



**POLITECHNIKA
BYDGOSKA**
im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich

RADA NAUKOWA DYSCYPLINY ROLNICTWO I OGRODNICTWO

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Adrianna Grobelna

**WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE GLEB PODDANYCH
ODDZIAŁYWANIU ZANIECZYSZCZEŃ POPRZEMYSŁOWYCH
DAWNYCH ZAKŁADÓW „ZACHEM”**

***PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF SOILS SUBJECT TO
THE IMPACT OF POST-INDUSTRIAL CONTAMINATION OF THE
FORMER "ZACHEM" PLANT***

DZIEDZINA: AGRONOMIA

DYSCYPLINA: ROLNICTWO I OGRODNICTWO

PROMOTOR PRACY

dr hab. inż. Hanna Jaworska, prof. PBŚ

Wydział Rolnictwa i Biotechnologii

Pracownia Gleboznawstwa i Biochemii

Bydgoszcz, 2023

STRESZCZENIE

Zakłady Chemiczne „Zachem” istniały na terenie Bydgoszczy od 1948 roku jako przedsiębiorstwo wielkiej branży chemicznej. Siedziba firmy mieściła się przy ulicy Wojska Polskiego 65 w Bydgoszczy, w województwie kujawsko-pomorskim. Od 1939 do roku 1945 na tym samym terenie istniała fabryka DAG Fabrik Bromberg wzniesiona na potrzeby produkcji materiałów wybuchowych i elaboracji amunicji na potrzeby III Rzeszy. Od roku 1945 cały zakład przejął Centralny Zarząd Przemysłu Chemicznego, dzieląc teren z Centralnym Zarządem Przemysłu Zbrojeniowego [Kasperczyk i Wilusz 1993].

W roku 1948 władze podjęły decyzję o wznowieniu produkcji materiałów wybuchowych w związku z zaostrzeniem się konfliktu wojennego. Symboliczna data początków istnienia Zakładów Chemicznych „Zachem” to 4 grudnia 1948 roku, kiedy uruchomiona została pierwsza instalacja do produkcji trotylu [Budka i in., 2015, Kamosiński 2015]. Zakład wykorzystywał poniemiecką infrastrukturę prowadząc produkcję trotylu (TNT) oraz od 1950 roku heksogenu (RDX) dla wojska. Produkcja jednego dnia wynosiła 80 ton materiałów wybuchowych. W roku 1951 uruchomiona została druga linia produkcyjna trotylu. W roku 1953 zakład rozpoczął eksport wyrobów między innymi do krajów socjalistycznych i Chin [Długosz 1995].

W listopadzie 1952 roku na linii produkcyjnej trotylu doszło do potężnej eksplozji, w której wyniku zginęło 15 pracowników a 84 zostało rannych. Zniszczenie było odczuwalne w promieniu 10 kilometrów od miejsca wybuchu [Jasiński 2012]. W 1968 roku nastąpił drugi wybuch, mniejszy i nie tak tragiczny w skutkach [Bacciarelli 1996].

W połowie lat 50. XX wieku podjęto decyzję o rozszerzeniu asortymentu produkcji o półprodukty chemiczne, barwniki oraz tworzywa sztuczne [Kamosiński 2007]. W zakładach funkcjonowały wydziały: barwników, syntezy tworzyw sztucznych, półproduktów organicznych, doświadczalny oraz specjalny

(produkcja materiałów wybuchowych) [Kamosiński 2015]. W kolejnych latach w wyniku przeróbek przez pracowników aparatury chemicznej uruchomiono nową linię produkcyjną: aniliny, nitrobenzenu, dinitrobenzenu, metanitroaniliny, siarczanu hydrazyny, barwników helionowych, kwasowych i tłuszczowych, pigmentów, laków, benzenosulfochloru, polwinitu, folii z PCW oraz syntetycznego fenolu [Kasperczyk 1993].

Osiągnięcia technologiczne „Zachemu” to: rodzima technologia produkcji dianu, służącego do wytwarzania żywic epoksydowych, technologia wytwarzania poliwęglanu, wdrożenie patentowej metody wytwarzania barwników na włóknie, pologonów, technologia produkcji ketonu Michlera, rozjaśniaczy optycznych oraz produkcja płyt ze spienionego polichloru winylu [Kamosiński 2007].

W najlepszych latach rozwoju zakład zajmował 484 ha powierzchni, wyposażony był w 120 kilometrów dróg, 70 kilometrów bocznic kolejowych i 200 kilometrów sieci energetycznych wysokiego napięcia. Zalesiony teren zakładów ogrodzony był podwójnym płotem z drutu kolczastego, a chronił go oddział Zakładowej Straży Przemysłowej.

W latach 70. XX wieku zakład otrzymał brytyjską technologię produkcji pianek poliuretanowych, która była zakupiona przez PRL jako część kompleksu licencyjnego samochodu Fiat 126p [Kamosiński 2007]. W 1974 roku uruchomiono zakład syntezy a w nim instalacje elektrolizy solanki, fosgeny, DNT, toluenodiaminy (TDA) i toluenodiiizocyanianu (TDI – surowiec do produkcji pianek), w latach 1976–1981 – instalację epichlorohydryny (EPI – do żywic syntetycznych), na podstawie zmodyfikowanej licencji zagranicznej. W latach 70. XX wieku nie powstały żadne obiekty służące ochronie środowiska [Kasperczyk i Wilusz 1993]. Produkty uboczne wytwarzane na terenie zakładu to: folie, wykładziny podłogowe, kleje do wykładzin.

