

RADIOAKTIVNOST FOSFATNIH MINERALNIH PROIZVODA*
RADIOACTIVITY OF PHOSPHATE MINERAL PRODUCTS

Branislava Mitrović, Gordana Vitorović, Mirjana Stojanović, D. Vitorović**

Fosfatna industrija predstavlja jedan od najvećih zagađivača životne sredine uranijumom. Preradom fosforne rude dobija se veliki broj različitih proizvoda, od kojih su posebno značajni fosfatna mineralna đubriva i fosfatni mineralni dodaci (di- i monokalcijum fosfat). Fosfatni mineralni dodaci koji se koriste u smešama za ishranu životinja mogu sadržati visoke aktivnosti uranijuma. Istraživanja u ovom radu treba da pruže odgovor u kojoj meri fosfatni mineralni proizvodi (fosfatna đubriva i fosfatni mineralni dodaci stočnoj hrani) doprinose kontaminaciji zemljišta, biljaka i životinja.

Ključne reči: fosfatni mineralni proizvodi, životna sredine, uranijum, stočna hrana

Uvod / Introduction

Sva živa bića na Zemlji izložena su dejstvu jonizujućeg zračenja. Nivo prirodne radioaktivnosti na Zemlji zavisi od: sadržaja prirodnih radioaktivnih elemenata u biosferi, od vrste kosmičkog zračenja, geoloških karakteristika zemljišta, nadmorske visine kao i od geografske širine i dužine. Zato se i nivo prirodne radioaktivnosti razlikuje širom zemaljske kugle, od mesta do mesta. Tehnološki uslovljena povišena prirodna radioaktivnost (technologically exchanged natural radioactivity) je pojam relativno novijeg datuma. Uveden je polovinom sedamdesetih godina i označava izlaganje prirodnim izvorima zračenja koja se ne bi pojavila bez prethodne tehnološke aktivnosti. Proizvodnjom fosfatnih mineralnih proizvoda iz fosfornih ruda, apatita i fosforita, preko 90 % uranijuma ostaje u finalnim proizvodima. Na osnovu podataka da se u svetu godišnje prerađuje oko 135 miliona tona fosfornih ruda, procenjuje se da se godišnje može očekivati unos od 21.000 t uranijuma u životnu sredinu, što predstavlja oko 73% od ukupnog unosa

* Rad primljen za štampu 01. 11. 2010. godine

** Mr sci. vet. med. Branislava Mitrović, asistent, dr sci. vet. med. Gordana Vitorović, profesor, Katedra za radiologiju i radijacionu higijenu, Fakultet veterinarske medicine Univerziteta u Beogradu; dr sci. Mirjana Stojanović, ITNMS-Beograd; dr sci. Duško Vitorović, profesor, Poljoprivredni fakultet Univerziteta u Beogradu

(Dangić, 1995). Ovakvi unosi uranijuma u životnu sredinu mogu predstavljati značajne lokalne rizike izlaganja stanovništva jonizujućem zračenju, ali i dovesti do povećanja nivoa osnovnog zračenja (FON) u određenim regionima. Iako su životna sredina i sve biološke zajednice u njoj oduvek bili izloženi prirodno radioaktivnom zračenju, postavlja se pitanje da li se biološke zajednice prilagođavaju proizvedenim radioaktivnim supstancama koje je čovek uneo u životnu sredinu svojom delatnošću.

Cilj ovog rada je da se istakne značaj monitoringa kao i kontrole proizvodnje i upotrebe fosfatnih mineralnih proizvoda, u cilju sprečavanja uključanja uranijuma u lanac ishrane (zemljište – biljke – životinje – čovek).

Prisutnost uranijuma u životnoj sredini / Uranium in environment

^{238}U je rodonačelnik porodice urana (uranovog niza), sa vremenom poluraspada od 4.47×10^9 godina. Prirodni uranijum se smatra slabo radioaktivnim elementom, ali hemijski toksičnim, jer se radi o teškom metalu.

