,2		0,0513		
pH		5,5 – 8,5	6,5 – 12,5	5,24		
Redox	mV			161,2		
przewodność	µS	≤ 2300		771		
temperatura	°C	≤ 24	≤ 35	18,7		

Kolorem czerwonym – zaznaczono przekroczenia wartości dopuszczalnych zawartych w. Rozporządzeniu 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. 2019 poz. 1311) [25].

**Kolorem zielonym** - zaznaczono przekroczenia zawarte w Załączniku nr 14 do Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 25 czerwca 2021 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz. U. 2021, poz. 1475) [70]

## 5. Podsumowanie i wnioski

- Zgodnie z oczekiwaniami, których podstawą były obserwacje i spostrzeżenia poczynione w trakcie wizji lokalnej przeprowadzonej w dniu 26 lipca 2023 r., potwierdzone następnie wynikami badań laboratoryjnych próbek środowiskowych pozyskanych w dniu 2 sierpnia 2023 r. największe zanieczyszczenie stwierdzono w wodach pochodzących ze studni wieńczącej kolektor ks1000 zasilający stawy rybne. Ze względu, że Właściciel w porę (bo już w dniu 23 lipca 2023 r.) zorientował się, że do stawów rybnych wpływają skażone chemikaliami wody pogaśnicze, i odciął dopływ zanieczyszczeń, zatrzymując jednocześnie w rurociągu (który stał się wówczas praktycznie bezodpływowy) część odcieków z rejonu płonących hal i pogorzeliska, co spowodowało, że pobrana tam próba jest najbliższa swoim składem chemicznym i fizycznym ściekom, które masowo płynęły do cieką wodnego Gęśnik w trakcie pożaru i dogaszania składowiska odpadów niebezpiecznych. Dodatkowo ze względu na fakt, iż w okresie tym nie obserwowano opadów deszczu (*Tabela nr 4*), należy przyjąć, iż zdecydowana większość wód płynąca Gęśnikiem od wysokości stawów rybnych, zasilana była głównie wodami pogaśniczymi spływającymi drugim kolektorem betonowym o większej średnicy wynoszącej 1200 mm, który prawdopodobnie, po wyłączeniu kolektora ks1000, przejmował wszystkie wody spływające z terenu dawnych Zakładów Mięśnych w Przylepie. Podkreślamy, że autorzy niniejszego opracowania nie dysponują informacjami czy kolektor ten został wyłączony, jeśli tak to kiedy oraz w jaki sposób odbywała się regulacja i przepływ wód opadowych z przedmiotowego terenu przemysłowego.
- W odległości ok. 1,5 km, licząc w linii prostej od miejsca pożaru, zlokalizowana jest tzw. Dolina Bobrów, przez którą wiedzie kanał Gęśnika, który silnie meandrując znacząco spowalnia swój bieg tworząc liczne rozlewiska idealne dla siedlisk żerowania wielu organizmów. Szczególne znaczenie dla rejonu mają bobry, których obecność ma bardzo duże znaczenie w odniesieniu do ekosystemu rzeki i przylegających do nich środowisk lądowych. Na podtopionych brzegach rozwijają się nowe zbiorowiska roślinne. Rozpoczyna się naturalnie sterowany proces odtwarzania łągów i olsów lub zarośli wierzbowych (łozowisk). W strefach przejściowych (tzw. ekotonach) na brzegach nowo powstałych oczek wodnych