W początkach lat 80. XX wieku instalacje produkcyjne na terenie zakładu były w części przestarzałe i wyeksploatowane. Ich dalsze użytkowanie groziło skażeniem środowiska naturalnego. Drogi, sieci kanalizacyjne i wodociągowe, energetyczne oraz łączności wykorzystywano bez remontów od chwili zbudowania w czasie II wojny światowej. Zakład był największym trucieliem środowiska w województwie. Na jego terenie składowano hałdy odpadów (szlamy, smoły, pył paleniskowy, gips), do Wisły wpuszczano 90000m³ ścieków, które oczyszczano tylko częściowo w sposób mechaniczny. Do atmosfery emitowano wyloty poprodukcyjne powstające przy produkcji fenolu, aniliny, nitrozwiązków, barwników i chloru [Kamosiński 2007]. W 1963 roku po raz pierwszy oficjalnie w prasie ukazała się wiadomość o pogorszeniu jakości wody w dolinie Wisły poniżej zakładu, co spowodowało, że od roku 1969 do 2014 mieszkańcom Łęgnowa i Otorowa dostarczano wodę za darmo [Jaskot, 2018]. W 1985 roku na terenie Kapuścisk wywieszono instrukcje zachowania się mieszkańców w razie awarii instalacji Zachemu [Bacciarelli 1996]. W roku 1990 zakłady znajdowały się wśród 400 przedsiębiorstw państwowych przeznaczonych do powszechnej prywatyzacji, czego nie przeprowadzono z powodu niekonsekwentnej polityki. Na początku lat 90 zlikwidowano instalacje uciążliwe dla środowiska: fenolu, nitrobenzenu, aniliny, niektórych barwników oraz zaprzestano wykorzystywania freonu przy produkcji pianek [Kamosiński 2007].

Od roku 1992 rozwijano instalację produkcji TDI według własnej technologii zmodernizowano technologie przetwórstwa PCW oraz rozwijano produkcję pianek PUR, polwinitów i epichlorohydryny. Zakład zmniejszył ilość odpadów stałych i gazów odprowadzanych do atmosfery. Utworzono nowe izolowane składowisko odpadów oraz centralną stację neutralizacji ścieków [Bacciarelli 1996]. W roku 1992 część zakładu produkująca materiały wybuchowe została wydzielona jako Zakłady Chemiczne Nitro-Chem. Z zakładów wydzielono 16 spółek nie biorących bezpośredniego udziału

w produkcji, tworzących Grupę Zachem [Kasperczyk i Wilusz 1993]. W roku 2001 zakład spełnił wymogi Systemu Zarządzania Środowiskiem wg norm ISO 14001 oraz Systemu Zarządzania Zdrowiem i Bezpieczeństwem wg normy BS 8800. W latach 2001–2003 przeprowadzono modernizację instalacji TDI, pozwoliło to na podwojenie zdolności produkcyjnych. Na początku XXI wieku w skład firmy wchodziły cztery zakłady:

- Syntezy (produkcja TDI),
- EPI (produkcja epichlorohydryny),
- Centrum Biznesowe Pianki (produkcja pianek PUR),
- Centrum Biznesowe Tworzywa (produkcja tworzyw sztucznych).

Na początku 2006 roku podjęto decyzję o prywatyzacji. Ciech rozpoczął starania o zakup Zachemu od Nafty Polskiej, która była kontrolowana przez Skarb Państwa. Transakcja ta została sfinalizowana 20 grudnia 2006. Za 80% akcji, Ciech zapłacił 80 mln zł, zobowiązując się przeprowadzić do końca 2011 inwestycje w łącznej wysokości 176 mln zł [Mąka 2014]. Od momentu przejęcia firmy tylko w dwóch pierwszych latach uzyskiwała ona dodatni wynik ekonomiczny. Z końcem 2012 roku firma zakończyła działalność produkcyjną, pozostałe po zakładzie instalacje wyłączono i zdemontowano. 27 czerwca 2013 roku zmieniono nazwę na „Infrastruktura Kapuściska” S.A. 30 grudnia 2013 roku zarząd spółki złożył do sądu wniosek o upadłość. 14 marca 2014 roku sąd ogłosił upadłość likwidacyjną spółki „Infrastruktura Kapuściska Spółka Akcyjna” (następcy prawnego dawnego Zachemu). W związku z niezłożeniem do 8 lipca 2014 żadnej oferty kupna, rozpoczęto sprzedaż majątku w częściach. 21 grudnia 2015 roku miasto Bydgoszcz kupiło 9 km ulic zajmujących powierzchnię 19 ha na terenie upadłego przedsiębiorstwa. Umożliwiło to kursowanie po terenie dawnego zakładu komunikacji miejskiej [Jaskot 2018].