U životnoj sredini uranijum je normalno prisutan u zemljištu, stenama i vodi. Prirodni sadržaj uranijuma u vulkanskim stenama kreće se 0,1-5 mg/kg (ppm), u sedimentnim stenama 0,5-4 mg/kg, a u fosfatnim stenama 30-300 mg/kg. U zemljištima je uranijum prisutan u obliku oksida, a sadržaj uranijuma kreće se u opsegu 1-4 mg/kg i različit je u pojedinim delovima sveta.

Jedinjenja uranijuma pripadaju sledećim oksidacionim stanjima: +3, +4, +5 i +6, pri čemu oksidaciono trovalentno i petovalentno stanje (+3 i +5) nije stabilno. Ciklus uranijuma u prirodi obuhvata litosferu i hidrosferu. Osnovni faktori koji utiču na kretanje uranijuma kroz litosferu su redoks potencijal i kiselost sredine. Oksidacijom četvorovalentnog uranijuma započinje kretanje uranijuma u prirodi. Sve dok su kompleksi uranijuma u vodenoj fazi stabilni, odvija se proces širenja uranijuma kroz prirodu. Proces kontaminacije zemljišta uranijumom se prekida kada se uranijum redukuje ili fiksira. Međutim, sa izmenom uslova u prirodi, fiksiran uranijum se može ponovo pokrenuti i tako ciklus ponovo otpočinje (Veselinović i sar., 1995).

Fosfatni proizvodi kao antropogeni izvor uranijuma / Phosphatic products as anthropogenic source of uranium

Uranijum koji se unese u životnu sredinu iz antropogenih izvora, učestvuje u geohemijskim procesima na isti način kao i elementi iz prirodnih izvora. Treba naznačiti da se uranijum koji se u zemljištu pojavljuje iz geohemijskih izvora nalazi u manje pristupačnim ili sasvim nepristupačnim oblicima, dok je uranijum koji u zemljište dospeva iz antropogenih izvora najčešće u takvim oblicima da je njegova pristupačnost za biljke veća. Jedna od najznačajnijih nenuklearnih industrija kojom se radionuklidi unose u životnu sredinu je fosfatna industrija, sa finalnim proizvodima koji imaju sve veću primenu. Smatra se da je radioaktivna

opasnost koja nastaje u procesima proizvodnje fosfata približna opasnosti koja postoji u rudnicima uranijuma (Stojanović i sar., 2006). Primena veštačkih fosfatnih đubriva predstavlja daleko najveći antropogeni izvor unošenja urana i pratećih radionuklida (Ra i Th) u životnu sredinu (Šatalov i Laskorin, 1989). Osim procena koliko će se uranijuma uneti u zemljišta tretirana fosfornim đubrivima, nema mnogo literaturnih podataka o sudbini tako unetog uranijuma u zemljište.

Proizvodnja fosfornih đubriva se zasniva na rastvaranju prirodnih fosfata sumpornom kiselinom, pri čemu u prvoj fazi nastaje fosforna kiselina, koja dalje rastvara prirodne fosfate gradeći kao krajnji produkt fosforna đubriva. Rastvaranjem afričkih prirodnih fosfata sumpornom kiselinom, 90-95% uranijuma prisutnog u fosfatima prelazi u fosfornu kiselinu, da bi se kao krajnji produkt deponovao u fosfornim đubrivima. Objašnjenje ove pojave leži u činjenici da je uranijum u afričkim fosfatima dominantan u šestovalentnom obliku, za razliku od američkih fosfata, gde se uranijum nalazi dominantno u četvorovalentnom obliku i čijom preradom 60-80 % uranijuma pređe u fosfornu kiselinu. Deponovan uranijum u superfosfatu je u obliku uranijsulfata $UO_2(SO_4)$ i uranosulfata $U(SO_4)_2$, oba rastvorljiva u vodi (Rothbaun i sar., 1979).

Preradom fosfornih ruda dobijaju se i mono- i dikalcijum fosfat koji se u ishrani životinja koriste kao izvor kalcijuma, a mogu sadržati jako visoke koncentracije uranijuma, čak preko 200 ppm (Aruda-Neto i sar., 2004b). Ovakvi mineralno-vitaminski dodaci stočnoj hrani, sa visokim sadržajem uranijuma, mogu predstavljati rizik po zdravlje, kako životinja tako i ljudi, a naročito dece.