i stawów występuje bogata roślinność i zróżnicowane zespoły fauny. Płytką, łatwo nagrzewająca się woda stwarza idealne warunki dla rozwoju roślinności wodnej, jak również sprzyja powstawaniu zbiorowisk roślin bagiennych. Staw w niedługim czasie po jego powstaniu porośnięty zostaje roślinnością wodną, na brzegach zaś rozwijają się turzyce, trzciny i inne rośliny szuwarowe. Powstaje też szeroka, bagnista strefa przejściowa pomiędzy wodą a lądem. Jednocześnie obszar ten w sposób naturalny przejął rolę bufora, ze szkodą dla swojego istnienia, zatrzymując część, jeśli nie większość z zanieczyszczeń, ponieważ torfowiska i bagna zadziałały niczym gąbka adsorbując szkodliwe zw. i substancje chemiczne. Należy podkreślić, że układ ten w przyszłości w zależności od zmieniających się warunków środowiskowych może stopniowo, w sposób zupełnie niekontrolowany uwalniać pochłonięte zanieczyszczenia.

- Od dnia 24 lipca rozpoczął się okres dżdżysty i w przeciągu 11 kolejnych dni spadło w okolicy m. Przylep ok. 23 mm deszczu na każdy m<sup>2</sup> powierzchni. Pomimo zastosowanych przez służby ratownicze słomianych tam sorpcyjnych uszczelnionych żwirem, które dobrze sprawdzają się w przypadku blokowania przepływu laminarnego ośrodka wielofazowego np. woda – olej, nie powstrzymało to przed masowym przepływem skażonych odcieków/wód powierzchniowych do Doliny Bobrów i dalej w kierunku Odry. W kolejnych dniach, szczególnie pomiędzy 5 a 9 sierpnia br. spadło łącznie ponad 5,3 cm/m<sup>2</sup> wody, co prawdopodobnie doprowadziło do znacznego rozcieńczenia pozostających w Gęśniku zanieczyszczeń oraz częściowego wypłukania skażeń z torfowisk, bagien oraz osadów wyściełających koryto rzeczne, zarówno przy dnie i brzegach. Dla zobrazowania w okresie od 24 lipca do 9 sierpnia br. w rejonie dawnych Zakładów Mięśnych Przylep spadło ok 76 litrów wody na m<sup>2</sup> powierzchni terenu. Pomimo zastosowanych działań zapobiegawczych wskazane ilości wody z pewnością wypłukiwały zanieczyszczenia w sposób niekontrolowany i nieprzewidywalny.

- W wyniku porównania z obowiązującymi przepisami prawnymi odnoszącymi się do dopuszczalnych stężeń substancji powodujących ryzyko, stwierdzono przekroczenie dopuszczalnych wartości substancji zanieczyszczających dla ścieków przemysłowych. Szczególne zagrożenie stanowią zanieczyszczenia przekraczające najwyższe dopuszczalne wartości substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (wskazane w **Tabelach nr 7 – 10**, w odniesieniu do Rozporządzenia [25]), takich jak np.

- dla próbki wody pobranej z kolektora ks1000 – indeks fenolowy (**3×10<sup>5</sup> %**), kadm (**1872 %**), nikiel (**3900 %**), miedź (**1970 %**), chrom (**9260 %**), 2-hydroksy-atrazyna