W glebach obszarów przemysłowych, poprzemysłowych oraz terenów przyległych do tych miejsc można zaobserwować podwyższone zawartości metali ciężkich [Kaszubkiewicz i, Kawałko 2009]. Metale ciężkie zaliczane są do głównych zanieczyszczeń środowiska przyrodniczego stanowiąc zagrożenie dla życia i zdrowia ludzi. Negatywnie wpływają na organizm ludzki zaburzając prawidłowe jego funkcjonowanie. Rosnąca aktualnie świadomość zagrożeń płynących z zanieczyszczeń środowiska naturalnego powoduje, że koniecznością stało się regularne sprawdzanie ich zawartości w powietrzu, glebie i żywności. Rozwój przemysłu sprzyja oraz zwiększa przedostawanie się ich do środowiska powodując duże zagrożenie dla organizmów żywych. Związki te wprowadzone do środowiska wpływają na wszystkie elementy łańcucha pokarmowego, czyli na przykład na drobnoustroje żyjące w glebie, rośliny zwierzęta, a także rośliny [Wyszkowska i Kucharski 2003]. Badania prowadzone na glebach poprzemysłowych Polski wskazują, że na tych terenach przekroczenia najwyższego dopuszczalnego stężenia(NDS) metali ciężkich są w ponad 70% pobranych i przebadanych próbek. Najczęściej przekroczenia NDS dotyczyły arsenu, którego zawartość została przekroczona w ponad 72% próbek [Piekut i in. 2018]. Inne badania na terenie Polski wykazują że średnie zawartości metali ciężkich kształtują się na wysokim poziomie: 41% chromu, 27% ołowiu, 21% cynku, 17% kadmu, 17% rtęci, 14% arsenu, 14% niklu i 10% miedzi [Stankiewicz, 2017].

Hipoteza badawcza zakłada negatywne oddziaływanie Zakładów Chemicznych „ZACHEM” w Bydgoszczy na właściwości fizyczne i chemiczne gleb obszaru Łęgnowo-Wieś w Bydgoszczy.

Celem głównym pracy jest ocena wpływu zanieczyszczeń poprzemysłowych dawnych Zakładów Chemicznych „ZACHEM” w Bydgoszczy na stan gleb z obszaru Łęgnowo- Wieś.

Cele szczegółowe to:

- Ocena morfologii gleb i właściwości skały macierzystej w oparciu o badania profili glebowych na terenie osiedla Łęgnowo-Wieś.
- Ocena właściwości fizykochemicznych gleb,
- Oznaczenie całkowitej zawartości metali ciężkich oraz ich form bioprzyswajalnych,
- Określenie całkowitej zawartości Hg,

W pracy dokonano także oceny stopnia zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi, którą dokonuje się na podstawie porównania stwierdzonych analitycznie zawartości tych substancji w glebie z odpowiednimi normami.

W Polsce akt prawny, który reguluje postępowanie z terenami zanieczyszczonymi to ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. - Prawo Ochrony Środowiska. Od 1 września 2016 weszło w życie nowe rozporządzenie w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi. Aktualizacja ustawy wprowadza między innymi art. 101, który mówi o konieczności stworzenia przez Ministra Środowiska do rozporządzenia określającego sposób prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni Ziemi. Główna zmiana, którą wprowadziło rozporządzenie z 2016 roku widoczna jest w zakresie określania dopuszczalnych standardów zanieczyszczeń z uwzględnieniem zawartości niektórych substancji w Ziemi lub glebie. Ponadto rozporządzenie ujednoliciło procedurę podobieństwa terenów zanieczyszczonych i wprowadza jej 5 etapów, a nie 3 jak w poprzednim rozporządzeniu. Według rozporządzenia w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni Ziemi gleby terenów przemysłowych zaliczane są do gleb grupy IV i oznaczone są symbolem Ba.

Oprócz opisanego powyżej rozporządzenia dotyczącego określania zawartości metali ciężkich w glebie, istnieje system oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb, opracowany przez zespół prof. Kabaty-Pendias z Instytutu

Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa (IUNG) w Puławach [1993]. Opracowana w IUNG ocena zanieczyszczenia gleb określa graniczne wartości dla 6 metali ciężkich, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oraz siarki.

Osiedle Łęgnowo-Wieś położone jest w województwie kujawsko-pomorskim, w południowo-wschodniej części miasta Bydgoszcz, w odległości około 5 kilometrów od jego centrum. Według podziału Polski na jednostki fizjogeograficzne zaproponowane przez Kondrackiego [2009], obszar badań znajduje się w centralnej części Kotliny Toruńsko-Bydgoskiej, stanowiącej część Pradoliny Toruńsko-Eberswaldzkiej. Teren badań leży na pradolinowym tarasie erozyjno-akumulacyjnym. Pod względem hydrograficznym teren należy do zlewni rzeki Wisły. Główne ciek powierzchniowe to: Wisła i jej lewobrzeżny dopływ- rzeka Brda, a ciekim podrzędnym jest lewobrzeżny dopływ Wisły- Kanał z Łęgnowa [Kondracki, 2009]. W sąsiedztwie terenu badań znajdują się tereny produkcyjne, mieszkaniowe, mieszkaniowo-usługowe, tereny ogrodów, drogi lokalne, tereny zieleni naturalnej, rzeka Wisła chroniona wałami przeciwpowodziowymi oraz oczyszczalnia ścieków „Kapuściska”. Od północy obszar ten sąsiaduje z ROD „Chemik”, od południa i południowego - zachodu graniczy z dawnymi Zakładami Chemicznymi „ZACHEM” i kompleksem leśnym, a od wschodu rozciąga się dolina Wisły z nieużytkami, terenami rolniczymi oraz osiedlem mieszkaniowym. Na badanym terenie oraz w jego bezpośrednim sąsiedztwie nie występują obszarowe formy ochrony przyrody utworzone na podstawie Ustawy z dnia 16 kwietnia 2004 roku O ochronie przyrody [Dz. U. nr 92, poz. 880 z późn. zm.]. Rozwój działalności rolniczej na tym terenie powiązany był z istniejącym niegdyś obszarem wypoczynku dla pracowników Zakładów Chemicznych „ZACHEM”. Sąsiedztwo Bydgoskich Zakładów Chemicznych „Zachem”, zgodnie z Rozporządzeniem Rady Ministrów z dnia 9 listopada 2010r. w sprawie przedsięwzięć mogących znacząco oddziaływać na środowisko [Dz. U. 2016 poz. 71], kwalifikuje badany obszar, do przedsięwzięć mogących zawsze znacząco wpływać na środowisko. Zgodnie

z zaproponowanym podziałem przez Kabatę-Pendias [2011], wyżej wymienione zakłady zaliczane są do gałęzi przemysłu, który w sposób pośredni lub bezpośredni przyczynia się do zanieczyszczenia gleby metalami ciężkim.