Kontaminacija zemljišta usled primene fosfornih đubriva / *Phosphorus fertilizers as a source of land contamination*

Kao fosfatna đubriva u našoj zemlji se najčešće proizvode: prosti superfosfat i dvojni superfosfat, obogaćen superfosfat, koji se međusobno razlikuju po sadržaju aktivne komponente (P_2O_5). Daljom preradom mogu se dobiti druge vrste đubriva (mešana, kompleksna) i fosfati za ishranu stoke.

Sa stanovišta radioekologije poseban interes predstavlja proučavanje migracije radionuklida u zemljištu kao dela biogenocenoze i osnovnog resursa u poljoprivrednoj proizvodnji. Osnovni fizičko-hemijski faktori koji utiču na pokretljivost radionuklida i njihovo usvajanje od strane biljaka su: kapacitet adsorpcije i sadržaj razmenjivih katjona, mineraloški i mehanički sastav, kiselost zemljišta, sadržaj organskih materija i radionuklida u zemljištu (Stojanović i sar., 1993).

Na eksperimentalnim poljoprivrednim zemljištima u Rothamstedu u Engleskoj Rothbaum i saradnici (Rothbaun i sar., 1979) su analizirali ilovačastu zemlju, koja je đubrena 85 godina superfosfatima, sa oko 33 kg P/ha godišnje (15 g U/ha). Utvrđeno je da je 0.45 mg U/kg akumulirano u oraničnom, površinskom zemljištu. Sadržaj uranijuma u zdravici (donji sloj tla, 23-46 cm) pokazuje da nema obogaćivanja uranijumom. Ovako unet uranijum u odsustvu organskih materija, najčešće huminske kiseline koja ga adsorbuje i fiksira, može postati pokre-

tan i transportovati se zemljišnim rastvorima kao šestovalentni karbonatni kompleks ili kao dvovalentni uranil jon.

Ispitujući zemljišta tipa pseudoglej i černoziem, Sarić i saradnici (1993) su došli do zaključka da je u proseku od 28% došlo do povećanja sadržaja uranijuma u zemljištima tretiranim fosforinim đubrivima u odnosu na netretirana zemljišta u periodu od 25 godina.

Manojlović i saradnici (Manojlović i sar., 1989) nisu utvrdili značajne razlike u sadržaju uranijuma između neđubrenih zemljišta i onih đubrenih fosfatnim đubrivima zbog relativno male radioaktivnosti izazvane korišćenjem fosforinih đubriva. Tako, radioaktivnost izazvana jednogodišnjim đubrenjem, prema orijentacionim procenama, iznosi samo hiljaditi deo prirodne radioaktivnosti zemljišta.

Kontaminacija biljaka uranijumom /

Uranium contamination of plants

Biljne vrste poseduju različitu sposobnost akumuliranja radionuklida, bilo preko nadzemnih organa – listova, ili korenovog sistema. Biljke koje imaju plitak koren apsorbuju više radionuklida nego biljke sa dubljim korenom. Ova pojava se objašnjava time da se najveći deo radioaktivnih elemenata (oko 85%) zadržava u površinskom sloju dubine 5 cm (Đurić i Popović, 1994).

Radionuklidi, uključujući i uranijum, slede iste metaboličke i biohemijske puteve kao i njihovi analozi, što je bitno za mehanizme transporta, distribucije i nagomilavanja u pojedinim fazama biljke-zemljište. Organske materije prisutne u zemljištima pokazuju različit uticaj na dostupnost radionuklida biljkama. U zemljištima sa visokim sadržajem humusa smanjena je apsorpcija radionuklida od strane biljaka, jer huminska kiselina apsorbuje jone metala. Sa druge strane, obrazovanje jedinjenja radionuklida sa organskim ligandima helatnog tipa povećava njihovu mobilnost u zemljištu, a samim tim i njihovu dostupnost biljkama.