- (**520 %**), czy tetrachloroeten (**2220 %**) oraz pestycydów chloroorganicznych ( **$24,3 \times 10^3$  %**) i Adsorbowalne halogenki organiczne (AOX) (**1360 %**).
- dla próbki wody pobranej ze stawu – indeks fenolowy (**505 %**), oraz pestycydów chloroorganicznych (**8500 %**).
  - dla próbki wody pobranej przed tamą na cieką Gęśnik – toluen (**183 %**), ksyleny (**359 %**), suma BTEX (**591 %**), indeks fenolowy ( **$12,9 \times 10^3$  %**) oraz pestycydy chloroorganiczne ( **$24,3 \times 10^3$  %**).
  - dla próbki wody pobranej za tamą na cieką Gęśnik – toluen (**263 %**), ksyleny (**436 %**), suma BTEX (**766 %**), indeks fenolowy ( **$20,7 \times 10^3$  %**) oraz pestycydy chloroorganiczne ( **$19,4 \times 10^3$  %**).
- W zakresie wymagań Załącznika nr 14 do Rozporządzenia [70], ponadnormatywne ilości wskaźników chemicznych charakteryzujących występowanie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, w tym m.in.:
    - dla próbki wody pobranej z kolektora ks1000 - kadm ( **$62,4 \times 10^3$  %**), nikiel ( **$57,3 \times 10^3$  %**), ołów (**2593 %**), rtęć (**3714 %**), chloroform (**204 %**), tetrachloroeten (**2220 %**), 2-hydroksy-atrazyny (**520 %**), benzen (**106 %**), czy benzo(a)piren (**381 %**), benzo(b)fluoranten (**1241 %**), benzo(g.h.i)perylene (**8875 %**) oraz benzo(k)fluoranten (**329 %**), fluoranten (**601 %**).
    - dla próbki wody pobranej ze stawu - nikiel (**1100 %**),
    - dla próbki wody pobranej przed tamą na cieką Gęśnik – ftalan dietylu (**288 %**), chlorobenzen (**920 %**), tetrachloroeten (**1040 %**), chloroform (**176 %**), kadm (**595 %**), nikiel (**1109 %**), benzo(a)piren (**162 %**), Benzo(b)fluoranten (**635 %**), Benzo(g.h.i)perylene (**5875 %**) oraz Benzo(k)fluoranten (**188 %**).
    - dla próbki wody pobranej za tamą na cieką Gęśnik – ftalan dietylu (**347 %**), chlorobenzen (**1000 %**), tetrachloroeten (**960 %**), chloroform (**204 %**), kadm (**2740 %**), nikiel (**1630 %**), benzo(a)piren (**131 %**), benzo(b)fluoranten (**559 %**), benzo(g.h.i)perylene (**4625 %**) oraz benzo(k)fluoranten (**159 %**).
  - We wszystkich próbach wód i ścieków pozyskanych z kolektora ks1000, stawu wschodniego oraz z cieką wodnego Gęśnik przed i za tamą (Dolina Bobrów) stwierdzono obecność związków perfluorowanych PFAS, które stosowane są m.in. w pianach gaśniczych i z dużym prawdopodobieństwem mogły przedostać się do środowiska wraz z wodami pogaśniczymi. Autorzy opracowania nie posiadają jednak żadnych informacji dotyczących zarówno ilości jak i składu chemicznego stosowanych podczas pożaru środków gaśniczych.

- Należy bezwzględnie podkreślić, iż nie wszystkie substancje zbadane i wykazane w raportach z badań laboratoryjnych mają określone wartości graniczne w przepisach prawnych obowiązujących na terenie Polski oraz UE.
- Ostateczne wnioski dotyczące faktycznego wpływu zanieczyszczeń za zdrowie i życie ludzi i zwierząt, opracowane na podstawie ekspertyzy, testów i analiz na tzw. ekotoksyczność pobranych próbek ścieków i wód powierzchniowych pozyskanych z kolektora kas1000, stawu wschodniego oraz ciekłu Gęśnik, przedstawione zostaną w kolejnym raporcie stanowiących część II.