Do badań wyznaczono teren rolniczy ze znaczącym udziałem roślinności naturalnej, na którym wyznaczono 17 punktów badawczych. Pobrano próbki glebowe o naruszonej strukturze z poziomów powierzchniowych (0-25cm) zgodnie z art. 3 ustawy z dnia 27.04.2001 Prawo Ochrony Środowiska – Dz. U. 2018 poz. 799. Poza tym wykonane zostały 2 odkrywki glebowe. Materiał do badań pobrano w lipcu 2019 roku podczas czterodniowych prac w terenie. Miejsca poboru wyznaczone zostały na podstawie wcześniejsze analizy map glebowo rolniczych, po wcześniejszych konsultacjach z pracownikami Pracowni Gleboznawstwa i Biochemii. Dokładna lokalizacja poboru próbek wyznaczona została zgodnie z system GPS. Po wykonanych pracach terenowych próbki pozostawione zostały w Pracowni na okres dwóch tygodni do samoistnego wysuszenia. Następnie przygotowane zostały do dalszych analiz po przesianiu przez sito o średnicy oczek 2mm i zapakowanie oraz przechowywanie w szczelnie zamkniętych plastikowych pojemnikach. Pobrany materiał roślinny zakwalifikowano jako mniszek pospolity (*Taraxacum officinale*), po zebraniu został wysuszony, następnie został zmielony w całości liście, korzenie kwiaty, w młynku laboratoryjnym i był przechowywany w szczelnie zamkniętych plastikowych pojemnikach. Do badań wykorzystano próbki zbiorcze, w których skład wchodziły liście, korzenie i kwiaty.

Uzyskane wyniki zostały poddane analizom statystycznym. Obliczenia wykonano przy użyciu programu Statistica 13.1. Wykonane zostały statystyki opisowe: średnia arytmetyczna, wartość minimalna oraz maksymalna, kurtoza, odchylenie standardowe oraz współczynnik zmienności Pearsona. Obliczone współczynniki korelacji Pearsona na poziomie istotności 0,05; 0,01; 0,001, zostały użyte do określenia relacji między analizowanymi metalami ciężkim

a właściwościami fizykochemicznymi badanych próbek gleby. Wykonana została jednoczynnikowa analiza wariancji ANOVA z testowaniem na poziomie istotności 0,001 gdzie czynnikiem było miejsce poboru próbek. Wykonana została także analiza wariancji średnich kwadratów analizowanych zanieczyszczeń w próbkach glebowych oraz roślinnych.

Badane gleby wg Systematyki Gleb Polski [2019] zaliczono do:

- Rząd- GLEBY SŁABO UKSZTAŁTOWANE (S)
- Typ- MADY WŁAŚCIOWE (SF)
- Podtyp- MADY WŁAŚCIOWE PRÓCHNICZNE (SFh)

Badane gleby zaklasyfikowane do podtypu mad właściwych próchnicznych można określić jako gleby młode. Zlokalizowane są na terenie okresowo zalewowym. Lokalizacja badanych gleb (terasy zalewowe) oraz warstwowana budowa i nieregularne wzbogacenie w próchnice potwierdzają ich przynależność systematyczną. [PTG 2019].

Profil numer I zlokalizowany był wzdłuż drogi dzielącej dwa pola uprawne, 700m od wału przeciwpowodziowego. Znajdował się w tej samej linii co powierzchniowe próbki glebowe pobrane do badań. W profilu wyodrębniono 5 poziomów genetycznych o następującej sekwencji: Ap-Ah-2A2-2AC-2C [PTG 2019]. Profil glebowy numer II był zlokalizowany wzdłuż drogi dzielącej dwa pola uprawne, 750m od wału przeciwpowodziowego. Znajdował się w tej samej linii, co próbki glebowe pobrane do badań. W profilu wyodrębniono 5 poziomów genetycznych o następujących sekwencji: Ap-A2-A3-A4-C [PTG 2019].

W próbkach pobranych z profili glebowych zawartość frakcji piaskowej mieściła się w zakresie od 15,13% do 55,64%, pyłowej od 40,78% do 77,92% oraz frakcji iłowej od 3,58% do 10,53%. Przeprowadzona analiza pozwoliła na wyodrębnienie dwóch podgrup granulometrycznych: pyłu gliniastego i gliny

piaszczystej zgodnie z wytycznymi PTG (2019). W profilu numer 1 oznaczone zostały obie wyżej wymienione podgrupy natomiast profil numer 2 jest profilem o jednorodnym uziarnieniu. Średnia zawartość frakcji piaskowej w badanych próbkach wynosiła 32,25%, frakcji pyłowej 61,50% a frakcji ilowej 6,25%.

Wartość pH_{H_2O} ($H_2O_{dest.}$) w badanych próbkach z profili glebowych mieściła się w przedziale od 7,32 do 7,79. Najniższa i najwyższa wartość pH_{H_2O} została oznaczona w próbce pobranej z profilu glebowego numer 2. Wartość pH_{KCl} (1M KCl) w analizowanych próbkach pochodzących z profili glebowych mieściła się w zakresie od 7,47 do 7,93. Najniższa i najwyższa wartość pH_{KCl} została oznaczona w próbce pobranej z profilu glebowego numer 2. Próbki pobrane z profili glebowych w przypadku wartości pH_{KCl} oraz wartości pH_{H_2O} cechowały się bardzo podobnymi wartościami odczynu wrażonymi jednostką pH.