Snižavanjem pH vrednosti zemljišta povećava se mobilnost većine radionuklida, kao i jačina usvajanja od korenovog sistema biljaka. U opsegu pH zemljišta 5.3-7.5 biljkama je uran dostupan u minimalnim količinama (Kovalevski, 1973). Stepem deponovanja uranijuma zavisi od biljne vrste i njenih genotipova, pa je i distribucija uranijuma kroz biljne organe specifična za svaku biljnu vrstu. Sarić i sar. (1993) i Stojanović i sar. (1993) su utvrdili da se uranijum najvećim delom akumulira u korenovom sistemu, delimično se distribuira do listova, manje se zadržava u stablu, a najmanje u generativnim organima. Takođe, starost biljke i njenih organa utiče na akumulaciju uranijuma tako što se uranijum daleko više sakuplja u starim listovima nego u mladim.

Mogućnost kontaminacije životinja uranijumom / *Uranium contaminantion of animals*

Životinje se mogu kontaminirati uranijumom na tri načina: preko kože, inhalacijom i ingestijom. Uranijum kao hemijski i radiloški toksičan element u organizam životinja najčešće dospeva putem ingestije. Obroci za životinje moraju biti tako izbalansirani da mogu da podmire sve potrebe životinja za hranljivim materijama, pa se stoga stočnoj hrani dodaju fosfatni mineralni dodaci. Ovi dodaci mogu sadržati radioaktivne elemente, pre svega uranijum, čime se može povećati ukupna radioaktivnost obroka za životinje. Najčešće korisćeni mineralni doadaci za ishranu goveda, svinja i živine su di- i monokalcijum fosfat, koji se dodaju radi zadovoljenja potreba životinja za Ca i P, a mogu dovesti i do kontaminacije životinja uranijumom (Arrudaneto i sar., 1997; Izak-Biran i sar., 1988). Na Katedri za radiologiju i radijacionu higijenu, Fakulteta veterinarske medicine u Beogradu, gaspektrometrijskom analizom kontrolisani su uzorci mono- i dikalcijum fosfata iz uvoza i domaće proizvodnje. Najviša izmerena aktivnost ^{238}U u uzorcima mono- i dikalcijum fosfata iz uvoza je bila 2000 Bq/kg (poreklom iz Španije i iz Italije), dok je u uzorku dikalcijum fosfata iz domaće proizvodnje (IHP „Prahovo“) aktivnost ^{238}U bila 1800 Bq/kg.

Ingestija uranijuma kod životinja započinje još u najranijem periodu (obično odmah posle zalučenja) i traje sve do klanja, pa se može govoriti o hroničnoj kontaminaciji. Stepenn prelaza radionuklida iz digestivnog trakta se razlikuje u zavisnosti od vrste životinja, što se nadalje može sagledati preko koeficijenta prelaza (Kp) (IAEA, 1994). Koeficijent prelaza (Kp) za ^{238}U je: za kravlje mleko $4,0 \times 10^{-4}$, juneće meso $3,0 \times 10^{-4}$, svinjsko meso $6,2 \times 10^{-2}$, za živinsko meso i jaja 1. S obzirom na to da je kod živine koeficijent prelaza za ^{238}U - 1, ova vrsta je posebno ugrožena, a samim tim i meso živine može predstavljati potencijalnu opasnost u ishrani ljudi.

Nedovoljan broj stručnih radova kojim bi se potvrdilo da li uranijum u hrani za životinje zaista ima štetne efekte po zdravlje životinja i da li je realan njegov prelaz u animalne proizvode, imaju za posledicu to da za sada ne postoje maksimalno dozvoljene koncentracije uranijuma u hrani za životinje predložene od strane Međunarodne atomske agencije i Euratoma. Varga (2008) je, na osnovu različitih faktora i koeficijenata prelaza dao preporuku da dozvoljena aktivnost ^{238}U u hrani za preživare bude 300 Bq/kg, a u hrani za živinu 100 Bq/kg. U našoj zemlji su Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede i Ministarstvo nauke i zaštite životne sredine doneli preporuku o maksimalno dozvoljenoj koncentraciji ^{238}U u uzorcima stočne hrane i dozvoljenim dodacima za stočnu hranu (br. 532-04-03129/2005-02, od 08.02.2006. god.) (tabela 1).