## 6. Literatura i przypisy.

[1]	A. Jeżewska, Naftalen - metoda oznaczenia, PIMOŚ, 2002, nr 4(34)
[2]	Informacje z portalu Wikipedia, <a href="https://pl.wikipedia.org/">https://pl.wikipedia.org/</a>
[3]	Katalog International Labour Organization ICSC; <a href="https://ilo.org">https://ilo.org</a>
[4]	Informacje z portalu Chemwatch, <a href="https://chemwatch.net">https://chemwatch.net</a>
[5]	Uniwersytet Jagielloński. Wydział Chemii „Oznaczanie węglowodorów z grupy BTEX” materiały do zajęć <a href="http://www2.chemia.uj.edu.pl">http://www2.chemia.uj.edu.pl</a>
[6]	Centralny Instytut Ochrony Pracy CIOP; baza wiedzy o BHP/CHEMPYŁ/Baza niebezpiecznych substancji chemicznych; <a href="https://www.ciop.pl">https://www.ciop.pl</a>
[7]	Obwieszczenie Ministra Infrastruktury i Budownictwa z dnia 28 września 2016 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu rozporządzenia Ministra Budownictwa w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych (Dz. U. 2016, poz. 1757)
[8]	Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 27 sierpnia 2012 r. w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i jednolitych części wód podziemnych (Dz U. 2012 poz. 1576)
[9]	Inż. Joanna Jurewicz; Instytut Medycyny Pracy „Ftalan diizobutyłu. Dokumentacja proponowanych dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego” Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy” Rocznik 2023 nr 1(115).
[10]	Dr inż. Anna Jeżewska, Centralny Instytut Ochrony Pracy „Chlorobenzen -metody oznaczania na stanowiskach pracy” ; Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2019, nr 1(99)
[11]	Dr Renata Soćko; Instytut Medycyny Pracy „Tetrachloroeten Dokumentacja proponowanych dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego” Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2019, nr 4(102),
[12]	Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii „Zastosowanie spektrofotometrii w nadfiolecie i świetle widzialnym (UV-VIS) do oznaczania fenoli w wodzie” Gdańsk; 2010.
[13]	Zdzisław Brzeski; Klinika Chorób Wewnętrznych, Zawodowych i Toksykologii, Instytut Medycyny Wsi w Lublinie „Dioksyny i furany w środowisku i ich wpływ na organizm”;

	Medycyna Ogólna i Nauki o Zdrowiu, 2011, Tom 17, Nr 3,
[14]	Andrzej Sapata; CIOP; „Dimetoat – dokumentacja” Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy Numer 3 (33) 2002 .
[15]	Ustawa z dnia 13 kwietnia 2007 r. o zapobieganiu szkodom w środowisku i ich naprawie (Dz. U. z 2020, poz. 2187 t.j.)
[16]	Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo Ochrony Środowiska (Dz. U. z 2022, poz. 2556 z późn. Zm.)
[17]	Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 lipca 2019 r. w sprawie kryteriów oceny wystąpienia szkody w środowisku (Dz. U. z 2019, poz. 1383)
[18]	Ustawa z dnia 20 lipca 2017 r. – Prawo wodne (Dz. U. z 2023 r. poz. 1478, tekst jednolity)
[19]	Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz. U z 2016 r. poz. 1395).
[20]	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. z 2019 r. poz. 2148)
[21]	Ustawa z dnia 17 maja 1989 r. – Prawo geodezyjne i kartograficzne (Dz. U. 2021 poz. 1990, z późn. zm.).
[22]	Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) NR 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin (Inż. 32008R1272)
[23]	Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz. U. 2018 poz. 1286)
[24]	Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. 2017 poz. 2294)
[25]	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. 2019 poz. 1311)
[26]	Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) 2004/35/WE z dnia 21 kwietnia 2004 r. w sprawie odpowiedzialności za środowisko w odniesieniu do zapobiegania i zaradzania szkodom wyrządzonym środowisku naturalnemu.
[27]	„Mobilność pierwiastków towarzyszących odpadom hutnictwa cynku i ołowiu w środowisku.” Katarzyna NOWIŃSKA, Zdzisław ADAMCZYK Politechnika Śląska Górnictwo i geologia 2013 r.
[28]	Mobilność jonów metali w glebie – symulacja wymywania przez deszcze o różnym pH” Chemia Środowiska, mgr inż. Anna Dańczak, dr inż. Katarzyna Grudniewska Politechnika Wroclawska
[29]	„Nitrozwiązki aromatyczne – charakterystyka i metody biodegradacji” Alicja Wysocka, Agata Olszyna, Iga Komorowska, Magdalena Popowska, Zakład Mikrobiologii Stosowanej, Instytut Mikrobiologii, Wydział Biologii, Uniwersytet Warszawski, 2017 r.
[30]	„Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) – ich występowanie w środowisku i w żywności.” Kubiak M., 2013 r., Problemy Higieny i Epidemiologii