Przewodność elektrolityczna w próbkach pochodzących z profili glebowych kształtowała się w przedziale od 517,14 do 616,54 $\mu S \cdot cm^{-1}$, Wartości tej cechy są zbliżone w próbach pobranych z profili glebowych.

W badanych próbkach pochodzących z profili glebowych zawartość węglanu wapnia mieściła się przedziale 0,35% do 0,51%. Zarówno wartość najwyższa jak i najniższa zostały oznaczone w próbkach z profilu numer 2.

Procentowa zawartość węgla organicznego w badanych profilach glebowych mieściła się w przedziale od 0,29% do 4,36%. Najwyższa jego zawartość została oznaczona w próbkach pochodzących z profilu numer 1, a najniższa z próbek glebowych pochodzących z profilu numer 2.

Zawartość próchnicy w badanych profilach glebowych kształtowała się w zakresie od 0,51 % do 7,51%. Najwyższa jej wartość została oznaczona w próbkach pochodzących z profilu numer 1 a najniższa z próbek glebowych pochodzących z profilu numer 2.

Zawartość azotu ogólnego w badanych próbkach profili mieściła się w przedziale od 0,13 % do 0,17 % i przyjmowała wartości zbliżone. Najwyższa jego wartość została oznaczona w próbce pochodzącej z profilu numer 1 a najniższa w próbach obu profili.

Zawartość kationów wymiennych w badanych próbkach profili glebowych ma następujący układ $\text{Ca}^{+2} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{+2} > \text{K}^+$. Najwyższa zawartość kationów wapnia, sodu, magnezu oraz potasu została oznaczona w próbce z profilu 1. Najniższa zawartość wyżej wymienionych kationów także została oznaczona w próbkach pobranych z profilu numer 1. Suma zasadowych kationów wymiennych (S) w badanych profilach mieściła się w zakresie od 1,17 $\text{cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$ do 21,76 $\text{cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$. Najwyższa jak i najniższa ich wartość została oznaczona w próbkach z profilu glebowego numer 1.

Wartości kwasowości hydrolytycznej (Hh) w badanym materiale kształtowały się w przedziale od 0,25 $\text{cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$ do 0,99 $\text{cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$, najniższa wartość została oznaczona w profilu glebowym numer 1, najwyższa w profilu numer 2.

Stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami w badanych profilach mieścił się w zakresie od 78,54% do 97,22% i w przypadku pozostałych oznaczanych paramentów został oznaczony w próbkach w profilu numer 1.

Zawartość metali ciężkich w próbkach, pochodzących z profili glebowych miała następującą kolejność: $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Hg}$. Najniższa zawartości została oznaczona dla rtęci w profilu glebowym numer 1, a najwyższa dla żelaza także w profilu glebowym numer 1. W badanych próbkach oznaczono także stężenie chromu i kadmu, uzyskane wyniki były poniżej progu wykrywalności aparatu. Średnia zawartość żelaza w badanych próbkach z profili glebowych wynosiła 26,12 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Najniższa wartość wynosiła 13,50 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, najwyższa 35,94 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ i obie zostały oznaczone w profilu glebowym numer 1. Średnia zawartość ołowiu to 1,15 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, najwyższa wartość to 2,07 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

oznaczona w profilu numer 1, najniższa wartość $0,42 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ została oznaczona w profilu glebowym numer 2. Średnia zawartość miedzi to $8,59 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, jej najniższa wartość $5,39 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ została oznaczona w profilu 2, najwyższa wartość została oznaczona w profilu numer 1 i wynosiła $18,07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Średnia zawartość niklu w badanym materiale wynosiła $4,66 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, jej najwyższa wartość została oznaczona w profilu numer 1 i wyniosła $5,09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ natomiast najniższa w profilu glebowym numer 2 i przyjęła wartość $3,48 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Średnia zawartość cynku przyjęła wartość $7,04 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, najwyższe jego stężenie oznaczono w profilu numer 1 i wynosiło $18,64 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, najniższe zaś w profilu numer 2 i wynosiło $1,04 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Średnie stężenie manganu w badanych próbkach wynosiło $1,03 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ jego najwyższa wartość to $1,36 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, wartość najniższa wynosiła $0,65 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ i obie zostały oznaczone w profilu numer 1. Średnia zawartość rtęci w badanych profilach glebowych wynosiła $0,24 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, najwyższa jej wartość została oznaczona w profilu numer 2 i wynosiła $0,94 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, najniższa natomiast w profilu numer 1 i przyjęła wartość $0,04 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Średni całkowity udział form przyswajanych w całkowitych zawartościach metalu pochodzących z profili glebowych wynosił: 0,001 % (Fe), 0,13% (Pb), 1,97% (Cu), 0,20% (Ni) oraz 4,82 % (Zn).

Najniższy stosunek C:N w badanych próbkach został oznaczony w próbce pochodzącej z profilu glebowego numer 2 poziomu C. Najwyższy przyjął wartość 31:1 i został oznaczony w profilu glebowym numer 1 w poziomie 2A2.