Tabela 1. Maksimalno dozvoljena koncentracija ^{238}U u uzorcima stočne hrane i dozvoljenim dodacima za stočnu hranu /
Table 1. Maximum permitted concentration of ^{238}U in samples of cattle feed and permitted additives for cattle feed

Uzorak / Sample	Maksimalno dozvoljena koncentracija ^{238}U Bq/kg / Maximum permitted concentration of ^{238}U Bq/kg	
Dikalcijum fosfat, Monokalcijum fosfat / <i>Dicalcium phosphate, Monocalcium phosphate</i>	500	
Hraniva, predsmеше, smeše i dozvoljeni dodaci namenjeni za ishranu goveda / <i>Feed, premixes, mixes, and permitted additives for cattle diets</i>	500	
Gotova hrana, gotove smeše za ishranu ostalih životinja / <i>Ready feed, ready mixes for diets of other animals</i>	50	
Udeo predsmеше i dozvoljenih dodataka u hrani / <i>Premixes and permitted additives that are added</i>	do 10 % u hranu / <i>Up to 10 % in feed</i>	500
	od 11 % do 15 % u hranu / <i>from 11 % to 15 % in feed</i>	350
	od 16 % do 20 % u hranu / <i>from 16 % to 20 % in feed</i>	250
	od 21 % do 25 % u hranu / <i>from 21 % to 25 % in feed</i>	200
	od 26 % do 30 % u hranu / <i>from 26 % to 30 % in feed</i>	150

Zaključak / Conclusion

U cilju dobijanja zdrave i bezbedne hrane za ljudsku ishranu neophodno je stalno sprovođenje monitoringa na teritoriji Republike Srbije, sa posebnim osvrtom na lanac ishrane: zemljište – biljke – životinje – čovek. Podaci dobijeni monitoringom o nivou aktivnosti ^{238}U u životnoj sredini treba da budu osnova pri utvrđivanju granica radioaktivne kontaminacije za fosfatna mineralna đubriva i fosfatne mineralne dodatke za ishranu životinja. Takođe, potrebna je redovna kontrola fosfornih ruda iz uvoza, kao i svih proizvoda, kako iz uvoza tako i iz domaće proizvodnje. Samo na ovaj način možemo sprečiti da se uranijum iz antropogenih izvora uvede u lanac ishrane i da na taj način dospe i do čoveka kao krajnjeg potrošača.

Literatura / References

1. Arruda-Neto JDT, Tavares MV, Filadelfo M. Concentration of uranium in animal feed supplements: measurements and dose estimates. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1997; 221: 97-104.