	Katedra Procesów i Urządzeń Przemysłu Spożywczego, Wydziału Mechaniczny, Politechnika Koszalińska w Koszalinie
[31]	„Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA).” Smolik E., Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego
[32]	„Azotany (III, V) jako istotne czynniki ryzyka zdrowia.” Tomczyk K., Dziubanek G., Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach
[33]	„Monitoring i analityka zanieczyszczeń w środowisku.” Stepnowski P., Uniwersytet Gdański, 2010 r.
[34]	„Jon amonu w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi – Znaczenie i zagrożenia dla bezpieczeństwa zdrowotnego Postępowanie w przypadku podwyższonych wartości stężeń” GIS, 2018 r.
[35]	„Zawartość fosforanów w wodach studziennych na przykładzie wsi Przeździeca.” Katarzyna Pawęska, Beata Malczewska, Barbara Zyglińska, PAN, 2011 r.
[36]	„Molibden i jego związki. Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy.” Gawęda E., Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy, 2014 r.
[37]	„Metale i metaloidy oraz ich związki. Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy.” Gawęda E., Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy, 2007 r.
[38]	„Ołów i jego związki nieorganiczne – metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy.” Surgiewicz J., Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy, 2016 r.
[39]	„Pary rtęci i jej związki nieorganiczne.” Sapota A., Podstawy i Metody oceny Środowiska Pracy, 2010 r.
[40]	„Arsen i jego związki w środowisku pracy-zagrozenia ocena narażenia” Gawęda E., Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy, 2005 r.
[41]	„Bar i jego związki rozpuszczalne.” Sapota A., Skrzypińska-Gawrysiak M., Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy, 2006 r.
[42]	„Narażenie zawodowe na związki chromu(VI).” Skowroń J., Konieczko K. Medycyna Pracy 2015 r.
[43]	„Zagrożenia zdrowotne wynikające z narażenia na cynk i jego związki nieorganiczne w przemyśle.” Pakulska D., Czerczak S., Medycyna Pracy 2017 r.
[44]	„Skutki zdrowotne środowiskowej i zawodowej ekspozycji na glin” Łukasz B., Rybakowska I. M., Krakowiak A., Sein Anand J., Medycyna Pracy 2017
[45]	„Kadm – zagrożenie i skutki zdrowotne.” Czeczot H., Majewska M., Katedra i Zakład Biochemii, I Wydział Lekarski, Warszawski Uniwersytet Medyczny, Warszawa, Toksykologia 2010 r.
[46]	„Kobalt w środowisku pracy – zagrożenia i oznaczanie.” Gawęda E., Bezpieczeństwo pracy nauka i praktyka, 2000 r.
[47]	„Magnez – pierwiastek niezbędny do prawidłowego funkcjonowania organizmu.” Szymczyk H., Uniwersytet Medyczny w Lublinie, Farmacja Współczesna 2016 r.
[48]	Manganizm - choroba neurodegeneracyjna mózgu spowodowana zatruciem manganem Rybakowska I. M., Kaletha K., Sein Anand J., Gdański Uniwersytet Medyczny, Pomorskie Centrum Toksykologii 2012 r.
[49]	„Toksyczność miedzi, cynku oraz kadmu, rtęci i ołowiu dla człowieka, kręgowców i organizmów wodnych.” Piontek M., Fedyczak Z., Łuszczewska K., Lechów H., Inżynieria Środowiska, Uniwersytet Zielonogórski 2014 R.