W powierzchniowych próbkach glebowych zawartość frakcji piaskowej mieściła się w zakresie od 10,16% do 69,33%, pyłowej od 28,27% do 82,42% i łąkowej od 2,40% do 8,19%. Analiza ta pozwoliła na wyodrębnienie trzech podgrup granulometrycznych: gliny piaszczystej, pyłu zwykłego oraz pyłu gliniastego zgodnie z wytycznymi PTG [2019]. Głina piaszczysta została

oznaczona w próbce numer 8, co stanowiło 5,88% wszystkich próbek, pył zwykły oznaczony był w próbce 14 oraz 17, stanowiło to 11,76% wszystkich próbek, natomiast pył gliniasty oznaczony został w próbkach od 1 do 7, od 9 do 13 oraz w próbach 15 i 16, co stanowiło 82,36% wszystkich próbek. Średnia zawartość frakcji piaskowej w badanych próbkach wynosiła 22,14%, frakcji pyłowej 71,05% a frakcji ilowej 6,81%.

Wartość pH_{H_2O} ($H_2O_{dest.}$) oznaczona w badanych próbkach glebowych wahała się od 7,35 do 7,70. Najniższa wartość pH_{H_2O} została oznaczona w próbce numer 15, najwyższa w próbce glebowej numer 4. Wartość pH_{KCl} (1M KCl) w badanych próbkach glebowych przyjmowała wartości w jednostkach pH od 3,93 do 7,41. Najniższa wartość pH_{KCl} została oznaczona w próbce numer 1, natomiast najwyższa w próbce glebowej numer 14. Wartości pH_{H_2O} badane w próbkach glebowych były zbliżane a wartość pH_{KCl} była zróżnicowana.

W badanych próbkach glebowych wartość przewodności elektronicznej mieściła się w przedziale od 410,95 do 700,14 $\mu S \cdot cm^{-1}$. Najwyższa została oznaczona w próbce numer 1 a najniższa w próbce numer 11.

W badanych próbkach procentowa zawartość węglanu wapnia mieściła się w przedziale 0,18% do 0,66%. Najwyższa oznaczona została w próbce numer 1 a najniższa w próbce numer 10.

Procentowa zawartość węgla organicznego w badanych próbkach glebowych mieściła się w przedziale od 0,97% do 2,96%. Najwyższa jego wartość została oznaczona w próbce numer 10, a najniższa w próbce numer 6.

Zawartość próchnicy w badanych próbkach glebowych kształtowała się w zakresie od 1,67 $mg \cdot kg^{-1}$ do 5,10 $mg \cdot kg^{-1}$. Najwyższa jej wartość została oznaczona w próbce numer 10 a najniższa w próbce numer 6.

Zawartość azotu ogółem w badanych próbkach mieściła się w przedziale od 0,13% do 0,26% i przyjmowała wartości zbliżone. Najwyższa jego wartość została oznaczona w próbce numer 5, a najniższa w próbce numer 1.

Zawartość kationów wymiennych w badanych próbkach z profili glebowych ma następujący układ $\text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. Najwyższa wartość kationów wapnia została oznaczona w próbce numer 7, sodu w próbce numer 3, magnezu w próbce numer 1 oraz potasu w próbce numer 6. Najniższa wartość wyżej wymienionych kationów została oznaczona w próbce numer 11.

Suma zasadowych kationów wymiennych (S) w badanych próbkach glebowych mieściła się w zakresie od $1,53 \text{ cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$ do $34,96 \text{ cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$. Najniższa wartość została oznaczona w próbce numer 11 a najwyższa w próbce numer 7. Średnia zawartość kationów zasadowych przyjęła wartość $21,41 \text{ cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$.

Wartości kwasowości hydrolitycznej (Hh) w badanym materiale kształtowały się w przedziale od $0,50 \text{ cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$ do $0,99 \text{ cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$, najwyższa została oznaczona w próbce numer 4, 5 i 13 a najniższa została oznaczona w próbce numer 11. Średnia wartość kwasowości w badanych próbkach wynosiła $0,82 \text{ cmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$.

Stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami w badanych próbkach mieścił się w zakresie od 75,48 % do 98,25 % najwyższy zostały oznaczone w próbce numer 7 a najniższa została oznaczona w próbce numer 11. Średni stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego w badanych próbkach wynosiła 93,06 %.

Zawartość metali ciężkich z badanych próbek glebowych miała następującą kolejność: $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Hg}$. Stwierdzono najniższą zawartość rtęci w próbce numer 3, a najwyższą dla żelaza w próbce numer 7. Średnia zawartość żelaza w badanych próbkach glebowych wynosiła

26,59 g·kg⁻¹. Najniższa wartość wynosiła 5,90 g·kg⁻¹ w próbce 8, najwyższa wynosiła 47,32 g·kg⁻¹ w próbce 7. Średnia zawartość ołowiu to 1,07 mg·kg⁻¹, najwyższa wartość to 1,98 mg·kg⁻¹ oznaczona w próbce numer 8, najniższa wartość 0,12 mg·kg⁻¹ została oznaczona w próbce glebowej numer 3. Średnia zawartość miedzi to 10,99 mg·kg⁻¹, jej najniższa wartość 7,06 mg·kg⁻¹ została oznaczona w próbce numer 10, najwyższa wartość została oznaczona w próbce numer 2 i wynosiła 26,08 mg·kg⁻¹. Średnia zawartość niklu w badanym materiale wynosiła 9,28 mg·kg⁻¹, jego najwyższa wartość została oznaczona w próbce numer 7 i wyniosła 12,71 mg·kg⁻¹ natomiast najniższa w próbce numer 15 i przyjęła wartość 6,17 mg·kg⁻¹. Średnia zawartość cynku przyjęła wartość 51,20 mg·kg⁻¹, najwyższe jego stężenie oznaczono w próbce numer 8 i wyniosło 125,22 mg·kg⁻¹, najniższe zaś w próbce numer 15 i wyniosło 20,41 mg·kg⁻¹. Średnie stężenie manganu w badanych próbkach wyniosło 1,17 g·kg⁻¹ jego najwyższa wartość to 2,52 g·kg⁻¹ w próbce numer 7, wartość najniższa wynosiła 0,66 g·kg⁻¹ w próbce numer 1. Średnia zawartość rtęci w badanych próbkach glebowych wynosiła 0,20 mg·kg⁻¹, najwyższa jej wartość została oznaczona w próbce numer 8 i wynosiła 0,56, najniższa natomiast w próbce numer 3 i przyjęła wartość 0,11 mg·kg⁻¹.