2. Aruda-Neto JDT, Manso Guevara MV, Nogueira GP, Saiki M, Cestari AC, Shtejer K *et al.* Long term accumulation of uranium in bones of Wistar rats as a function of intake dosages. *Radioactive Protection Dosimetry* 2004b; 112(3): 385-93.
3. Dangić A. Geohemijski procesi u prirodi i radionuklidi. jonizujuća zračenja u prirodi (monografija). JDZZ, Beograd, 1995, 41-56.
4. Đurić G Popović D. Radioaktivno zagađivanje biljaka. *Ekologica*, 1994, Beograd, 19-23.
5. IAEA. Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in temperate environments. Technical reports series No. 364, Vienna, 1994.
6. Izak-Biran T, Schlesinger T, Weingarten R, Even O, Shamai Z, Israeli M. Concentrations of U and Po in animal feed supplements, in poultry meat and eggs. *Health Physics* 56; 1988: 315-9.
7. Kovalevski AL. O fiziološkim barrierama proglašavanja u rastenju po otkrovenju koncentracija urana u pitajomim sred. *Siktikvar* 1973; 92-8.
8. Manojlović S, Bikit I, Slivka J, Vesković M, Čonkić Lj, Dozet B, Krmar M. Da li đubriva koja sadrže fosfor zagađuju zemljišta radionuklidima iz uranovog niza. VIII Jugoslovenski simpozijum „Oštećenje zemljišta i problemi njegove zaštite“, Žabljak, 1989. Zbornik radova, 11-28.
9. Pantelić G, Javorina LJ, Vitorović G, Vuletić V, Tanasković I, Eremić-Savković M. Two decades of ¹³⁷Cs activity measurements in cattle feed and milk in Serbia. IRPA, Regional Congress for Central and Eastern Europe – Regional and Global Aspects of radiation protection, 24-28 September, Brasov, Romania. Available from: Final programme and Full Papers CD, 2007.
10. Rothbaum HP, McGaveston DA, Wall T, Johnston AE, Matiningly. Uranium accumulation in soil from long-continued applications of superphosphate. *J Soil Sci* 1979; 147-53.
11. Sarić M, Jocić B, Kostić M, Marinković N, Stojanović M, Ljesov D, Bikit I. Uticaj upotrebe fosfornih đubriva na sadržaj urana u zemljištu i biljkama. Uticaj upotrebe fosfornih đubriva na kontaminaciju uranom, Naučni skup SANU, 1993, knjiga 5, 57-73.
12. Sarić M, Stojanović M, Babić M. Koncentracija urana kod različitih vrsta gajenih biljaka. XI Simpozijum društva za fiziologiju biljaka. Novi Sad, 1995, 47.
13. Stojanović M, Radosavljević S, Martinović Lj. Osobine urana i njegova distribucija u zemljištu i biljkama. Uticaj upotrebe fosfornih đubriva na kontaminaciju uranom. Naučni skup SANU, 1993; knjiga 5, 1-18.
14. Stojanović M, Babić M, Stevanović D, Martinović Lj. Efekat višegodišnje primene fosfornih đubriva na kontaminaciju zemljišta Srbije. Kontaminacija zemljišta Srbije radionuklidima i mogućnost njihove remedijacije. Monografija, ITNMS 2006; 67-115.
15. Šatalov VV, Laskorin BN. Hemij estesvenih radionuklidov i Voprosi zaštiti okrucaicei sredi. *Himij Urana*, Nauka, Moskva, 1989, 17-56.
16. Varga B. Regulations for radioisotope content in food- and feedstuffs. *Food and Chemical Toxicology* 2008; 46: 3448-57.
17. Veselinović SD, Gržetić I, Čarmam AŠ, Marković AD. Stanja i procesi u životnoj sredini, I knjiga. Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 1995.

ENGLISH

RADIOACTIVITY OF PHOSPHATE MINERAL PRODUCTS

Branislava Mitrović, Gordana Vitorović, Mirjana Stojanović, D. Vitorović

The phosphate industry is one of the biggest polluters of the environment with uranium. Different products are derived after processing phosphoric ore, such as mineral and phosphate fertilizers and phosphate mineral supplements (dicalcium-and monocalcium phosphate) for animal feeding. Phosphate mineral additives used in animal food may contain a high activity of uranium. Research in this study should provide an answer to the extent in which phosphate mineral products (phosphate fertilizer and phosphate mineral feed additives) contribute to the contamination of soil, plants and animals.

Key words: phosphate mineral products, environment, uranium, feedstuffs

РУССКИЙ

РАДИОАКТИВНОСТЬ ФОСФАТНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ

Бранислава Митрович, Гордана Виторович, Миряна Стоянович, Д. Виторович

Фосфатная промышленность представляет собой один из самых больших загрязнителей окружающей среды ураном. Обработкой руды получается большое число различных продуктов, из которых отдельно значительны фосфатные минеральные удобрения и фосфатные минеральные добавки (ди- и монокальций фосфат). Фосфатные минеральные добавки, используемые в смесях для кормления животных могут содержать высокие активности урана. Исследования в этой работе нужны подать ответ в какой мере фосфатные минеральные продукты (фосфатные удобрения и фосфатные минеральные добавки корму для скота) способствуют контаминации почвы, растений и животных

Ключевые слова: фосфатные минеральные продукты, окружающая среда, уран, корм для скота