[50]	Ustawa z dnia 16 kwietnia 2004 r. o ochronie przyrody (Dz. U. 2023 r. poz. 1336),
[51]	„Rola składników mineralnych w rozwoju i prewencji nadciśnienia tętniczego.” Suliburska J., Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, WYBRANE PROBLEMY KLINICZNE 2010 r.
[52]	„Właściwości biologiczne i fizyko-chemiczne talu.” Muszyńska B., Rojowski J., Dobosz K., Opoka W., Uniwersytet Jagielloński 2015 r.
[53]	„Wanad – zagrożenia i nadzieje.” Urban J., Antonowicz-Juchniewicz J., Andrzejak R., Akademia Medyczna we Wrocławiu Medycyna Pracy 2001 r.
[54]	„Znaczenie wapnia w metabolizmie człowieka i czynniki wpływające na jego biodostępność w diecie” Szeleszczuk Ł., Kuras M., Warszawski Uniwersytet Medyczny 2014 r.
[55]	„Żelazo w wodzie przeznaczony do spożycia przez ludzi. Znaczenie i zagrożenia dla bezpieczeństwa zdrowotnego Postępowanie w przypadku podwyższonych wartości stężeń.” GIS 2018 r.
[56]	
[57]	dr Danuta Ligocka -Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2007 nr 4(54) „Ksylen – mieszanina izomerów”
[58]	Urszula Dmitruk, Edward Zbieć, Jan Dojlido „Ochrona środowiska”; 2006; nr 3
[59]	inż. Agnieszka Woźnica „Ftalan dimetylu. Metody oznaczania” Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2019, nr 2(100).
[60]	Centralny Instytut Ochrony Pracy CIOP; baza wiedzy o BHP/CHEMPYŁ/Baza niebezpiecznych substancji chemicznych; <a href="https://www.ciop.pl">https://www.ciop.pl</a>
[61]	inż. Agnieszka Woźnica Centralny Instytut Ochrony Pracy –Państwowy Instytut Badawczy „Ftalan dietylu Oznaczenie w powietrzu na stanowiskach pracy”; Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2017, nr 1(91)
[62]	Prof. Sławomir Czerczak; Instytut Medycyny Pracy „Ftalan dibutyli –Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego” ; Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2012, nr 3(73).
[63]	Prof. Marek Korbas , Instytut Ochrony Roślin -PIB „Zmiany w dostępności fungicydów w dobie wycofywania substancji czynnych” Poznań, 2021.
[64]	Jolanta Surgiewicz ; CIOP , „Cyna i jej związki nieorganiczne. Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy” Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2016, nr 2(88)
[65]	International Labour Organization – karta ICSC nr 1508 (listopad 2003), <a href="https://www.ilo.org">https://www.ilo.org</a>
[66]	Joanna Poluszyńska „Oznaczanie substancji ropopochodnych za pomocą chromatografii gazowej połączonej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym” Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska ; Opole 2009
[67]	Natalia Gmitrzuk SGGW Warszawa; „Związki ropopochodne w olejach różnego typu” Inżynieria i Ochrona Środowiska 2013, t. 16,nr 4.
[68]	A. Kucharska, K. Góralczyk „Wszechobecne związki perfluorowane” Roczniki Państwowego Zakładu Higieny PZH, 2011 Tom 62, Nr 2
[69]	Shuyan Zhao „Fate of 6:2 fluorotelomer sulfonic acid on hydroponic culture: Uptake,



	translocation and biotransformation” Environmental Pollution Volume 252, Part A, September 2019,
[70]	Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 25 czerwca 2021 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U 2021, poz. 1475)
[71]	Informacje z portalu Wikipedia, <a href="https://pl.wikipedia.org/">https://pl.wikipedia.org/</a>
[72]	Informacje z portalu internetowego Generalnej Dyrekcji Ochrony Środowiska: <a href="http://geoserwis.gdos.gov.pl">http://geoserwis.gdos.gov.pl</a>
[73]	Informacje z portalu internetowego Państwowego Instytutu Geologicznego <a href="http://geolog.pgi.gov.pl">http://geolog.pgi.gov.pl</a>