Najniższa zawartość bioprzyswajalnych form metali ciężkich została oznaczona dla niklu i wynosiła 0,01 mg·kg⁻¹. Wartość ta została oznaczona w próbkach numer 9, 10 i 12. Najwyższa wartość została oznaczona dla cynku i wynosiła 1,61 mg·kg⁻¹. Została oznaczona w próbce numer 8. Średni całkowity udział form przyswajanych w całkowitych zawartościach metalu pochodzących z próbek glebowych wynosił: 0,001 % (Fe), 14,52% (Pb), 2,48% (Cu), 0,32% (Ni) oraz 1,96 % (Zn).

Najniższy stosunek C:N w badanych próbkach został oznaczony w próbce numer 10. Najwyższy przyjął wartość 19:1 i został oznaczony w próbkach numer 11 i 15.

Zawartość metali w materiale roślinnym miała następującą kolejność: Fe> Mn>Zn>Cu>Ni>Pb>Hg. Najniższa zawartości została oznaczona dla ołowiu w próbce numer r 6 a najwyższa dla żelaza w próbce numer r11. Średnia zawartość żelaza w badanym materiale roślinnym wynosiła 23,50 g·kg⁻¹. Najniższa wartość wynosiła 12,74 g·kg⁻¹ w próbce r 2, najwyższa wynosiła 34,97 g·kg⁻¹ w próbce numer r 11. Średnia zawartość ołowiu to 0,37 mg·kg⁻¹, najwyższa wartość to 1,02 mg·kg⁻¹ oznaczona w próbce numer r7, najniższa wartość 0,00 mg·kg⁻¹ została oznaczona w próbce numer r 6. Średnia zawartość miedzi to 12,99 mg·kg⁻¹, jej najniższa wartość 0,24 mg·kg⁻¹ została oznaczona w próbce numer r 6, najwyższa wartość została oznaczona w próbce numer r 17 i wynosiła 28,61 mg·kg⁻¹. Średnia zawartość niklu w badanym materiale wynosiła 6,67 mg·kg⁻¹, jego najwyższa wartość została oznaczona w próbce numer r 11 i wyniosła 8,62 mg·kg⁻¹ natomiast najniższa w próbce numer 1 i przyjęła wartość 0,22 mg·kg⁻¹. Średnia zawartość cynku przyjęła wartość 83,61 mg·kg⁻¹, najwyższe jego stężenie oznaczono w próbce numer r 7 i wynosiło 151,67 mg·kg⁻¹, najniższe zaś w próbce numer r 6 i wynosiło 0,03 mg·kg⁻¹. Średnie stężenie manganu w badanych próbkach wynosiło 0,87 g·kg⁻¹, jego najwyższa wartość to 1,24 g·kg⁻¹ w próbce numer r 11, wartość najniższa wynosiła 0,45 g·kg⁻¹ w próbce numer r2. Średnia zawartość rtęci w badanych próbkach roślinnych wynosiła 0,09 mg·kg⁻¹, najwyższa jej wartość została oznaczona w próbce numer r 6 i wynosiła 0,13 mg·kg⁻¹, najniższa natomiast w próbce numer r 11 i przyjęła wartość 0,07 mg·kg⁻¹.

Najniższa zawartość bioprzyswajalnych form metali ciężkich została oznaczona dla niklu i wynosiła 0,02 mg·kg⁻¹. Wartość ta została oznaczona w próbkach numer r 6, r 7 i r 2. Najwyższa wartość została oznaczona dla żelaza i wynosiła 1,06 mg·kg⁻¹. Została oznaczona w próbce numer r 17. Średni całkowity udział form przyswajanych w całkowitych zawartościach metalu pochodzących z materiału roślinnego wynosił: 0,002 % (Fe), 37,18% (Pb), 1,60% (Cu), 0,40% (Ni) oraz 0,77 % (Zn).

W celu sprawdzenia postawionych hipotez przeprowadzono analizy statystyczne przy użyciu programu Statistica 13. Analizę rozpoczęto od zbadania rozkładów zmiennych ilościowych. W tym celu wyliczono podstawowe statystyki opisowe oraz wykonano testy zgodności rozkładów z krzywą Gaussa. Otrzymane wyniki pozwalają stwierdzić, że rozkłady mierzonych zmiennych nie odbiegają istotnie statystycznie od rozkładu normalnego.

Współczynniki korelacji Personna (CV) wykorzystane zostały do określenia związku pomiędzy zawartością badanych pierwiastków, a wybranymi właściwościami fizykochemicznymi badanych próbek. Wykonana analiza wykazała istotny statystycznie wpływ zawartości pierwiastków na większość wybranych właściwości badanych gleb. Nieistotny statystycznie wpływ został opisany w frakcji ilowej oraz pyłowej badanych próbek. W większości cech wartości poszczególnych metali ciężkich przyjmowały dodatnie wartości, co świadczy o tym, że dana właściwość gleby sprzyjała kumulacji danego pierwiastka w glebie.

Analiza korelacji wykazała, że istotny statystycznie wpływ na zawartości pierwiastków metalicznych miała frakcja piaskowa, zawartość węgla organicznego oraz próchnicy. W pozostałych właściwościach fizycznych oraz chemicznych istotny statystycznie wpływ został określony dla pojedynczych pierwiastkach. Także, na zawartość żelaza istotnie statystycznie wpływ miała frakcja pyłowa oraz ilowa. Na zawartość miedzi istotnie statystycznie wpływała wartości pH_{H_2O} , zawartość $CaCO_3$, azotu ogółem oraz kationów wymiennych Ca^+ i Mg^+ . Zawartość bioprzywajalnego żelaza zależała istotnie statystycznie od wartości pH_{H_2O} oraz kationów Na^+ , Ca^+ i Mg^+ . Na zawartość bioprzywajalnej miedzi istotnie statystycznie wpływała zawartość $CaCO_3$ oraz azotu ogółem.

Jednoczynnikowa analiza wariancji dla zawartości pierwiastków w badanych próbkach glebowych wykazała, że zawartości wszystkich analizowanych metali są wysoko istotne statystycznie ($p < 0,001$).

Obliczony współczynnik zanieczyszczenia (CF) zgodnie z klasyfikacją Håkanson [1980] wskazuje na niski współczynnik zanieczyszczenia badanych próbek ołowiem oraz rtęcią. Umiarkowany stopień zanieczyszczenia według tego wskaźnika został oznaczony dla żelaza, miedzi niklu oraz manganu. Bardzo wysoki współczynnik zanieczyszczenia został wskazany dla cynku.

Indeks geoakumulacji (Igeo), określa stopień zanieczyszczenia pierwiastkami metalicznymi gleb. Porównuje on zawartość danego metalu w próbce z jego naturalną zawartością w skale macierzystej (tło geochemiczne). Uzyskane wyniki indeksu geoakumulacji (Igeo) w badanych próbkach glebowych zgodnie z kryteriami Müllera [1969], klasyfikują badany obszar jako niezanieczyszczony ołowiem i rtęcią, umiarkowanie zanieczyszczony miedzią oraz niklem, umiarkowanie do znacznie zanieczyszczony cynkiem oraz silnie zanieczyszczony żelazem oraz manganem.

Wskaźnik wzbogacenia (EF), ocenia rozmieszczenie metali w poziomach genetycznych profili glebowych. Obliczona wartość wskaźnika wzbogacenia (EF) w badanych próbkach glebowych, zgodnie z klasyfikacją opracowaną przez Zhang i Liu [2002] wskazuje, że badane próbki zawierają metale ciężkie pochodzące z naturalnych procesów. Metale te nie zostały wprowadzone do gleby dzięki działalności antropogenicznej. Najwyższa wartość wskaźnika została oznaczona dla rtęci, a najniższa w przypadku cynku.

Podsumowując, badane próbki glebowe charakteryzowały się uziarnieniem gliny piaszczystej, pyłu zwykłego oraz pyłu gliniastego zgodnie z wytycznymi PTG (2019). Wartość pH_{H_2O} ($H_2O_{dest.}$) oznaczona w badanych próbkach glebowych wahała się od 7,35 do 7,70. Wartość pH_{KCl} (1M KCl) przyjmowała wartości w jednostkach pH od 3,93 do 7,41. Procentowa zawartość

węglanu wapnia mieściła się w przedziale 0,18% do 0,66%. Procentowa zawartość węgla organicznego w badanych próbkach glebowych mieściła się w przedziale od 0,97% do 2,96%. Wyniki z przeprowadzonych analiz wykazały, że badane gleby nie są zanieczyszczone metalami ciężkimi. Obliczony współczynnik zanieczyszczenia (CF) wskazuje na niski współczynnik zanieczyszczenia badanych próbek ołowiem oraz rtęcią. Umiarkowany stopień zanieczyszczenia według tego wskaźnika został oznaczony dla żelaza, miedzi niklu oraz manganu. Bardzo wysoki współczynnik zanieczyszczenia został wskazany dla cynku. Uzyskane wyniki indeksu geoakumulacji (Igeo) w badanych próbkach glebowych klasyfikują je jako niezanieczyszczone ołowiem i rtęcią, umiarkowanie zanieczyszczone miedzią oraz niklem, umiarkowanie do znacznie zanieczyszczone cynkiem oraz silnie zanieczyszczone żelazem oraz manganem. Obliczona wartość wskaźnika wzbogacenia (EF) w badanych próbkach glebowych wskazuje, że badane próbki zawierają metale ciężkie pochodzące z naturalnych procesów. Metale te nie zostały wprowadzone do gleby dzięki działalności antropogenicznej. Najwyższa wartość wskaźnika została oznaczona dla rtęci, a najniższa dla cynku.

Postawiona hipoteza o wpływie Zakładów Chemicznych „ZACHEM” w Bydgoszczy na wzrost zawartości makro- i mikropierwiastków w glebie i roślinie terenów Łęgnowa Wieś, wskazuje że gleby te nie są zanieczyszczone metalami ciężkimi, co jednak ze względu na specyfikę rolno- ogrodniczego użytkowania badanego obszaru oraz bliskości i specyfiki produkcji pobliskich zakładów wymaga stałego monitorowania terenu.